Skript zur Vorlesung

Thermodynamik und Statistische Physik

Dieses Skript ist aus einer Vorlesung von Prof. H. Brand im SS 96 an der Universität Bayreuth entstanden. Es handelt sich hierbei jedoch *nicht* um eine 1:1-Vorlesungsmitschrift. Einige Abschnitte sind umgestellt, andere dazu gekommen, wieder andere in diesem Skript nicht enthalten. Die von der Vorlesung abweichenden Punkte sind mit □ markiert. Folgende in der Vorlesung behandelte Themen sind nicht enthalten: *Kurze Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie, Thermodynamik offener Systeme, Landau-Theorie des Phasenübergangs zweiter Ordnung, Einführung in die lineare irreversible Thermodynamik, Fluktuations-Dissipationstheorem, Theorie der linearen Antwort*

Fehlerberichtigungen und Kommentare bitte per email an Florian.Marquardt@stud.uni-bayreuth.de

Unter *http://saftsack.fs.uni-bayreuth.de/thermo/skript.html* findet man eine WWW-Version dieses Skripts, welche ein paar zusätzliche Abschnitte sowie Links innerhalb des Skripts und auf andere Seiten enthält.

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen der Thermodynamik **3**

1.1 Einige Begriffe . . . 3
1.2 Die Hauptsätze der Thermodynamik . . . 3
1.3 Temperatur, Druck, chemisches Potential . . . 4
1.4 Spezifische Größen, Gibbs-Duhem-Relation . . . 7
1.5 Satz von Euler über homogene Funktionen . . . 8
1.6 Die thermodynamischen Potentiale . . . 8
1.6.1 Die Legendre-Transformation . . . 8
1.6.2 Die freie Energie F . . . 9
1.6.3 Enthalpie H . . . 9
1.6.4 Freie Enthalpie G . . . 9
1.6.5 Thermodynamisches Potential im großkanonischen Ensemble . . . 10
1.6.6 Ein Beispiel zur Umrechnung thermodynamischer Potentiale . . . 10
1.6.7 Überblick über die thermodynamischen Potentiale . . . 10
1.7 Die Maxwell-Relationen . . . 11
1.8 "Statische Suszeptibilitäten" . . . 12
1.9 Die Jacobi-Determinante . . . 13
1.10 Beziehung zwischen den Wärmekapazitäten . . . 13
1.11 Das ideale Gas . . . 14
1.12 Der Joule-Thomson-Prozeß . . . 17
1.13 Gleichgewichtsbedingungen . . . 20
1.14 Stabilitätsbedingungen . . . 22
1.15 Kreisprozesse . . . 25

2 Phasengleichgewichte und Lösungen **28**

2.1 Phasengleichgewichte . . . 28
2.2 Die Clausius-Clapeyron-Gleichung . . . 29
2.3 Systeme mit mehreren Komponenten . . . 31
2.4 Systeme mit mehreren Komponenten und Phasen . . . 32
2.5 Verdünnte Lösungen . . . 32
2.6 Die Van-der-Waals Zustandsgleichung . . . 36
2.6.1 PV-Diagramm zur Van-der-Waals Zustandsgleichung . . . 37
2.6.2 Die Maxwell-Konstruktion . . . 38
2.6.3 Verhalten der freien Energie beim Phasenübergang . . . 39

3 Thermodynamik im Magnetfeld, Teil 1 **40**

3.1 Magnetische Energie . . . 40
3.2 Beispiele zur Thermodynamik im Magnetfeld . . . 44
3.2.1 Adiabatische Entmagnetisierung . . . 45
3.2.2 Supraleitung . . . 47

4 Grundlagen der Statistischen Physik **50**
4.1 Erinnerung an die Quantenmechanik . . . 50
4.2 Gemischte Zustände . . . 51
4.2.1 Statistisches Ensemble (quantenmechanisch) . . . 51
4.2.2 Zeitentwicklung der Dichtematrix . . . 52
4.2.3 Ein Teilsystem eines größeren quantenmechanischen Systems . . . 53
4.2.4 Statistisches Ensemble (klassisch) . . . 55
4.3 Schwankungen makroskopischer Größen . . . 57
4.4 Das Mikrokanonische Ensemble . . . 59
4.5 Statistische Definition der Entropie . . . 59
4.6 Das Gibbssche (kanonische) Ensemble . . . 62
4.7 Ein Beispiel zur Gibbsschen Verteilung: Zweiniveausystem . . . 64
4.8 Das großkanonische Ensemble . . . 65
4.9 Quantenmechanische / klassische Erwartungswerte . . . 67

5 Klassische statistische Mechanik **69**
5.1 Klassische Zustandssumme von N Teilchen . . . 69
5.2 Gleichverteilungssatz . . . 70
5.3 Klassische statistische Mechanik des idealen Gases . . . 71
5.4 Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung . . . 73
5.5 Reale Gase (klassisch): Virialentwicklung . . . 75

6 Quantenstatistik **79**
6.1 Fermionen und Bosonen . . . 79
6.2 Ideales Fermi-/Bose-Gas . . . 80
6.3 Zustandsdichte eines freien Teilchens . . . 85
6.4 Fermi-Gas am absoluten Temperaturnullpunkt . . . 86
6.5 Das ideale Fermi-Gas freier Elektronen . . . 87
6.6 Sommerfeld-Entwicklung . . . 89
6.7 Bose-Einstein-Kondensation . . . 91
6.8 Gitterschwingungen . . . 95
6.8.1 Einführung . . . 95
6.8.2 Harmonischer Oszillator . . . 96
6.8.3 Die Zustandsdichte der Gitterschwingungen . . . 98
6.8.4 Das Debye-Modell . . . 99
6.9 Statistische Mechanik des Strahlungsfeldes . . . 101
6.9.1 Das Plancksche Strahlungsgesetz . . . 101
6.9.2 Winkelabhängigkeit der Wärmestrahlung . . . 104

7 Thermodynamik im Magnetfeld, Teil 2 **105**
7.1 Freie Spins im Magnetfeld . . . 105
7.2 Molekularfeldtheorie des Ferromagnetismus . . . 110

1 Grundlagen der Thermodynamik

1.1 Einige Begriffe

Die Thermodynamik und die Statistische Physik betrachten makroskopische Systeme mit sehr vielen (mikroskopischen) Freiheitsgraden.

Zur Bezeichnungsweise:

- **Abgeschlossene Systeme**: Keine Wechselwirkung mit der Umgebung (weder Materie- noch Energieaustausch)
- **thermisch isolierte Systeme**: Kein Materieaustausch oder Wärmeübertrag, aber Arbeitsleistung möglich
- **Offene Systeme**: Materie- und Energieaustausch mit der Umgebung

In der Thermodynamik werden zur Beschreibung eines Systems makroskopische Größen verwendet, die als Mittelwerte von mikroskopisch definierten Größen aufzufassen sind oder - wie die Entropie - nur für makroskopische Systeme definiert werden können. Beispiele thermodynamischer Größen: Druck p, Volumen V, Energie E, Temperatur T, Entropie S, Stoffmenge N, chemisches Potential μ, Magnetisierung, spezifische Wärme, ...

- **Extensive Größen** sind proportional zur Teilchenzahl: V, E, S, ...
- **Intensive Größen** sind nicht proportional zur Teilchenzahl: T, p, ρ, ...

Einige Größen lassen sich direkt aus mechanischen/mikroskopisch definierten Größen ableiten (E, V, N, ...), andere sind nur für makroskopische Systeme definiert (S, T, p, ...).

Ein abgeschlossenes System befindet sich im **thermodynamischen Gleichgewicht**, wenn sich die thermodynamischen Größen zeitlich nicht ändern.

Mikroskopisch finden auch im thermodynamischen GGW Veränderungen statt.

"Nullter Hauptsatz": Wenn System A sich im thermodynamischen GGW mit B befindet, und B im GGW mit C ist, so sind auch A und C miteinander im GGW.

1.2 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Der **Erste Hauptsatz** ist der Energieerhaltungssatz:

In einem abgeschlossenen System (kein Energieaustausch mit der Umgebung) bleibt die innere Energie E erhalten:

$$E = const$$

Wenn an dem System von außen mechanische Arbeit ΔA verrichtet und Wärme ΔQ zugeführt wird, so gilt:

$$dE = \Delta A + \Delta Q$$

"dE" ist hierbei die Änderung der thermodynamischen Zustandsgröße E, während ΔA, ΔQ die (kleinen) Beträge an zugeführter mechanischer Arbeit bzw. Wärmeenergie sind. Arbeit und Wärme sind keine Zustandsgrößen.

Unter zugeführter mechanischer Arbeit versteht man dabei die Energieerhöhung des Systems aufgrund der Änderung von (makroskopischen) mechanischen Freiheitsgraden. Nach dem "Adiabatensatz" produziert eine sehr langsame, "quasistatische" Änderung dieser Freiheitsgrade (bezeichnet mit x_i) keine Wärme. Es gilt dann für die Energieänderung des Systems:

$$dE = \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i \equiv -\sum_i K_i dx_i$$

Das letzte Gleichheitszeichen definiert die "generalisierten Kräfte" K_i. Die generalisierte Kraft bezüglich des "Freiheitsgrades" Volumen V ist der Druck p. In dieser Schreibweise lautet der Erste Hauptsatz folgendermaßen:

$$dE = \Delta Q - \sum_i K_i dx_i$$

Diese Form gilt jedoch nur für quasistatische Änderungen, die so langsam ablaufen, daß das System zu jedem Zeitpunkt als im thermodynamischen GGW befindlich angesehen werden kann.

Der **Zweite Hauptsatz** stellt eine weitere Einschränkung der in der Natur möglichen Prozesse dar. Bei diesen muß nicht nur die Energie erhalten bleiben, sondern es gilt zusätzlich:

Es gibt eine extensive Zustandsgröße S=S(E,V,N,...), genannt **"Entropie"**, die bei allen in einem abgeschlossenen System ablaufenden Prozessen nicht abnehmen kann.

Dazu äquivalente Formulierungen sind:

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die keine andere Veränderung in der Welt hervorruft, als Wärme von einem kalten zu einem warmen Körper zu überführen. (Clausius)

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nur Wärme in Arbeit umwandelt. (Kelvin)

Eine solche Maschine würde man als "Perpetuum mobile 2. Art" bezeichnen. Der Zweite Hauptsatz verneint demnach die Existenz einer solchen Maschine.

Wenn in einem abgeschlossenen System ein Prozeß mit $dS > 0$ abläuft, so ist der umgekehrte Prozeß durch den Zweiten Hauptsatz verboten, der Prozeß ist also **irreversibel**. Wenn dagegen $dS = 0$ gilt, so ist auch der umgekehrte Prozeß prinzipiell möglich, es liegt ein **reversibler** Prozeß vor.

Eine Folge des **Zweiten Hauptsatzes** ist:

Im thermodynamischen GGW nimmt S ein Maximum an, unter Berücksichtigung der gegebenen Randbedingungen (z.B. Energieinhalt, Volumen des Systems).

Die Entropie ist eine nichtmechanische Größe, die nicht für mikroskopische Systeme definiert werden kann. Alle anderen nichtmechanischen Größen (T,p,μ, ...) sind aus S herleitbar.

Der **Dritte Hauptsatz** (Nernst'sches Theorem), besagt, daß die Entropie jeder Substanz gegen Null geht, wenn die Temperatur bei ansonsten festen Bedingungen gegen Null strebt. (Dies wird in der Statistischen Physik begründet: Am absoluten Nullpunkt ist das System im quantenmechanischen Grundzustand, d.h. die statistische Verteilung ist auf diesen einzigen Zustand konzentriert)

1.3 Temperatur, Druck, chemisches Potential

Die Temperatur

Betrachtet wird ein abgeschlossenes System aus zwei Teilsystemen, die miteinander im thermischen Kontakt stehen. Damit ist Wärmeaustausch möglich. Die Volumina und Teilchenzahlen (sowie evtl. weitere Parameter) seien jedoch fest.

Aus dem Ersten Hauptsatz folgt, daß hier für die Energieänderungen der Teilsysteme beim Wärmeaustausch gilt: $dE_1 = -dE_2$. Die Extensivität der Entropie bedeutet, daß die Entropie des Gesamtsystems gleich der Summe der Entropien der Teilsysteme ist:

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$$

Im Gleichgewicht muß für alle möglichen Prozesse gelten: $dS = 0$. Hier bedeutet das, daß beim Wärmeübertrag die Entropie des Gesamtsystems sich in erster Ordnung nicht ändert:

$$\begin{aligned} 0 &= dS = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 = \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 \end{aligned}$$

Im GGW muß demnach (als notwendige Bedingung!) gelten:

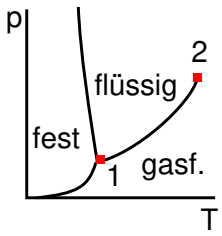
$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

Dies benutzt man zur Definition der **absoluten (thermodynamischen) Temperatur**:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \equiv \frac{1}{T}$$

Damit ergibt sich, daß im thermodynamischen GGW die Temperaturen von miteinander im Kontakt befindlichen Körpern einander gleich sind.

Eichung (Festlegung der Temperaturskala):



Die Temperatur des Tripelpunktes (1) von H_2O, in dem die feste, flüssige und gasförmige Phase gleichzeitig miteinander im GGW sind, wird auf

$$T \equiv 273,16K$$

festgelegt.

Wenn die Temperaturen verschieden sind, wird Wärme vom einen zum anderen Körper fließen. Die Richtung dieses Wärmestromes ist dadurch festgelegt, daß bei dem Prozeß die Entropie des Gesamtsystems zunehmen muß:

$$0 < dS = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 = (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) dE_1$$

Für $T_1 < T_2$ ist der Ausdruck in der Klammer positiv, so daß auch dE_1 positiv sein muß: Die Wärme fließt vom heißen Körper (höhere Temperatur T_2) zum kälteren (niedrigere Temperatur T_1).

Der Druck

Außer Wärmeaustausch soll nun auch eine Volumenveränderung der Teilsysteme möglich sein, wobei gilt:

$$dV_1 = -dV_2$$

Die Volumenzunahme des einen Systems ruft also eine gleich große Volumenabnahme des anderen Systems hervor (z.B. beweglicher Stempel, der die Gasvolumina trennt). Dann erhält man als

notwendige Bedingung für das thermodynamische GGW des Gesamtsystems:

$$\begin{aligned} 0 \quad = \quad dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right) dE_1 + \\ + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right) dV_1 \end{aligned}$$

Die erste Klammer ist genau dann Null, wenn $T_1 = T_2$ gilt: Das ist wieder die oben schon abgeleitete Gleichgewichtsbedingung für die Temperaturen. Mit der **Definition des Druckes**

$$p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}$$

wird die Bedingung an das Verschwinden des zweiten Klammerausdruckes zu

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \frac{p_2}{T_1} \Leftrightarrow p_1 = p_2$$

Der Druck in angrenzenden Körpern, deren Volumen auf die beschrieben Weise verändert werden kann, ist im thermodynamischen GGW gleich.

Das chemische Potential

Wenn nun auch Teilchenaustausch zugelassen ist (Veränderung von N_1, N_2 mit $dN_1 = -dN_2$), so ergibt sich aus $dS = 0$:

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2}$$

Mit der **Definition des chemischen Potentials**

$$\mu \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$$

ist das äquivalent zu

$$\mu_1 = \mu_2$$

Mit diesen drei Definitionen gilt:

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Daraus erhält man für das totale Differential der inneren Energie E(S,V,N):

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

Diese Relation kann jedoch nur angewendet werden, wenn das System während des betrachteten Prozesses tatsächlich ständig im thermodynamischen GGW bleibt ("quasistatische Prozeßführung"). Nur dann ist die Energie eine eindeutige Funktion von S,V,N. Nur dann kann man also auch schreiben

$$\Delta Q = TdS$$

Für irreversible Prozesse gilt dagegen, daß die Entropie des Systems stärker zunehmen kann, als es alleine durch die Wärmezufuhr gegeben wäre:

$$TdS > \Delta Q$$

Die Formulierung des Ersten Hauptsatzes in der Form $dE = \Delta A + \Delta Q$ ist dagegen allgemeingültig.

Mit dieser Beziehung für dE kann man Temperatur, Druck und chemisches Potential nun auch als Ableitungen der Energie E schreiben (in dieser Form werden sie meistens gebraucht):

$$\begin{aligned} T &\equiv \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \\ p &\equiv -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \\ \mu &\equiv \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,S} \end{aligned}$$

1.4 Spezifische Größen, Gibbs-Duhem-Relation

Wenn man extensive Größen durch die Teilchenzahl dividiert, kommt man zu den sogenannten spezifischen Größen. Diese werden i. allg. durch einen kleinen Buchstaben gekennzeichnet:

$$v = \frac{V}{N}, e = \frac{E}{N}, s = \frac{S}{N}$$

Bei der Berechnung des totalen Differentials einer spezifischen Größe muß man bedenken, daß auch die Teilchenzahl zu differenzieren ist.

Zum Beispiel erhält man aus der Extensivität der Entropie:

$$S(E,V,N) = Ns(\frac{E}{N}, \frac{V}{N})$$

Wenn man in dieser Beziehung auf beiden Seiten das totale Differential nimmt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN = \\ = \;& N\frac{\partial s}{\partial e}d(\frac{E}{N}) + N\frac{\partial s}{\partial v}d(\frac{V}{N}) + sdN \\ = \;& \frac{\partial s}{\partial e}dE + \frac{\partial s}{\partial v}dV + (s + N\frac{\partial s}{\partial e}\cdot(-\frac{E}{N^2}) + N\frac{\partial s}{\partial v}\cdot(\frac{-V}{N^2}))dN \end{aligned}$$

Koeffizientenvergleich beider Seiten führt auf

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial s}{\partial e} \\ \frac{p}{T} &= \frac{\partial s}{\partial v} \\ -\frac{\mu}{T} &= s - e\frac{\partial s}{\partial e} - v\frac{\partial s}{\partial v} \end{aligned}$$

Die letzte Gleichung wird als **"Gibbs-Duhem-Relation"** bezeichnet.

Die ersten beiden Gleichungen legen das Differential ds fest:

$$ds = \frac{1}{T}de + \frac{p}{T}dv$$

1.5 Satz von Euler über homogene Funktionen

Eine Funktion mehrerer Variablen mit der Eigenschaft

$$f(\lambda x_1, \ldots, \lambda x_n) = \lambda^m f(x_1, \ldots, x_n)$$

heißt **homogene Funktion** m-ten Grades (man kann also einen gemeinsamen Faktor aller Argumente vor die Funktion ziehen, wo er in der m-ten Potenz erscheint). Wenn man diese Gleichung nach λ ableitet und anschließend $\lambda = 1$ setzt, erhält man

$$\sum_{i=1}^{n} x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf$$

Dies ist der Satz von Euler über homogene Funktionen. In der Thermodynamik braucht man den Spezialfall einer homogenen Funktion ersten Grades. Z.B. gilt für die Entropie bei einem homogenen System (aus der Extensivität):

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$$

S ist also eine homogene Funktion ersten Grades. Der Satz von Euler besagt dann, daß

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} E + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} N &= S \\ \Rightarrow \frac{E}{T} + \frac{Vp}{T} - N\frac{\mu}{T} &= S \end{aligned}$$

Daher gilt auch

$$E(S, V, N) = TS - pV + \mu N$$

Die daraus ableitbaren Folgerungen für andere thermodynamische Potentiale findet man im "Überblick über die thermodynamischen Potentiale" (1.6.7).

Ein Beispiel einer Situation, wo S(E,V,N) nicht eine homogene Funktion darstellt, ist ein Flüssigkeitstropfen: Wenn man bei diesem Teilchenzahl, Energie und Volumen verdoppelt, so wird die Entropie nicht einfach verdoppelt. Es gibt nämlich noch einen von der Oberfläche abhängigen Anteil, der damit nicht proportional zum Volumen ist. Das System ist nicht mehr homogen, wenn Oberflächeneffekte wichtig werden.

1.6 Die thermodynamischen Potentiale

Für viele Rechnungen in der Thermodynamik erweist es sich als zweckmäßig, statt der inneren Energie E(S,V,N) andere **thermodynamische Potentiale** zu betrachten, die genauso wie die Energie Zustandsgrößen sind, aber von anderen "natürlichen Variablen" abhängen. Der Übergang zwischen diesen Größen erfolgt mit Hilfe der "Legendre-Transformation".

1.6.1 Die Legendre-Transformation

Eine Funktion f(x,y) hat das totale Differential

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

Die beiden partiellen Ableitungen sind dabei wieder Funktionen von x und y:

$$\frac{\partial f}{\partial x} \equiv g(x,y) \text{ und } \frac{\partial f}{\partial y} \equiv h(x,y)$$

Durch den Ansatz einer neuen Funktion F in der Form $F = f - gx$ gelangt man zu dem totalen Differential von F auf folgende Art ("Legendre-Transformation"):

$$dF = d(f - gx) = gdx + hdy - gdx - xdg = -xdg + hdy$$

Wenn man also F nicht als Funktion von x,y, sondern als Funktion von g, y auffaßt, sind die partiellen Ableitungen von F(g,y) einfach durch -x bzw. h gegeben.

1.6.2 Die freie Energie F

Mit Hilfe der Legendre-Transformation gelangt man von der Energie E(S,V) zu einer neuen Funktion, die von den Variablen T,V abhängt:

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV \\ \Rightarrow d(E - TS) &= TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV \end{aligned}$$

Die Funktion $F = F(T,V) \equiv E - TS$ hat also die partiellen Ableitungen

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -p \end{aligned}$$

F wird **freie Energie** genannt. (Zur Bedeutung siehe den Abschnitt zu den Gleichgewichtsbedingungen)

1.6.3 Enthalpie H

Für die durch $H \equiv E + pV$ erklärte Funktion hat man folgendes totales Differential:

$$dH = d(E + pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

Die **Enthalpie** H(S,p) hat demnach die partiellen Ableitungen

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S &= V \end{aligned}$$

1.6.4 Freie Enthalpie G

$G \equiv E - TS + pV$, also:

$$dG = d(E - TS + pV) = TdS - pdV - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp$$

Die Ableitungen der ("Gibbsschen") **freien Enthalpie** lauten also:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V \end{aligned}$$

1.6.5 Thermodynamisches Potential im großkanonischen Ensemble

Bisher betrafen die Umformungen nicht die Abhängigkeit von der Teilchenzahl; in den totalen Differentialen von E,F,H,G taucht immer der Term $+\mu dN$ auf, wenn man eine Teilchenzahländerung zuläßt. Man kann jedoch auch eine Legendre-Transformation bezüglich dieser Abhängigkeit von N ansetzen und erhält mit

$$\Phi \equiv E - TS - \mu N$$

das **thermodynamische Potential im großkanonischen Ensemble**:

$$\begin{aligned} d\Phi &= d(E - TS - \mu N) \\ &= TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \\ &= -SdT - pdV - Nd\mu \end{aligned}$$

1.6.6 Ein Beispiel zur Umrechnung thermodynamischer Potentiale

Gegeben sei die freie Enthalpie $G(T, p, N)$. Gesucht ist die innere Energie $E(S, V, N)$. Zuerst beschafft man sich S,V als partielle Ableitungen von G:

$$\begin{aligned} S(T, p, N) &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} \\ V(T, p, N) &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} \end{aligned}$$

Man hat somit S,V als Funktionen von T,p,N gegeben. Diese beiden Gleichungen löst man jetzt nach T,p auf:

$$\begin{aligned} T &= T(S, V, N) \\ p &= p(S, V, N) \end{aligned}$$

Mit $G = E - TS + pV$ erhält man als Endresultat

$$E = G + TS - pV = G(T(S,V,N), p(S,V,N), N) + T(S,V,N)S - p(S,V,N)V$$

1.6.7 Überblick über die thermodynamischen Potentiale

Größe	**Name**	**Differential**
$E(S,V,N)$	(innere) Energie	$dE = TdS - pdV + \mu dN$
$S(E,V,N)$	Entropie	$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$
$F(T,V,N) = E - TS$	Freie Energie	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$
$H(S,p,N) = E + pV$	Enthalpie	$dH = TdS + Vdp + \mu dN$
$G(T,p,N) = E - TS + pV$	Freie Enthalpie	$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$
$\Phi(T,V,\mu) = E - TS - \mu N$	thermodyn. Potential im großkanon. Ensemble	$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu$

Aus dem Satz von Euler über homogene Funktionen (1.5) erhält man folgende Aussagen:

$$\begin{aligned} E &= TS - pV + \mu N \\ S &= \frac{E}{T} + \frac{Vp}{T} - \frac{N\mu}{T} \\ F &= -pV + \mu N \\ H &= TS + \mu N \\ G &= \mu N \\ \Phi &= -pV \end{aligned}$$

Insbesondere ist also die spezifische freie Enthalpie g gleich dem chemischen Potential μ.

Achtung: Nur bei Kenntnis der Abhängigkeit eines thermodynamischen Potentials von seinen natürlichen Variablen kann man alle thermodynamischen Größen des Systems berechnen. Die Beziehung $\Phi = -pV$ reicht z.B. nicht aus, denn die natürlichen Variablen von Φ sind nicht p,V, sondern T, V, μ. (Sonst wäre ja auch dieses Potential für jedes thermodynamische System dasselbe.)

1.7 Die Maxwell-Relationen

Aus der Tatsache, daß

$$dE = TdS - pdV$$

ein totales Differential der Funktion $E(S,V)$ darstellt, folgt, daß notwendigerweise

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

gilt ("Integrabilitätsbedingung" aus $\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$).
Genauso gilt wegen $dH = d(E + pV) = TdS + Vdp$:

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

Und für $dF = d(E - TS) = -SdT - pdV$:

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

Dasselbe kann man auch für das totale Differential der freien Enthalpie $dG = d(E - TS + pV) = -SdT + Vdp$ anwenden:

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

Wenn man auch die Teilchenzahländerung betrachtet, so folgt zum Beispiel aus $dE = TdS - pdV + \mu dN$ (zusätzlich zur oben angegebenen Relation):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{V,S} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} \end{aligned}$$

Genauso kann man sich aus den totalen Differentialen für die anderen thermodynamischen Potentiale weitere Bedingungen dieser Art herleiten. Diese heißen allgemein "**Maxwell-Relationen**".

Zur praktischen Anwendung: Angenommen, in einer Rechnung taucht die Ableitung einer Größe wie T, S, V, p, μ, N nach anderen solchen Größen auf und man möchte die unabhängige Variable, nach der abgeleitet wird, "auswechseln" (z.B. um auf eine bekannte Formel für spezifische Wärme, Kompressibilität etc. zu kommen). Zu der Variablen, nach der abgeleitet wird, und zu den restlichen, die dabei konstant gehalten werden, gibt es ein thermodynamisches Potential, dessen "natürliche Variablen" dadurch gegeben sind. Dessen totales Differential schreibt man sich auf, um dann nach dem üblichen Schema vorzugehen: "df=A dx + B dy, also Ableitung von A nach y gleich Ableitung von B nach x".

1.8 "Statische Suszeptibilitäten"

Die **Wärmekapazität** eines Systems gibt die Wärmemenge an, welche zur Temperaturerhöhung um ein K zugeführt werden muß. Die Wärmekapazität hängt davon ab, unter welchen Bedingungen dieser Prozeß abläuft: Wenn der Druck während der Wärmezufuhr konstant gehalten wird, so bedeutet das eine Ausdehnung des Systems. Die zugeführte Wärmemenge wird also auch noch teilweise zur Arbeitsleistung gegen den Außendruck verwendet, so daß die Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p größer ist als die Wärmekapazität bei konstantem Volumen, C_V .

$$\begin{aligned} C_V \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \\ C_p \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -T\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \end{aligned}$$

Die **Kompressibilität** gibt an, welche relative Volumenänderung sich bei Druckerhöhung (bzw. -erniedrigung) ergibt. Auch in diesem Fall kommt es darauf an, unter welchen Bedingungen die Kompression stattfindet: adiabatisch (κ_S) oder isotherm (κ_T).

$$\begin{aligned} \kappa_S &\equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \\ \kappa_T &\equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

Der **Ausdehnungskoeffizient** (für das Volumen) gibt die relative Volumenänderung bei Temperaturerhöhung unter konstantem Druck an:

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

Die **magnetische Suszeptibilität** gibt die Änderung der Magnetisierung M bei Erhöhung des Magnetfeldes H (bei konstanter Temperatur) an (siehe dazu "Thermodynamik im Magnetfeld - Magnetische Energie", 3.1)

$$\chi_M \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$$

Man beachte: Die verschiedenen angegebenen Suszeptibilitäten sind nicht unabhängig. Aus den Maxwell-Relationen (1.7) ergeben sich Abhängigkeiten (siehe 1.10).

1.9 Die Jacobi-Determinante

Es seien zwei Funktionen f,g von zwei Variablen x,y gegeben. Wenn man (f,g) als die beiden Komponenten einer vektorwertigen Funktion F von x,y auffaßt, dann ist

$$DF = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{bmatrix}$$

die **Funktionalmatrix** (Jacobi-Matrix) dieser Funktion F.

Nach der **Kettenregel** für vektorwertige Funktionen kann man die Funktionalmatrix einer zusammengesetzten Funktion $H(x,y) = G(F(x,y))$ als Produkt der Funktionalmatrizen von G und F schreiben: $DH = DG\ DF$. Diese Eigenschaft ist wichtig für die sogenannte Jacobi-Determinante, d.h. die Determinante der Funktionalmatrix:

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} \equiv det \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{bmatrix}$$

Eigenschaften der Jacobi-Determinante

Eine Determinante wechselt ihr Vorzeichen bei Vertauschung zweier Spalten:

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(f,g)}{\partial(y,x)}$$

Weil für zwei Matrizen A,B gilt $det(AB) = det(A)det(B)$, hat man für die Jacobi-Determinante folgende Kettenregel:

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$$

Einen Spezialfall dieser Kettenregel erhält man, wenn man ausnutzt, daß die Hintereinanderausführung der Funktion und ihrer Umkehrfunktion die Identität (mit der Einheitsmatrix als Funktionalmatrix) ergibt:

$$1 = \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}\frac{\partial(x,y)}{\partial(f,g)}$$

Außerdem kann man partielle Ableitungen mit Hilfe der Jacobi-Determinante schreiben:

$$\frac{\partial(f,y)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$$

1.10 Beziehung zwischen den Wärmekapazitäten

Man kann die Wärmekapazität bei konstantem Druck, C_p, durch diejenige bei konstantem Volumen, C_V, ausdrücken. Dazu geht man unter Benutzung der Jacobi-Determinanten zuerst auf die unabhängigen Variablen T,V (statt T,p) über und verwendet dann eine Maxwell-Relation, um statt einer Ableitung der Entropie eine Ableitung des Druckes zu erhalten:

$$\begin{aligned}
C_p &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)} = \\
&= T\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)} = \\
&= T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1}\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right) \\
&= C_V - T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\
&= C_V - T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2
\end{aligned}$$

Hierdurch ist der Zusammenhang zwischen C_p und C_V gegeben, wenn man die Zustandsgleichung kennt. Insbesondere folgt aus der Tatsache, daß die isotherme Kompressibilität immer positiv ist (siehe den Abschnitt zu den Stabilitätsbedingungen, 1.14), folgende Ungleichung:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

Also gilt immer:

$$C_p > C_V$$

Die **Wärmekapazität bei konstantem Druck ist größer als die Wärmekapazität bei konstantem Volumen**. (Man muß bei der Erwärmung unter konstantem Druck für dieselbe Temperaturerhöhung mehr Wärme zuführen, weil ein Teil davon als mechanische Arbeit gegen den Stempeldruck bei der Expansion verbraucht wird)

Für ein ideales Gas mit $pV = NkT$ kann man den Zusammenhang explizit angeben:

$$C_p = C_V - T(\frac{-NkT}{V^2})^{-1}(\frac{Nk}{V})^2 = C_V + Nk$$

Mit Hilfe der Definitionen von isothermer Kompressibilität $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ und Volumenausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ kann man die Beziehung zwischen C_p und C_V anders formulieren, nach einer kurzen Nebenrechnung:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \frac{\partial(p,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(p,T)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(T,V)} = \\ &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\end{aligned}$$

Damit gilt:

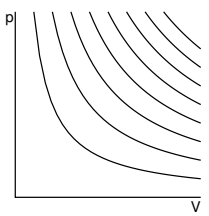
$$\begin{aligned}C_p &= C_V - T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (-V\alpha)^2 \\ \Rightarrow C_p &= C_V + VT\frac{\alpha^2}{\kappa_T}\end{aligned}$$

1.11 Das ideale Gas

Bei nicht zu großen Dichten und nicht zu niedrigen Temperaturen gilt für Gase angenähert folgende Zustandsgleichung, die **Zustandsgleichung des "idealen Gases"**:

$$pV = NkT$$

Die **Isothermen** des idealen Gases (Linien mit T=const) im pV-Diagramm sind gleichseitige Hyperbeln:



In der Statistischen Physik wird gezeigt, daß diese Zustandsgleichung für ein System aus N nicht wechselwirkenden Teilchen gilt, die sich in einem Kasten des Volumens V nach den Gesetzen der klassischen Mechanik bewegen. In der Realität hat man natürlich erstens Wechselwirkung zwischen den Teilchen und zweitens muß man die Gesetze der Quantenmechanik beachten (insbesondere also die Besonderheiten bei einem idealen Gas aus Bosonen oder Fermionen). Beides spielt aber im Grenzfall niedriger Dichten und höherer Temperaturen keine Rolle: Dann sind die Teilchen im Mittel so weit entfernt, daß die Wechselwirkung in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Auch die Quanteneffekte werden bei geringen Dichten (und gleichzeitig nicht zu niedrigen Temperaturen) unwesentlich, weil es dann im Mittel pro Teilchen viele unbesetzte Einteilchenzustände gibt und eventuelle Mehrfachbesetzung eines Zustandes (die bei Fermionen ausgeschlossen wäre) deshalb keine Rolle spielt. (Vgl. die Abschnitte "Klassische statistische Mechanik des idealen Gases", 5.3; "Reale Gase (klassisch): Virialentwicklung", 5.5; "Ideales Fermi-/Bose-Gas", 6.2)

Die Zustandsgleichung allein reicht aber nicht aus, um alle thermodynamischen Größen des Systems zu berechnen. Wenn man feste Teilchenzahl voraussetzt, so braucht man noch z.B. die Angabe der spezifischen Wärme, um ein thermodynamisches Potential (z.B. E(S,V)) bestimmen zu können.

Da C_V die Ableitung der Energie nach der Temperatur bei konstantem Volumen angibt, kann man aus Kenntnis von $C_V(T,V)$ die Energie E(T,V) bestimmen, wenn man zusätzlich noch die Abhängigkeit der Energie vom Volumen berechnet:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial V}(F+TS)\\ &= -p+T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\\ &= -p+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\\ &= -p+T\frac{Nk}{V}\\ &= -p+p=0\end{aligned}$$

(Dabei wurden die Maxwellrelation $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ und die Zustandsgleichung benutzt)

Die Energie des idealen Gases hängt also nicht vom Volumen ab! Das gilt natürlich erst recht für die Wärmekapazität C_V als Ableitung der Energie.

So ergibt sich die Energie in Abhängigkeit von der Temperatur aus Kenntnis der Funktion $C_V(T)$:

$$E = E(T) = E(T_0) + \int_{T_0}^{T} C_V(T')dT'$$

Die Entropie erhält man wegen

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{C_V(T)}{T}\\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{V}\end{aligned}$$

zu

$$\begin{aligned}S(T,V) &= \int_{T_0}^{T}\frac{C_V(T')}{T'}dT' + \int_{V_0}^{V}\frac{Nk}{V'}dV' + S(T_0,V_0)\\ &= \int_{T_0}^{T}\frac{C_V(T')}{T'}dT' + Nk\ ln(\frac{V}{V_0}) + S(T_0,V_0)\end{aligned}$$

Weil man jetzt S(T,V) kennt, kann man im Prinzip die Gleichung $S = S(T,V)$ nach T auflösen ($T = T(S,V)$) und das in E(T) einsetzen, um E(S,V) zu erhalten. Weil E(S,V) ein thermodynamisches Potential, ausgedrückt in seinen natürlichen Variablen ist, kennt man damit alle interessierenden Größen des Systems - bei fester Teilchenzahl.

Wenn man speziell ein System aus Atomen hat, die weder rotieren können noch sonstige innere Freiheitsgrade haben, dann ist ihre Wärmekapazität nach dem Gleichverteilungssatz (5.2):

$$C_V(T) = \frac{3}{2}Nk$$

(Allgemeiner steht statt $\frac{3}{2}$ der Ausdruck $\frac{f}{2}$, wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade der Teilchen angibt. Dabei muß es sich um quadratisch in die Hamiltonfunktion eingehende kanonische Variablen handeln.)

Es gilt in diesem Fall also

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

Nun kann man die **Entropie des idealen Gases** explizit berechnen, entweder nach der oben angegebenen Methode oder in dieser Form:

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV \Rightarrow \\ dS &= \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV \\ &= \frac{1}{T}\frac{3}{2}Nkdt + \frac{Nk}{V}dV \\ \Rightarrow S(T,V) &= \frac{3}{2}Nk\ ln\frac{T}{T_0} + Nk\ ln\frac{V}{V_0} + S(T_0,V_0) \end{aligned}$$

Man erkennt hieran: Die Entropie des idealen Gases nimmt zu bei isothermer Ausdehnung und isochorer (V=const) Temperaturerhöhung. Durch die Kenntnis von S ist es jetzt auch möglich, die **adiabatische Ausdehnung** (keine Wärmezufuhr, S=const) zu behandeln. Um das Ergebnis gleich in allgemeinerer Form angeben zu können, steht im folgenden C_V statt $\frac{3}{2}Nk$:

$$\begin{aligned} S = C_V\ ln\frac{T}{T_0} + Nk\ ln\frac{V}{V_0} &\qquad +S(T_0,V_0) \equiv const \\ \Rightarrow C_V\ ln\frac{T}{T_0} + Nk\ ln\frac{V}{V_0} &\equiv const \\ \Rightarrow T^{\frac{C_V}{Nk}}V &\equiv const \end{aligned}$$

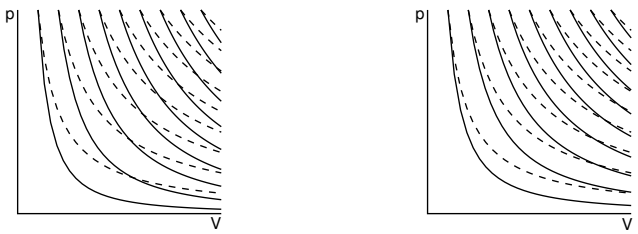
Weil für das ideale Gas gilt $C_P = C_V + Nk$, kann man das auch als

$$\begin{aligned} T^{\frac{C_V}{C_P - C_V}}V &\equiv const \\ \Leftrightarrow TV^{\frac{C_P - C_V}{C_V}} &\equiv const \\ \Leftrightarrow TV^{\gamma-1} &\equiv const \end{aligned}$$

schreiben. Dabei wurde der sogenannte **Adiabatenexponent** $\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{f+2}{f}$ eingeführt. Bei einem adiabatischen Prozeß gilt für das ideale Gas demnach:

$$\begin{aligned} TV^{\gamma-1} &\equiv const \\ \Leftrightarrow pV^{\gamma} &\equiv const \\ \Leftrightarrow Tp^{\frac{1}{\gamma}-1} &\equiv const \end{aligned}$$

In den folgenden pV-Diagrammen sind die Adiabaten und Isothermen für einen Adiabatenexponenten $\gamma = \frac{5}{3}$ (links) bzw. $\gamma = \frac{7}{5}$ (rechts) gezeigt. Die Adiabaten (durchgezogene Linien) verlaufen immer steiler als die Isothermen (gestrichelt). Das linke Bild entspricht einem einatomigen Gas (3 translatorische Freiheitsgrade), das rechte einem Gas aus zweiatomigen Molekülen (3 translatorische und 2 rotatorische Freiheitsgrade).



Die Abhängigkeit der Entropie von der Teilchenzahl

Oben wurde die Entropie des idealen Gases bei fester Teilchenzahl abgeleitet. Wenn man diese als veränderlich zuläßt, muß man allgemein schreiben:

$$S(T,V,N) = \int_{T_0}^{T} \frac{C_V(T')}{T'} dT' + Nk\ ln(\frac{V}{V_0}) + S(T_0,V_0,N)$$

Es ist also die Funktion $S(T_0,V_0,N)$ zu bestimmen, die die Abhängigkeit der Entropie des idealen Gases von der Teilchenzahl angibt (zusätzlich zu der in den ersten beiden Termen steckenden Abhängigkeit). In der Statistischen Physik wird gezeigt, daß

$$S(T_0,V_0,N) = const\ N - Nk\ lnN$$

gilt (siehe 5.3). Der letzte Term kommt von der Ununterscheidbarkeit der Teilchen des Gases.

Zusammenfassung

Die Zustandsgleichung des idealen Gases lautet: $pV = NkT$

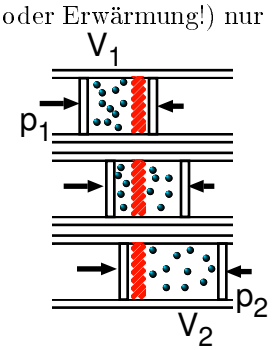
Aus der Zustandsgleichung folgt: Die spezifische Wärme und die Energie des idealen Gases hängen nicht vom Volumen ab. Wenn speziell die spezifische Wärme konstant gleich $k\frac{f}{2}$ ist (Gleichverteilungssatz), dann gilt: $E = \frac{f}{2}NkT$

Die Entropie beträgt dann $S = \frac{f}{2}Nk\ ln\frac{T}{T_0} + Nk\ ln\frac{V}{V_0} + S(T_0,V_0,N)$, mit $S(T_0,V_0,N) = const\ N - Nk\ lnN$.

Mit dem Adiabatenexponent $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f}$ gilt für adiabatische Expansion eines idealen Gases die Adiabatengleichung: $pV^\gamma = const$

1.12 Der Joule-Thomson-Prozeß

Beim Joule-Thomson-Prozeß ändert sich die Temperatur eines Gases durch Expansion. Anders als bei der adiabatischen Expansion, die auch beim idealen Gas zur Abkühlung führt, ist der Joule-Thomson-Effekt (Abkühlung oder Erwärmung!) nur bei realen Gasen zu beobachten.



Eine Gasmenge, die sich bei Beginn des Prozesses im Volumen V_1 beim Druck p_1 befunden hat, wird durch eine Drosselstelle in das Volumen V_2 gepreßt, in dem das Gas dem Druck p_2 ausgesetzt ist. Die Drosselstelle verhindert, daß der Druckgradient zwischen den Teilgefäßen zu einer endlichen Strömungsgeschwindigkeit führt, die bei der Energiebilanz mit berücksichtigt werden müßte.

Am System wird die Arbeit p_1V_1 verrichtet, während das System selbst gegen den Stempeldruck p_2 Arbeit p_2V_2 leisten muß. Für die Energieänderung des Systems gilt also:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= p_1V_1 - p_2V_2 \\ \Leftrightarrow E_2 + p_2V_2 &= E_1 + p_1V_1 \end{aligned}$$

Die Enthalpie $H = E + pV$ ist demnach während des Prozesses konstant geblieben. Wenn p_1, p_2 und V_1 vorgegeben sind, so kann man aus der Zustandsgleichung des Gases und der Bedingung $H = const$ die Größen V_2 und T_2 berechnen. Insbesondere erhält man die Temperaturänderung dT des Gases bei einem Prozeß mit einer infinitesimalen Druckdifferenz $dp = p_2 - p_1$ als

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp$$

Die Größe $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ wird als **Joule-Thomson-Koeffizient** μ_{JT} bezeichnet. Wenn μ_{JT} positiv ist, so wird bei einer Expansion ($dp < 0$) Abkühlung ($dT < 0$) eintreten, ansonsten Erwärmung.

Zur Berechnung von μ_{JT} geht man zu den unabhängigen Variablen p,T über und verwendet einmal eine Maxwell-Relation.

Rechnung im Detail:

Bei der Berechnung des Joule-Thomson-Koeffizienten geht man zuerst auf die Variablen p,T über und benutzt dann $H = G + TS$, um die Ableitungen von H nach p,T zu bestimmen. Man verwendet dabei folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + S + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -S + S + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

Außerdem benötigt man die Maxwell-Relation $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (aus $dG = -SdT + Vdp$).

Damit gilt:

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \frac{\partial(T,H)}{\partial(p,H)} = \frac{\partial(T,H)}{\partial(p,T)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,H)} = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right)^{-1} \\ &= -\left(V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right)\left(T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right)^{-1} = -\left(V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)C_p^{-1} \\ &= \frac{V}{C_p}(\alpha T - 1) \end{aligned}$$

Es wurden hier die Definitionen $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ und $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ benutzt.

Ergebnis:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}(\alpha T - 1)$$

Es tritt genau dann Abkühlung bei Expansion ein (μ_{JT} ist genau dann positiv), wenn gilt:

$$\alpha T - 1 > 0 \Leftrightarrow \alpha > \frac{1}{T}$$

Beim idealen Gas ist

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

Also gilt $\mu_{JT} = 0$: Der Joule-Thomson-Prozeß führt beim idealen Gas nicht zu einer Temperaturänderung.

Für ein reales Gas, das hier näherungsweise durch die VdW-Zustandsgleichung $(p+\frac{a}{V^2})(V-b) = NkT$ beschrieben werden soll (siehe 2.6), ergibt sich für den Volumenausdehnungskoeffizienten:

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{Nk}{p + aV^{-3}(2b - V)}$$

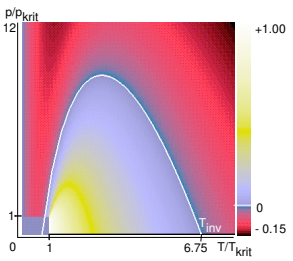
Die Bedingung $\alpha < \frac{1}{T}$ führt auf

$$p < \frac{2a}{bV} - \frac{3a}{V^2}$$

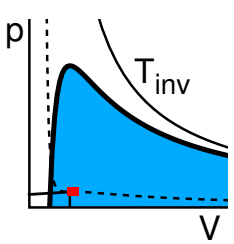
Die rechte Seite gibt die Inversionskurve p(V) im pV-Diagramm an. Unterhalb dieser Kurve ergibt sich bei Expansion Abkühlung, oberhalb Erwärmung. Man kann die Inversionskurve auch im pT-Diagramm darstellen. Dann sieht man, daß oberhalb einer gewissen Temperatur, der **"Inversionstemperatur"**, immer nur Erwärmung eintreten kann. Aber auch unterhalb dieser Temperatur darf der Druck nicht zu hoch sein, damit die Expansion zur Abkühlung führt.

Diese Inversionstemperatur erhält man, wenn man die Funktion der Inversionskurve $p(V)$ bei großen Volumina betrachtet. Dann kann man den Term mit $1/V^2$ vernachlässigen und den Druck gleich NkT_{inv}/V setzen, da bei großen Volumina die VdW-Gleichung wieder in die Zustandsgleichung des idealen Gases übergeht. Es ergibt sich für T_{inv} in Abhängigkeit von der kritischen Temperatur des VdW-Gases (siehe 2.6):

$$T_{inv} = \frac{2a}{bNk} = 6,75 \cdot T_{krit}$$



Die Inversionskurve im pT-Diagramm Der Wert von $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$, d.h. die Größe der Temperaturänderung beim Joule-Thomson Prozeß, ist durch die Schattierung dargestellt. Im Gebiet unterhalb der Inversionskurve tritt Abkühlung bei Expansion ein. (Rechnung für VdW-Zustandsgleichung mit $c_v/k = 5/2$. Im Bereich unterhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes, in dem auch die Dampfdruckkurve liegt, sind keine Werte berechnet. Die Werte in der Farbskala sind in Einheiten von b/Nk gegeben.)



Die Inversionskurve im pV-Diagramm
Eingezeichnet sind auch noch die Isotherme zur kritischen Temperatur (gestrichelt) und die Isotherme zur Inversionstemperatur, die sich asymptotisch an die Inversionskurve anschmiegt.

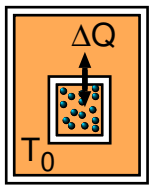
1.13 Gleichgewichtsbedingungen

Bei einem abgeschlossenen System (kein Energie- und Teilchenaustausch mit der Umgebung) stellt sich im thermodynamischen Gleichgewicht derjenige Zustand ein, der unter den gegebenen Randbedingungen die größte Entropie aufweist. Unter "gegebenen Randbedingungen" sind insbesondere konstant vorgegebene Energie, Teilchenzahl und Volumen des Systems zu verstehen. Der Ausdruck S(E,V,N) gibt dann diesen Gleichgewichtswert der Entropie an. Auf dem Weg ins Gleichgewicht können in dem abgeschlossenen System nur solche Prozesse ablaufen, für die $dS \geq 0$ gilt. Um aus diesem Prinzip tatsächlich spezielle Aussagen ableiten zu können, muß man die Abhängigkeit der Entropie von irgendwelchen "inneren Freiheitsgraden" des Systems kennen, deren Werte im Gleichgewicht sich dann aus der Bedingung $S = max$ ergeben.

Wenn man nun innerhalb des Systems Teilsysteme betrachtet, die z.B. untereinander Wärme austauschen können, so gilt für ein solches Teilsystem sicher nicht, daß dessen Entropie im thermodynamischen GGW "unter den gegebenen Randbedingungen" ein Maximum annimmt. Denn die Randbedingungen würden es in diesem Falle ja zulassen, daß das betrachtete Teilsystem seiner Umgebung immer mehr Wärme entzieht, um seine Entropie zu steigern. Das wird aber nicht geschehen, denn tatsächlich würde dadurch die Entropie des **Gesamt**systems nicht zu einem Maximum werden.

Ein wichtiger Spezialfall ist, daß das Gesamtsystem aus einem "Wärmebad" mit unendlich großer Wärmekapazität und der deshalb festen Temperatur T_0 und einem kleineren System besteht. Diese sollen sich in thermischem Kontakt befinden. Die Frage ist, welche Bedingung das GGW dieses Systems im Wärmebad charakterisiert.

System im Wärmebad



Wenn das System vom Wärmebad die Wärmemenge ΔQ aufnimmt, so sinkt dadurch die Entropie des Wärmebades um $\frac{\Delta Q}{T_0}$. Dagegen kann man nicht behaupten, daß bei allen möglichen Prozessen die Entropie des Systems selbst nur um $\frac{\Delta Q}{T}$ zunimmt (wobei T die Temperatur des Systems ist). Denn es können innerhalb des Systems, das sich noch nicht im GGW befindet, irreversible Prozesse ablaufen, die von sich aus schon eine Entropieerhöhung des Systems bewirken. Auf jeden Fall gilt aber, daß die Entropie des abgeschlossenen **Gesamt**systems bei jedem möglichen Prozeß nicht abnehmen kann:

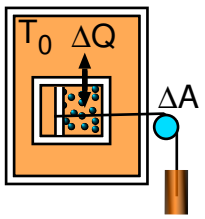
$$\begin{aligned} 0 \leq \Delta S_0 + \Delta S &= -\frac{\Delta Q}{T_0} + \Delta S = -\frac{\Delta E}{T_0} + \Delta S \\ &= -\frac{\Delta E - T_0 \Delta S}{T_0} = -\frac{\Delta (E - T_0 S)}{T_0} \end{aligned}$$

Hierbei wurde einerseits vorausgesetzt, daß die Energie des Systems nur um ΔQ zunimmt (keine Arbeitsleistung) und andererseits berücksichtigt, daß die Temperatur T_0 des Wärmebades konstant bleibt ($\Delta T_0 \equiv 0$). Bei allen möglichen Prozessen muß also die Größe $E - T_0 S$ abnehmen. Sobald das System auf der Gleichgewichtstemperatur T_0 ist, die durch das Wärmebad vorgegeben wird, ist das gerade die freie Energie F des Systems. Es gilt also:

$$\Delta (E - T_0 S) = \Delta F \leq 0$$

Die freie Energie F eines Systems, das sich im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad von gegebener Temperatur T_0 befindet, ist im thermischen GGW minimal (unter den gegebenen Randbedingungen, bei der festen Temperatur T_0). Man bezeichnet dieses GGW als "isothermes GGW".

Bem.: Die Funktion F(T,V) gibt immer schon den sich einstellenden GGW-Wert an; d.h. um diesen Satz anwenden zu können, muß man F als Funktion irgendwelcher weiterer Parameter kennen (z.B. Volumenanteil einer Phase am Gesamtvolumen beim Phasen-GGW). Diese Parameter sind dann bei gegebenem T,V so zu variieren, daß F minimal wird.

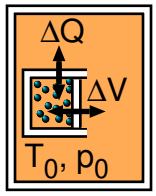


Wenn man eine Situation betrachtet, bei der das System Arbeit verrichten kann (an der Umgebung außerhalb des Gesamtsystems), so erhält man mit $\Delta E = \Delta Q - \Delta A$ eine obere Schranke für die vom System geleistete Arbeit ΔA (die hier positiv gezählt wird, wenn das System Arbeit verrichtet):

$$0 \leq \Delta S_0 + \Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_0} + \Delta S = -\frac{\Delta E + \Delta A}{T_0} + \Delta S$$
$$\Rightarrow \Delta A \leq -\Delta(E - T_0 S) = -\Delta F$$

Die von einem System, das sich im Wärmebad befindet, nach außen abgegebene Arbeit ΔA ist also höchstens so groß wie die bei dem Prozeß erfolgte Abnahme der freien Energie des Systems (sie wird kleiner sein, wenn der Prozeß irreversibel abläuft).

System im Wärmebad, mit Druckausgleich



Das System soll jetzt auch noch ein veränderliches Volumen haben, so daß ein Druckausgleich mit dem Wärmebad erfolgen kann. Im GGW ist also das System auf der Temperatur T_0, beim Druck p_0 des Wärmebades. Dabei wird angenommen, daß das Wärmebad ein (praktisch) unendlich großes Volumen hat, so daß eine Volumenänderung beim Wärmebad keine (merkliche) Druckänderung hervorruft. Aus der grundlegenden Ungleichung über das Vorzeichen der Entropieänderung bei den möglichen Prozessen des Gesamtsystems folgt nun, ganz wie oben, unter Benutzung von $\Delta E = \Delta Q - p_0 \Delta V$:

$$\begin{aligned} 0 \leq \Delta S_0 + \Delta S &= -\frac{\Delta Q}{T_0} + \Delta S = \\ &= -\frac{\Delta E + p_0 \Delta V}{T_0} + \Delta S = -\frac{\Delta(E + p_0 V - T_0 S)}{T_0} \end{aligned}$$

Also (für Prozesse bei p_0, T_0):

$$\Delta(E + p_0 V - T_0 S) = \Delta G \leq 0$$

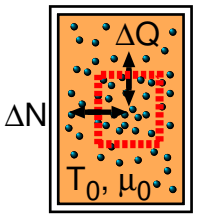
Ein System, bei dem Druck und Temperatur fest vorgegeben sind (durch den beschriebenen Kontakt mit einem Wärmebad bei erlaubter Volumenänderung), hat im thermischen GGW minimale freie Enthalpie G ("isotherm-isobares GGW"). Wenn wieder zugelassen wird, daß das

System an der Umgebung Arbeit ΔA verrichtet, so folgt mit $\Delta E = \Delta Q - \Delta A - p_0 \Delta V$:

$$\Delta A \leq -\Delta G$$

Die während eines Prozesses, der bei fester Temperatur und festem Druck abläuft, vom System verrichtete Arbeit ist nach oben begrenzt durch die Abnahme der freien Enthalpie G während des Prozesses.

System im Wärme- und Teilchenbad



Durch den nun zugelassenen Teilchenaustausch (durchlässige Membran) nimmt das chemische Potential des Systems im GGW den Wert μ_0 des "Teilchenbades" an. In gleicher Form wie oben folgt:

$$\begin{aligned} 0 \leq \Delta S_0 + \Delta S &= -\frac{\Delta Q}{T_0} + \Delta S = \\ &= -\frac{\Delta E - \mu_0 \Delta N}{T_0} + \Delta S = -\frac{\Delta(E - \mu_0 N - T_0 S)}{T_0} \end{aligned}$$

Also

$$\Delta(E - \mu_0 N - T_0 S) = \Delta\Phi \leq 0$$

Ein System, bei dem chemisches Potential und Temperatur fest vorgegeben sind, hat im thermodynamischen GGW ein Minimum des thermodynamischen Potentials Φ.

Für die maximale Arbeitsleistung folgt in diesem Fall mit $\Delta E = \Delta Q - \Delta A + \mu_0 \Delta N$:

$$\Delta A \leq -\Delta\Phi$$

1.14 Stabilitätsbedingungen

Ein System, das sich im Wärmeaustausch mit der Umgebung befindet, wird im thermischen GGW die gleiche Temperatur wie die Umgebung haben. Wenn es sein Volumen verändern kann, wird sich auch ein Druckgleichgewicht zwischen dem System und der Umgebung einstellen. Das sind notwendige Bedingungen für ein thermodynamisches GGW, die sich daraus ergeben, daß die Entropie im GGW ein Maximum hat und deshalb sich in erster Ordnung beim Wärmeaustausch oder bei der Volumenänderung nicht verändern darf. Dies ist jedoch nur eine notwendige, keine hinreichende Bedingung für ein Maximum der Entropie. Aus der Forderung, daß tatsächlich ein Maximum vorliegt, erhält man Bedingungen an die zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale:

Wenn sich das System in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T_0 und des Druckes p_0 befindet, so folgt für die möglichen Prozesse aus dem Zweiten Hauptsatz (vgl. die Gleichgewichtsbedingungen):

$$\Delta(E - T_0 S + p_0 V) \leq 0 \quad (*)$$

In diesem Fall interessiert man sich gar nicht für mögliche irreversible Prozesse innerhalb des Systems, sondern nur für solche, bei denen das System in jedem Augenblick im GGW ist (bezogen auf das System selbst, nicht im GGW mit der Umgebung). Nur dann ist nämlich die Energie des Systems eindeutig als Funktion von S,V (und evtl. anderer Parameter) gegeben. Die Änderung von E, die durch Änderungen ΔS, ΔV hervorgerufen wird, lautet (jetzt bis zur 2. Ordnung entwickelt!):

$$\begin{aligned} \Delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\Delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\Delta V \quad + \\ +\frac{1}{2}(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\Delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\Delta V^2) \end{aligned}$$

Die Ableitungen sind dabei alle an der GGW-Stelle, also bei T_0, p_0, auszuwerten (bzw. bei den dazugehörigen Werten S, V). Die Bedingung dafür, daß das System tatsächlich in einem stabilen GGW ist, besagt gerade, daß keine mit einer Vergrößerung der Gesamtentropie verknüpften Prozesse möglich sein sollen, daß also für alle Werte von ΔS, ΔV gilt:

$$\Delta(E - T_0 S + p_0 V) > 0$$

Das bedeutet, daß die Bedingung (*) für keinen Prozeß erfüllt sein darf. Wenn man die Entwicklung von ΔE in diese Ungleichung einsetzt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} (\frac{\partial E}{\partial S} - T_0)\Delta S + (\frac{\partial E}{\partial V} + p_0)\Delta V \quad + \\ \frac{1}{2}(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\Delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\Delta V^2) \quad > \quad 0 \end{aligned}$$

Die Koeffizienten bei den linearen Gliedern ΔS, ΔV müssen auf jeden Fall verschwinden, weil es sonst immer möglich wäre, das Vorzeichen von ΔS bzw. ΔV so zu wählen, daß der ganze Ausdruck negativ wird und die Ungleichung verletzt ist. Das ergibt jedoch nur die schon bekannte Bedingung, daß im GGW das System Druck und Temperatur des Wärmebades annehmen muß.

Es bleibt die Bedingung, daß für alle Werte von ΔS, ΔV der Anteil mit den quadratischen Gliedern größer als Null sein muß.

Das bedeutet aber gerade, daß die Matrix

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \end{bmatrix}$$

positiv definit ist. (Das ist natürlich die Hesse-Matrix der zweiten partiellen Ableitungen von E(S,V), welche in der Taylorentwicklung von E auftaucht)

Dies führt zu den drei Ungleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \quad &> \quad 0 \\ \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad &> \quad 0 \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2 \quad &> \quad 0 \end{aligned}$$

Die erste Ungleichung ergibt wegen $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$ und $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$$

Da die Temperatur positiv ist, muß die **Wärmekapazität bei konstantem Volumen**, C_V, ebenfalls **positiv sein**. Im entgegengesetzten Fall würde eine Zufuhr von Wärme die Temperatur des Systems verringern, woraufhin wegen des entstehenden Temperaturgradienten noch mehr Wärme vom Wärmebad zufließen würde, usw. ...

Die zweite Ungleichung bedeutet wegen $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$, daß

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0$$

sein muß, d.h. bei einer adiabatischen Kompression muß der Druck immer zunehmen: Die **adiabatische Kompressibilität** $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ ist **positiv**.

Um die dritte Ungleichung umzuformen, schreibt man die Ableitungen der Energie nach S und V als Temperatur und Druck, faßt alle Terme als Funktionaldeterminante von T,p nach S,V zusammen, geht zu den unabhängigen Variablen T,V über und kommt so unter der Benutzung der Ausdrücke für die isotherme Kompressibilität κ_T und die Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V zu folgendem Resultat :

$$\frac{T}{C_V}\frac{1}{V\kappa_T} > 0$$

Rechnung im Detail:

Die Bedingung der positiven Definitheit an die Hesse-Matrix führt zu folgender Ungleichung:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0$$

Durch Verwendung von $p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$ und $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$ ergibt sich:

$$\begin{aligned}
-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V &> 0 \\
\frac{\partial(T,p)}{\partial(V,S)} &> 0 \\
\frac{\partial(T,p)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(V,S)} &> 0 \\
-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V &> 0 \\
\frac{T}{C_V}\frac{1}{V\kappa_T} &> 0
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurden die Definitionen $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ und $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ verwendet (vgl. 1.8).

Weil der erste Faktor sich ohnehin schon als positiv herausgestellt hat, muß die **isotherme Kompressibilität positiv** sein:

$$\kappa_T > 0$$

Das kann man benutzen, um zu zeigen, daß $C_p > C_V$ gilt (siehe 1.10). Daraus folgt dann außerdem $\kappa_T > \kappa_S$ und natürlich $C_p > 0$ wegen $C_V > 0$.

Beweis von $\kappa_T > \kappa_S$:

Mit den Definitionen $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$, $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ erhält man:

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(V,T)} =$$

$$= \frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,S)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_V}{C_p} < 1$$

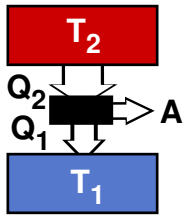
denn $C_p > C_V$ (und $C_V > 0$).

1.15 Kreisprozesse

Wenn man einem System Wärme zuführt, so kann diese vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt werden: Man denke nur an die isotherme Expansion eines idealen Gases, bei der die gegen den Stempeldruck geleistete Arbeit gerade gleich der zugeführten Wärme ist. Das steht natürlich nicht in Widerspruch zum Zweiten Hauptsatz, denn am Ende des Vorgangs nimmt das Gas ein größeres Volumen ein als zu Anfang, so daß man hier nicht behaupten kann, es sei Wärme vollständig in Arbeit überführt worden, ohne daß irgendeine sonstige Veränderung stattgefunden habe.

Um eine für Anwendungen relevante Bilanz von zugeführter Wärme und geleisteter Arbeit aufzustellen, ist es daher nötig, einen Prozeß zu betrachten, bei dem das System, durch welches Wärme in Arbeit verwandelt wird, wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt: Diesen Vorgang nennt man einen **Kreisprozeß**.

Dabei befindet sich zwar nach Beendigung des Zyklus das "Arbeitsmedium" (im einfachsten Modell also ein ideales Gas in einem Kasten mit Stempel) wieder in seinem ursprünglichen Zustand (festgelegt in diesem Fall durch Angabe von Druck und Volumen), aber insgesamt hat eine Veränderung stattgefunden: Es ist z.B. nach Beendigung des Zyklus eine gewisse Wärmemenge einem heißen Wärmereservoir entnommen worden, wovon ein Teil in Arbeit umgewandelt worden ist und der Rest einem kälteren Wärmereservoir zugeflossen ist. Dies ist der Effekt einer **Wärmekraftmaschine**, die zugeführte Wärme teilweise in Arbeit überführt. Falls dagegen die Wärme einem kälteren Reservoir entnommen und einem wärmeren zugeführt wird, so spricht man von einer **Kraftwärmemaschine** (bzw. "Kältemaschine" oder "Wärmepumpe", je nach Anwendung).



Im einfachsten Fall sind nur zwei Wärmereservoirs an einem Kreisprozeß beteiligt: $T_2 > T_1$. Schematisch stellt man eine solche Wärmekraftmaschine wie im Diagramm gezeigt dar. Da sich das System nach Ende des Zyklus wieder im Anfangszustand befindet und deshalb insbesondere auch die gleiche Energiemenge wie zu Beginn enthält, muß die zugeführte Wärmemenge Q_2 wieder vollständig abgegeben worden sein, teilweise in Form von Arbeit A, teilweise als Wärmemenge Q_1, welche dem kälteren Reservoir (T_1) zufließt.

Der **Wirkungsgrad** gibt für eine Wärmekraftmaschine das Verhältnis von geleisteter Arbeit zu zugeführter Wärme an:

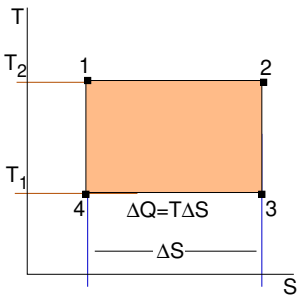
$$\eta = \frac{A}{Q_2}$$

Falls es sich um eine **reversibel** zwischen **zwei** Temperaturniveaus arbeitende Maschine handelt, kann man den Wirkungsgrad allein aufgrund der beiden Hauptsätze berechnen, ohne auf die Kenntnis des Arbeitsmediums und des genauen Prozeßablaufes angewiesen zu sein:

Der Prozeß läuft reversibel ab, also ist die gesamte Entropieänderung des Systems gleich Null; d.h. die Entropiezunahme durch die Zufuhr der Wärmemenge Q_2 bei der (höheren) Temperatur T_2 muß gerade kompensiert werden durch die Entropieabnahme bei Abgabe der Wärmemenge Q_1 an das Reservoir mit Temperatur T_1:

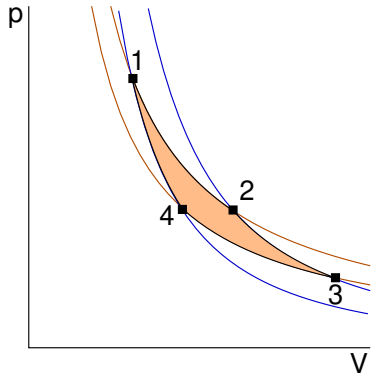
$$\begin{aligned} 0 = \Delta S_{ges} &= \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \\ \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} &= \frac{T_1}{T_2} \\ \Rightarrow \eta_{rev} \equiv \frac{A}{Q_2} &= \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \end{aligned}$$

Eine Darstellung der während des Prozesses durchlaufenen Werte der Variablen T und S ("TS"-Diagramm) sieht für den Spezialfall des sogenannten Carnot-Prozeß sehr einfach aus: Die Kurve besteht aus zwei Adiabaten ($S = const$) und zwei Isothermen ($T = const$):



$1 \rightarrow 2$: Isotherme Expansion, Wärme Q_2 bei Temperatur T_2 zugeführt (Kontakt mit dem heißeren Wärmereservoir)
$2 \rightarrow 3$: Entkopplung vom Wärmereservoir, adiabatische Expansion und Abkühlung
$3 \rightarrow 4$: Isotherme Kompression, Wärme Q_1 bei Temperatur T_1 abgeführt (Kontakt mit dem kälteren Wärmereservoir)
$4 \rightarrow 1$: Adiabatische Kompression, Erwärmung

Der Verlauf der Kurve im pV-Diagramm hängt von der speziellen Art des Arbeitsmediums ab. (Für ein ideales Gas muß der Adiabatenkoeffizient $\gamma = c_p/c_v$ gegeben sein)



Aus dem pV-Diagramm kann man insbesondere die insgesamt vom System während des Kreisprozesses geleistete Arbeit ablesen. Diese ist gleich der Fläche innerhalb der Kurve:

$$A = \oint p dV$$

Im TS-Diagramm ist die Fläche innerhalb der Kurve ebenfalls gleich der geleisteten Arbeit, weil nach dem Energieerhaltungssatz gilt:

$$0 = \Delta E_{ges} = \oint T dS - \oint p dV$$

Wirkungsgrad bei Kältemaschine und Wärmepumpe

Bei diesen Maschinen wird durch Arbeitszufuhr Wärme von einem kälteren zu einem heißeren Wärmereservoir befördert. Der "Nutzeffekt" ist bei der Kältemaschine die dem kälteren Reservoir entzogene, bei der Wärmepumpe die dem heißeren Reservoir zugeführte Wärme. Dieser Tatsache

kann man durch eine spezielle Definition des Wirkungsgrades für die jeweilige Maschine Rechnung tragen:

Kältemaschine : $\eta(K.M.) \equiv \frac{Q_1}{A}$
Wärmepumpe: $\eta(W.P.) \equiv \frac{Q_2}{A}$

Für eine reversibel zwischen zwei Temperaturniveaus arbeitende Maschine ergibt sich damit jeweils, wieder mit Hilfe von $A = Q_2 - Q_1$ und $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$:

$$\eta(K.M.) \equiv \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

$$\eta(W.P.) \equiv \frac{T_2}{T_2 - T_1}$$

(Der solchermaßen definierte Wirkungsgrad $\eta(K.M.)$ kann offenbar Werte zwischen 0 und ∞ annehmen; $\eta(W.P.)$ ist auf Werte im Bereich 1 bis ∞ beschränkt)

Zusammenfassung

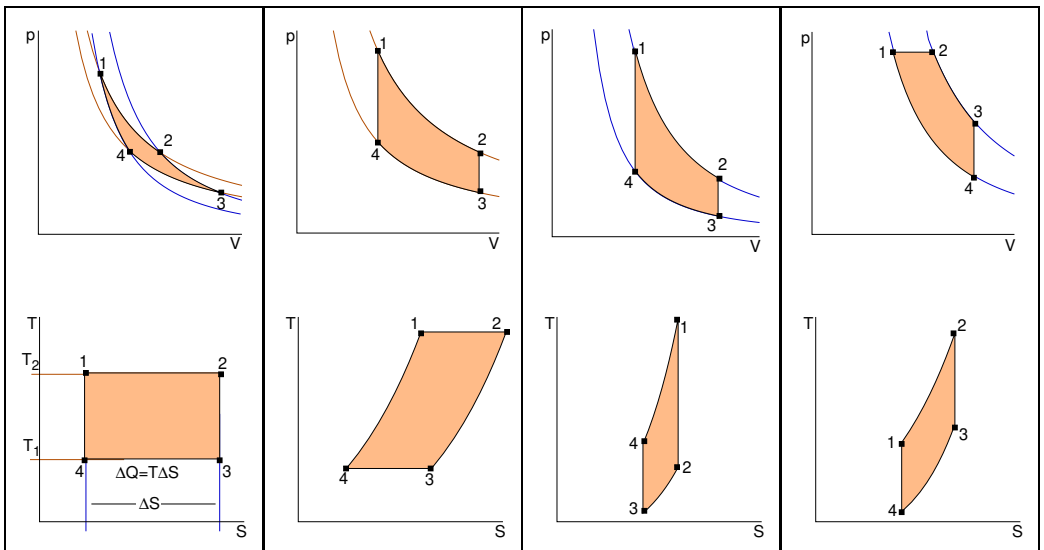
Der Wirkungsgrad einer **reversibel** zwischen **zwei** Temperaturniveaus $T_2 > T_1$ arbeitenden Wärmekraftmaschine ist immer gegeben durch

$$\eta_{rev}(\equiv \frac{A}{Q_{zu}}) = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Dies folgt aus dem Energieerhaltungssatz und der Tatsache, daß die Gesamtentropieänderung beim reversiblen Prozeß verschwindet. Der Wirkungsgrad einer irreversibel zwischen diesen Temperaturniveaus arbeitenden Maschine ist immer kleiner.

Beispiele für Kreisprozesse

Im folgenden sind (zusätzlich zum idealisierten Carnot-Prozeß) einige sogenannte "Vergleichsprozesse" aufgeführt, die den Arbeitszyklus realer Wärmekraftmaschinen angenähert beschreiben sollen.



Carnot-Prozeß: isotherm - adiabatisch - isotherm - adiabatisch	Stirling-Prozeß: isotherm - isochor - isotherm - isochor	Otto-Prozeß: adiabatisch - isochor - adiabatisch - isochor	Diesel-Prozeß: isobar - adiabatisch - isochor - adiabatisch

2 Phasengleichgewichte und Lösungen

2.1 Phasengleichgewichte

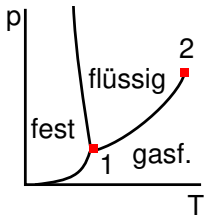
Verschiedene Zustände eines Stoffes, die gleichzeitig im Gleichgewicht miteinander existieren können, werden als verschiedene Phasen dieses Stoffes bezeichnet.

Beispiele für verschiedene Phasen:

gasförmig, flüssig, fest, ferromagnetisch, paramagnetisch, antiferromagnetisch, normalleitend/supraleitend, normalfluid/suprafluid, kubisch-raumzentriert/kubisch flächenzentriert, "Eis 8"/"Eis 9"

Im **Phasendiagramm** trägt man ein, welche Phase einer Substanz bei gegebenen Werten von p,T stabil ist. Eine Kurve, in der sich die Gebiete zweier Phasen berühren, heißt Grenzkurve. Auf ihr liegen die Punkte (p,T), für die ein Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen möglich ist.

Beispiel: Phasendiagramm von H_2O



(1) Tripelpunkt: Bei diesen Werten von p,T können alle drei Phasen miteinander im GGW existieren.

(2) kritischer Punkt: Hier endet die Grenzkurve flüssig-gasförmig. Wenn man von der flüssigen in die gasförmige Phase übergeht auf einem Weg oberhalb des kritischen Punktes, der die Grenzkurve nicht schneidet, so findet dabei kein Phasenübergang statt. Oberhalb der kritischen Temperatur und oberhalb des kritischen Druckes ist eine Unterscheidung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase nicht mehr möglich. Im kritischen Punkt werden die Dichten von Flüssigkeit und Gas gleich groß.

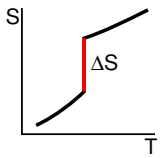
Wenn zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, dann ist zwischen ihnen Wärmeaustausch, Teilchenaustausch und Druckausgleich möglich. Es gilt deshalb:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ p_1 &= p_2 \\ \mu_1 &= \mu_2 \end{aligned}$$

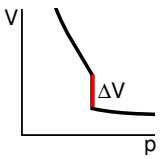
Bei Phasenübergängen **1. Ordnung** springt die erste Ableitung eines thermodynamischen Potentials, bei Phasenübergängen **2. Ordnung** die zweite Ableitung.

Für die freie Enthalpie G(T,p) bedeutet das bei einem Phasenübergang erster Ordnung:

- $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ springt, d.h. es gibt eine Entropiedifferenz ΔS zwischen beiden Phasen. Dem entspricht eine "latente Wärme" $\Delta Q = T\Delta S$, die beim Übergang von der einen in die andere Phase zugeführt werden muß. Insbesondere ist durch Angabe von (T,p) allein beim Phasenübergang die Entropie des Systems nicht eindeutig festgelegt.
- $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ springt, d.h. es gibt eine Differenz der spezifischen Volumina, also der Dichten, der beiden Phasen. Das bedeutet, daß durch Angabe von (T,p) allein das Volumen des Systems nicht eindeutig festgelegt ist: Solange die beiden Phasen im GGW miteinander existieren, kann das Volumen verändert werden, ohne daß sich (T,p) ändern müssen: Bei isothermer Kompression wird z.B. mehr Gas kondensieren, so daß der Druck gleich bleibt.



S als Funktion von T (bei festem p) springt bei der Übergangstemperatur. Genauso ergibt sich der Sprung, wenn man S als Funktion von p bei festem T aufträgt. (Bem.: S nimmt - wie im Diagramm gezeigt - mit wachsendem T immer zu, weil $c_p > 0$ ist)

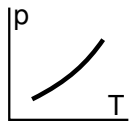


V als Funktion von p (bei festem T) springt beim Druck des Phasenüberganges. Entsprechend ergibt sich dieser Sprung in einem Diagramm von V als Funktion von T bei festem p. (Bem.: V muß mit wachsendem p abnehmen, weil $\kappa_T > 0$ ist)

2.2 Die Clausius-Clapeyron-Gleichung

Für das GGW zweier Phasen gilt: $T_1 = T_2 \equiv T$, $p_1 = p_2 \equiv p$ und außerdem

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



Grenzkurve im pT-Diagramm

Diese Gleichung stellt eine Beziehung zwischen p und T her, die für alle Punkte (p,T) auf der Grenzkurve erfüllt sein muß. Bei expliziter Kenntnis der chemischen Potentiale der beiden Phasen könnte man also im Prinzip hieraus die Grenzkurve bestimmen.

Aber auch dann, wenn man nur die Übergangswärme und die Differenz der spezifischen Volumina der beiden Phasen (im Punkt des Übergangs) kennt, kann man einen Ausdruck für die Grenzkurve herleiten. Dabei ist natürlich von einem Phasenübergang erster Ordnung die Rede, denn nur dann tritt eine Übergangswärme auf (Sprung in S).

Wegen $G(T,p,N) = N\mu(T,p)$ das chemische Potential μ gleich der spezifischen freien Enthalpie g. Entlang der Grenzkurve gilt also $g_1 = g_2$ und somit

$$d(g_1 - g_2) \equiv 0$$

Aus dieser Gleichung läßt sich mit Hilfe von $dg = -sdT + vdp$ ein Ausdruck für die Steigung der Grenzkurve $p(T)$ ableiten. Dazu betrachtet man p als Funktion von T und differenziert nach T:

$$\begin{aligned} 0 \equiv \frac{d(g_1 - g_2)}{dT} &= \frac{\partial}{\partial T}(g_1 - g_2) + \frac{dp}{dT}\frac{\partial}{\partial p}(g_1 - g_2) \\ &= -(s_1 - s_2) + (v_1 - v_2)\frac{dp}{dT} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich die Clausius-Clapeyron-Gleichung für die Grenzkurve p(T) bei einem Phasenübergang erster Ordnung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{1}{T}\frac{\Delta Q}{v_2 - v_1}$$

Dabei ist $\Delta Q = T(s_2 - s_1)$ die Übergangswärme (pro Teilchen) für den Übergang von 1 nach 2. Wenn dabei dem System Wärme zugeführt werden muß, so ist ΔQ positiv. Die Clausius-Clapeyron Gleichung stellt eine Differentialgleichung erster Ordnung für die Funktion p(T) dar.

Beispiel: Dampfdruckkurve

Im allgemeinen hängen die Übergangswärme und die Differenz der spezifischen Volumina der beiden Phasen von der Temperatur ab. Erst bei Kenntnis dieser Abhängigkeit kann man die Clausius-Clapeyron Gleichung lösen. Unter einigen vereinfachenden Annahmen kann man die Dampfdruckkurve p(T), also die Grenzkurve für den Übergang flüssig-gasf., explizit hinschreiben:

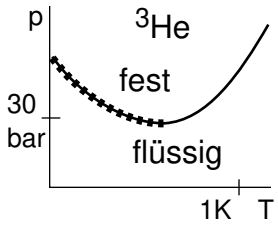
- Annahme 1: $v_{gas} \gg v_{fl}$, so daß man v_{fl} vernachlässigen kann
- Annahme 2: ΔQ hängt nicht von T ab
- Annahme 3: v_{gas} hängt von (p,T) über die Zustandsgleichung des idealen Gases ab: $pv_{gas} = kT$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{1}{T}\frac{\Delta Q}{\Delta v} = \frac{1}{T}\frac{\Delta Q}{v_{gas} - v_{fl}} \\ &\approx \frac{1}{T}\frac{\Delta Q}{v_{gas}} = \frac{1}{T^2}\frac{p}{k}\Delta Q \\ \Rightarrow \frac{dp}{p} &= \frac{\Delta Q}{k}\frac{dT}{T^2} \\ \Rightarrow lnp &= -\frac{\Delta Q}{k}\frac{1}{T} + const \end{aligned}$$

$$\Rightarrow p(T) = p_0 e^{-\frac{\Delta Q}{kT}}$$

Beispiel: Pomerantschuk-Kühlung



Die Grenzkurve zum Übergang zwischen festem und flüssigem Helium-3 verläuft in einem gewissen Bereich mit einer negativen Steigung. Aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung erkennt man, daß in diesem Bereich die Entropie der festen Phase **größer** sein muß als die der flüssigen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{fl} - s_{fest}}{v_{fl} - v_{fest}} < 0$$

$$\Rightarrow s_{fest} > s_{fl}$$

Daher gilt $\Delta Q > 0$ beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase. (Man beachte den Unterschied zum Wasser: Zwar ist die Steigung der Grenzkurve flüssig-fest beim Wasser auch negativ, aber nicht etwa weil die Entropie des Eises größer wäre, sondern weil das spezifische Volumen der flüssigen Phase geringer ist. Um Eis zu schmelzen muß man Wärme zuführen.)

Man sieht daran:

- Festes Helium-3 hat in diesem Bereich eine größere Entropie als die flüssige Phase
- Flüssiges He-3 kann durch Wärmezufuhr fest werden
- Durch adiabatische Kompression, bei der der Übergang flüssig-fest stattfindet, kann das System abgekühlt werden (Prinzip der "Pomerantschuk-Kühlung")

2.3 Systeme mit mehreren Komponenten

Bei einem homogenen System, das mehrere Komponenten (verschiedene Stoffe) enthält, sind anstatt nur einer Teilchenzahl N nun die Teilchenzahlen $N_1, \ldots, N_k$ aller k Komponenten anzugeben:

$$E = E(S, V, N_1, \ldots, N_k)$$

Zu jeder Komponente gehört ein chemisches Potential:

$$\mu_i = \frac{\partial E}{\partial N_i}$$

Bei dieser Ableitung sind S,V und alle Teilchenzahlen mit Ausnahme von N_i konstant zu halten.

Aus dem Satz von Euler über homogene Funktionen kann man sich jetzt wieder in bekannter Weise Aussagen über die thermodynamischen Potentiale beschaffen:

$$\begin{aligned} S(\lambda E, \lambda V, \lambda N_1, \ldots, \lambda N_k) &= \lambda S(E, V, N_1, \ldots, N_k) \\ \Rightarrow S &= E\frac{\partial S}{\partial E} + V\frac{\partial S}{\partial V} + \sum_{i=1}^{k} N_i \frac{\partial S}{\partial N_i} \\ &= \frac{E}{T} + \frac{p}{T}V - \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{k} \mu_i N_i \end{aligned}$$

Für die freie Enthalpie $G = E - TS + pV$ erhält man daraus:

$$G = \sum_{i=1}^{k} \mu_i N_i$$

Das thermodynamische Potential im großkanonischen Ensemble ist nun folgendermaßen definiert:

$$\Phi(T, V, \mu_1, \ldots, \mu_k) \equiv E - TS - \sum_{i=1}^{k} \mu_i N_i$$

Durch Einsetzen des Ergebnisses für S erhält man hier wieder: $\Phi = -pV$, also dasselbe Ergebnis wie bei einer Komponente. Es sei aber darauf hingewiesen, daß p,V nicht die natürlichen Variablen dieses Potentials sind.

Statt der Teilchenzahlen N_i kann man auch die Konzentrationen c_i betrachten, die durch $c_i = \frac{N_i}{N}$ definiert sind. Dabei ist $N = \sum N_i$ die Gesamtteilchenzahl. Es gilt natürlich $\sum c_i = 1$.

Um für dieses System ein Phasendiagramm zu erstellen, muß man nicht nur wie bisher die Abhängigkeit des Systems von p,T, sondern zusätzlich noch von den Konzentrationen c_i berücksichtigen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß diese wegen $\sum c_i = 1$ nicht unabhängig voneinander sind, so daß tatsächlich nur k-1 unabhängige Konzentrationen vorzugeben sind. Zusammen mit p,T besitzt das System demnach $2 + k - 1 = k + 1$ Freiheitsgrade.

2.4 Systeme mit mehreren Komponenten und Phasen

Für ein System aus k Komponenten und r Phasen ergeben sich im GGW folgende Bedingungen. Dabei numeriert der obere Index die Phasen und der untere die Komponenten durch.

$$\begin{aligned} p^{(1)} = p^{(2)} = \ldots = p^{(r)} &\equiv p \\ T^{(1)} = T^{(2)} = \ldots = T^{(r)} &\equiv T \\ \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \ldots &= \mu_1^{(r)} \\ \vdots & \vdots \\ \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \ldots &= \mu_k^{(r)} \end{aligned}$$

Für die chemischen Potentiale hat man damit $k(r-1)$ Gleichungen: Für k Komponenten jeweils $r-1$ Gleichungen. Wenn man schon berücksichtigt, daß T,p für alle Phasen gleich sind, so bleiben noch $k-1$ unabhängige Konzentrationen für die r Phasen, also insgesamt $r(k-1)+2$ unabhängige Variablen (die $c_i^{(j)}$ und T,p). Da diese Variablen aber über die $k(r-1)$ Gleichungen für die chemischen Potentiale verknüpft sind, ergibt sich schließlich für die Zahl der Freiheitsgrade des Systems:

$$\begin{aligned} f &= 2 + r(k-1) - k(r-1) \Leftrightarrow \\ f &= 2 + k - r \end{aligned}$$

Dies ist die **Gibbs'sche Phasenregel**. (k: Zahl der Komponenten, r: Zahl der Phasen)

Die Zahl der Freiheitsgrade gibt an, wieviele unabhängige Variablen geändert werden dürfen, so daß das System immer noch in dem Phasen-GGW mit der gegebenen Zahl von Phasen und Komponenten bleibt. Alle anderen Größen sind dann von diesen Variablen abhängig. Mit anderen Worten: Die Zahl der Freiheitsgrade ergibt die Dimension der Mannigfaltigkeit, auf der die Punkte $(p, T, c_1^{(1)}, \ldots, c_k^{(r)})$ liegen dürfen, damit das System in diesem Phasen-GGW ist.

Beispiele:

Einkomponentiges System (k=1)

- Eine Phase (r=1): f=2+1-1=2: Das Gebiet einer Phase im (p,T)-Diagramm ist eine Fläche (zweidimensional), innerhalb der (p,T) beliebig variiert werden kann
- Zwei Phasen (r=2): f=2+1-2=1: Die Punkte (p,T), in denen das GGW der beiden Phasen möglich ist, bilden eine Kurve(eindimensional): Wenn man T ändert und auf der Kurve bleiben möchte, muß p entsprechend verändert werden: p=p(T)
- Drei Phasen (r=3): f=2+1-3=0: Ein GGW aller drei Phasen ist nur in einem Punkt (p,T) möglich, dem Tripelpunkt. Jede Veränderung von (p,T) führt aus diesem GGW heraus.

Mischungen (hier mit k=2 Komponenten)

- Eine Phase (r=1): f=2+2-1=3: Es können p,T,c variiert werden
- Zwei Phasen (r=2): f=2+2-2=2: Es können z.B. p,T variiert werden. Die Konzentrationen, die sich einstellen müssen, damit weiterhin beide Phasen im GGW existieren, sind dann durch p,T festgelegt

2.5 Verdünnte Lösungen

Für das reine Lösungsmittel sei die freie Enthalpie $G_0 = G_0(p, T, N)$, wobei N die Teilchenzahl des Lösungsmittels ist. Nach Zugabe einer kleinen Teilchenzahl n' eines lösbaren Stoffes stellt

das System eine Mischung dar, deren freie Enthalpie $G(p,T,N,n')$ beträgt. In der Statistischen Physik wird gezeigt, daß für eine geringe Zahl n' von gelösten Teilchen (verdünnte Lösung) gilt:

$$G(p,T,N,n') = G_0(p,T,N) + n'kT\ ln\frac{n'}{eN} + n'\Psi(p,T) + \ldots$$

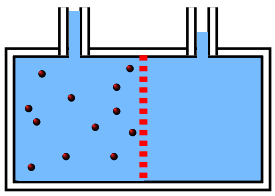
Man beachte, daß dies wegen dem ln-Term nicht einfach eine Taylorentwicklung von G nach n'/N ist: G ist als Funktion von n' bei $n' = 0$ nichtanalytisch. Aus G kann man das chemische Potential des Lösungsmittels berechnen, das sich nach Zugabe des gelösten Stoffes ergibt:

$$\begin{aligned} \mu_{LM} &= \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p,n'} \\ &= \left(\frac{\partial G_0}{\partial N}\right)_{T,p} - kT\frac{n'}{N} \equiv \mu_0 - kTc \end{aligned}$$

Dabei ist μ_0 das chemische Potential des reinen Lösungsmittels und $c = \frac{n'}{N}$ die Konzentration des gelösten Stoffes.

Diese Beziehung zwischen μ_{LM} und c reicht aus, um Gesetze für den osmotischen Druck, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung und Dampfdruckerniedrigung abzuleiten.

Osmotischer Druck



Wenn durch eine semipermeable Membran zwischen zwei Teilen eines Flüssigkeitsgefäßes nur das Lösungsmittel, nicht aber der darin gelöste Stoff treten kann, wird sich eine Druckdifferenz aufbauen, falls die Konzentrationen des gelösten Stoffes in beiden Teilen unterschiedlich sind. Diese Druckdifferenz heißt "Osmotischer Druck".

Die GGW-Bedingungen lauten:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ \mu_{LM,1} &= \mu_{LM,2} \end{aligned}$$

Dagegen gilt **nicht** $p_1 = p_2$, denn die Membran ist nicht beweglich, so daß keine Volumenänderung und damit auch kein Druckausgleich erfolgen kann. Außerdem ist das chemische Potential des gelösten Stoffes auf beiden Seiten der Membran i.allg. verschieden, weil für diesen Stoff kein Teilchenaustausch durch die Membran hindurch erfolgen kann.

Aus der Bedingung $\mu_{LM,1}(p_1,T,c_1) = \mu_{LM,2}(p_2,T,c_2)$ folgt mit $\mu_{LM} = \mu_0 - ckT$:

$$\mu_0(p_1,T) - c_1kT = \mu_0(p_2,T) - c_2kT$$

Für eine kleine Druckdifferenz $p_1 - p_2$ kann man entwickeln:

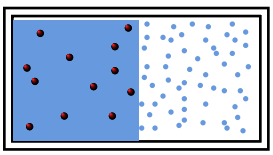
$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p}\right)_T (p_1 - p_2) &= (c_1 - c_2)kT \\ v\Delta p &= \Delta ckT \\ \Delta p &= \Delta c\frac{kT}{v} \end{aligned}$$

Wenn nur auf einer Seite der Membran der Stoff gelöst ist ($c_2 = 0, c_1 = c = \Delta c$), so ergibt sich für den osmotischen Druck ("**van't Hoffsches Gesetz**"):

$$\Delta p = c\frac{kT}{v} = \frac{n'kT}{V}$$

Dabei ist n' die Anzahl der Teilchen des gelösten Stoffes und V das Volumen des Lösungsmittels. Dieses Gesetz sieht aus wie die Zustandsgleichung eines idealen Gases, wobei allerdings eine Druckdifferenz an die Stelle des Druckes tritt.

Berührung von Phasen des Lösungsmittels



Die Situation ist jetzt völlig anders als beim osmotischen Druck: Dort hatte man eine einzige Phase des Lösungsmittels auf beiden Seiten einer Membran (mit $p_1 \neq p_2$), hier liegen zwei verschiedene Phasen (mit $p_1 = p_2 = p$) vor.

Die GGW-Bed. lauten nun:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_2 \\ T_1 &= T_2 \\ \mu_{LM,1} &= \mu_{LM,2} \\ \mu_{GS,1} &= \mu_{GS,2} \end{aligned}$$

(μ_{GS} ist das chemische Potential des gelösten Stoffes)

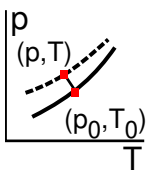
Nach der Gibbschen Phasenregel hat dieses System mit zwei Komponenten und zwei Phasen 2+2-2=2 Freiheitsgrade: Bei Vorgabe von p,T sind die Konzentrationen des gelösten Stoffes in beiden Phasen eindeutig festgelegt.

Die Bedingung für das chemische Potential des Lösungsmittels in beiden Phasen lautet nun, mit $\mu_{LM} = \mu_0 - ckT$:

$$\mu_{0,1}(p,T) - c_1 kT = \mu_{0,2}(p,T) - c_2 kT \qquad (1)$$

Durch diese Gleichung wird die Grenzkurve p(T) des Phasen-GGWs der beiden Lösungsmittel-Phasen bei Anwesenheit des gelösten Stoffes festgelegt. Es geht nun um die Frage, wie sich diese Grenzkurve durch Zugabe des lösbaren Stoffes verändert hat. Sei also (p_0, T_0) ein Punkt der Grenzkurve des reinen Lösungsmittels. Dafür muß gelten:

$$\mu_{0,1}(p_0,T_0) = \mu_{0,2}(p_0,T_0) \qquad (2)$$



Grenzkurven der Lösung und des reinen Lösungsmittels

Unter der Annahme, daß (p, T) auf der Grenzkurve der Lösung nur wenig von (p_0, T_0) verschieden ist, kann man eine Entwicklung von $\mu_0(p, T)$ nach $\Delta p \equiv p - p_0$ und $\Delta T \equiv T - T_0$ ansetzen. Durch Kombination der beiden Gleichungen (1) und (2) erhält man dann:

$$\left(\frac{\partial \mu_{0,1}}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial \mu_{0,1}}{\partial T}\right)_p \Delta T - c_1 kT = \left(\frac{\partial \mu_{0,2}}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial \mu_{0,2}}{\partial T}\right)_p \Delta T - c_2 kT$$

Mit der spezifischen Entropie $s = -\frac{\partial \mu}{\partial T}$ und dem spezifischen Volumen (des Lösungsmittels) $v = \frac{\partial \mu}{\partial p}$ ergibt sich:

$$(s_2 - s_1)\Delta T + (v_1 - v_2)\Delta p = (c_1 - c_2)kT$$

Durch Einsetzen der Übergangswärme $\Delta Q = T(s_2 - s_1)$ (Energie, die pro Teilchen des Lösungsmittels für den Übergang von Phase 1 nach Phase 2 zugeführt werden muß) erhält man:

$$\frac{\Delta Q}{T}\Delta T + (v_1 - v_2)\Delta p = (c_1 - c_2)kT$$

Δp und ΔT bedeuten hier die Abweichung von der Grenzkurve des reinen Lösungsmittels (und nicht etwa eine am System meßbare Druckdifferenz wie beim Osmotischen Druck).

Spezialfälle:

- Wie verändert sich die Temperatur des Phasenüberganges bei Zugabe des lösbaren Stoffes bei fest vorgegebenem Druck p?

  $$\Delta p = 0 \Rightarrow \Delta T = \frac{c_1 - c_2}{\Delta Q} kT^2$$

  Falls z.B. 1 die flüssige und 2 die feste Phase ist und der zugegebene Stoff sich in der festen Phase nicht löst ($c_2 = 0$), so gilt mit $c_1 = c$:

  $$\Delta T = kT^2 \frac{c}{\Delta Q}$$

  Da beim Gefrieren ($1 \to 2$) Wärme abgegeben wird, ist $\Delta Q < 0$ und damit $\Delta T < 0$: **Gefrierpunktserniedrigung**!

  Wenn 1 die flüssige und 2 die gasförmige Phase darstellt und der in der flüssigen Phase gelöste Stoff nichtflüchtig ist ($c_2 = 0$), so gilt wegen $\Delta Q > 0$ nun $\Delta T > 0$: **Siedepunktserhöhung**!

- Wie verändert sich der zum Phasenübergang bei festem T gehörende Druck, wenn man den lösbaren Stoff zugibt?

  $$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta p = \frac{c_1 - c_2}{v_1 - v_2} kT$$

  Wenn 1 die gasförmige und 2 die flüssige Phase ist, dann ergibt sich wegen $v_2 \ll v_1$:

  $$\Delta p \approx \frac{c_{gas} - c_{fl}}{v_{gas}} kT \approx p_0(c_{gas} - c_{fl}) \approx -p_0 c_{fl}$$

  Hierbei wurde für das Gas die ideale Gasgleichung $pv = kT$ mit $p \approx p_0$ verwendet. Außerdem wurde $c_{gas} = 0$ vorausgesetzt: Der lösbare Stoff soll nur im flüssigen Lösungsmittel vorliegen. Damit gilt für die **Dampfdruckerniedrigung bei Lösungen** ("**Raoul'sches Gesetz**"):

  $$\frac{\Delta p}{p_0} = -c$$

  c ist die Konzentration des lösbaren Stoffes in der flüssigen Phase, p_0 der ursprüngliche Dampfdruck des reinen Lösungsmittels.

2.6 Die Van-der-Waals Zustandsgleichung

Die Van-der-Waals Gleichung ist eine Zustandsgleichung, die genähert das Verhalten realer Gase beschreibt. Dabei wird, im Gegensatz zur Zustandsgleichung des idealen Gases, die Wechselwirkung der Teilchen (und damit auch deren Eigenvolumen) berücksichtigt.

$$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = NkT$$

Die Koeffizienten a, b hängen dabei von der Teilchenzahl N ab (b ist proportional zu N, a zu N^2). Üblicherweise werden a, b auf ein Mol bezogen.

In der Statistischen Physik wird gezeigt:

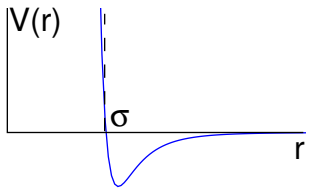
Die Van-der-Waals Gleichung steht in engem Zusammenhang mit der "Virialentwicklung" (5.5), d.h. einer Entwicklung des Druckes nach Potenzen der Dichte.

Mit $\frac{a}{N^2} \equiv a'$, $\frac{b}{N} \equiv b'$ und der Dichte $n \equiv \frac{N}{V}$ ergibt sich aus der VdW-Gleichung mittels Division durch V:

$$\begin{aligned}
(p + a'n^2)(1 - b'n) &= nkT \\
\Rightarrow p &= \frac{nkT}{1 - b'n} - a'n^2 \\
\Rightarrow \frac{p}{kT} &= \frac{n}{1 - b'n} - \frac{a'}{kT}n^2 \\
\Rightarrow \frac{p}{kT} &\approx n + (b' - \frac{a'}{kT})n^2 + \ldots
\end{aligned}$$

Die Koeffizienten dieser Entwicklung von p nach n können nun mit dem Ergebnis der Virialentwicklung verglichen werden. Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned}
b' &= 4 \cdot \frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \\
a' &= -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} r^2 V(r) dr
\end{aligned}$$

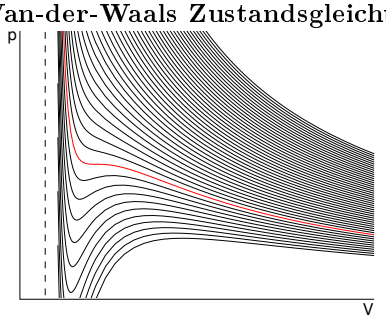


V(r) ist dabei das Wechselwirkungspotential der Teilchen, das als eine Funktion des Abstandes r der Teilchenzentren angesetzt wird. σ bedeutet den Wert von r, für den V(r) eine Nullstelle hat. Man kann $\frac{\sigma}{2}$ als Teilchenradius auffassen.

Die Bedeutung der beiden Koeffizienten a,b kann demnach anschaulich so zusammengefaßt werden:

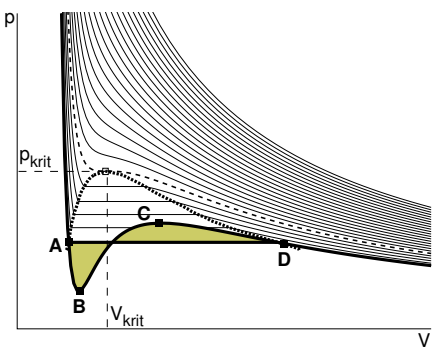
- b hängt mit dem Eigenvolumen der Teilchen zusammen. Dieses muß vom Volumen des Gasbehälters abgezogen werden, um das Volumen zu erhalten, das den Teilchen für ihre Bewegung tatsächlich zur Verfügung steht. Deshalb steht in der VdW-Gleichung $V - b$ anstelle von V.
- a ist eine Konsequenz der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Der tatsächlich innerhalb des Gasvolumens herrschende Druck ("Binnendruck") ist größer als der Druck p, welcher auf die Behälterwand ausgeübt wird, weil die gegen die Wand anlaufenden Teilchen von den anderen Teilchen im Gasvolumen "zurückgezogen" werden. Deshalb steht in der VdW-Gleichung $p + \frac{a}{V^2}$ anstelle von p.

2.6.1 PV-Diagramm zur Van-der-Waals Zustandsgleichung



In diesem pV-Diagramm sind die Isothermen zur VdW-Zustandsgleichung gezeigt. Die gestrichelte Linie gibt das minimale Volumen b an.

An der positiven Steigung der Kurven in einigen Bereichen erkennt man, daß die VdW-Gleichung nicht für alle Werte von (p, V) eine zulässige Zustandsgleichung eines Stoffes darstellt. Denn in diesen Bereichen wäre wegen $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$ die isotherme Kompressibilität **negativ**, was für einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand eines Stoffes nicht sein kann (1.14). Zumindest in diesen Bereichen muß also das pV-Diagramm einer Substanz, die durch die VdW-Gleichung (näherungsweise) beschrieben wird, anders aussehen. Tatsächlich steigt bei Kompression (Volumenverminderung) zuerst der Druck p des Gases an, bis der Dampfdruck der jeweiligen Temperatur erreicht ist. Bei weiterer Volumenverringerung kondensiert Gas zu Flüssigkeit und der Druck bleibt konstant gleich dem Dampfdruck. Erst wenn sich nur noch Flüssigkeit in dem Gefäß befindet, steigt der Druck wieder an. Dies ist in dem folgenden Diagramm gezeigt:



PV-Diagramm für das VdW-Gas mit Zweiphasengebiet: Kritische Isotherme (gestrichelt) und Grenzkurve des Zweiphasengebietes (punktiert). Für eine spezielle Isotherme sind exemplarisch die Grenzen A,D des Zweiphasengebietes eingezeichnet. B,C sind Punkte mit horizontalen Tangenten. Die Maxwell-Konstruktion besagt, daß die markierten Flächen oberhalb und unterhalb von AD gleich groß sein müssen.

Man erkennt in diesem Diagramm, daß ein Zweiphasengebiet, in dem Gas und Flüssigkeit koexistieren, nur für Temperaturen unterhalb einer sogenannten **kritischen Temperatur** existiert. Die dazugehörige Isotherme ist im Diagramm gestrichelt eingezeichnet. Das Zweiphasengebiet zieht sich bei Annäherung an diese kritische Temperatur auf einen Punkt im pV-Diagramm zusammen. p_{krit}, V_{krit} und T_{krit} kennzeichnen diesen sogenannten **kritischen Punkt** der Substanz. Oberhalb der kritischen Temperatur sind Flüssigkeit und Gas nicht mehr zu unterscheiden. Das Kennzeichen des kritischen Punktes im pV-Diagramm ist, daß er für die zugehörige Isotherme einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente darstellt. Das liegt daran, daß für die kritische Isotherme die Punkte B und C (Punkte mit horizontaler Tangente) und der Wendepunkt im kritischen Punkt zusammenfallen. Druck, Temperatur und Volumen am kritischen Punkt lassen sich deshalb aus folgenden Gleichungen bestimmen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial V}(V_{krit}, T_{krit}) &= 0 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}(V_{krit}, T_{krit}) &= 0 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich:

$$T_{krit} = \frac{8}{27}\frac{a}{Nkb}$$

$$
\begin{aligned}
V_{krit} &= 3b \\
p_{krit} &= \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}
\end{aligned}
$$

Punkte der Isotherme in den Bereichen zwischen A und B bzw. zwischen C und D können als metastabile Zustände realisiert werden ("überhitzte Flüssigkeit" bzw. "unterkühlter Dampf").

2.6.2 Die Maxwell-Konstruktion

Die Größe des Dampfdruckes zu einer gegebenen Temperatur (also die Lage des horizontalen Geradenstücks AD in der Isothermen) erhält man nach der sogenannten "Maxwell-Konstruktion": Die Flächen zwischen Isotherme und Horizontale ober- und unterhalb der Horizontalen müssen gleich groß sein.

Die Begründung dafür ergibt sich folgendermaßen: Im Phasen-GGW zwischen der Flüssigkeit (I) und dem Gas (II) muß Gleichheit der chemischen Potentiale der beiden Phasen bestehen:

$$\mu(v_{II}, T) = \mu(v_I, T)$$

v bedeutet hierbei das spezifische Volumen der jeweiligen Phase. Unter Benutzung von $\mu(v,T) = g = f + pv$ erhält man aus dieser Bedingung:

$$
\begin{aligned}
0 = \mu(v_{II}) - \mu(v_I) &= \int_{v_I}^{v_{II}} \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_T dv = \\
&= \int_{v_I}^{v_{II}} \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T + p + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv \\
&= \int_{v_I}^{v_{II}} v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv \\
&= vp\,|_{v_I}^{v_{II}} - \int_{v_I}^{v_{II}} p(v)dv \\
&= (v_{II} - v_I)p_D - \int_{v_I}^{v_{II}} p(v)dv
\end{aligned}
$$

Weil das gleich Null sein soll, ist die Bedingung für das Phasengleichgewicht beim Dampfdruck p_D:

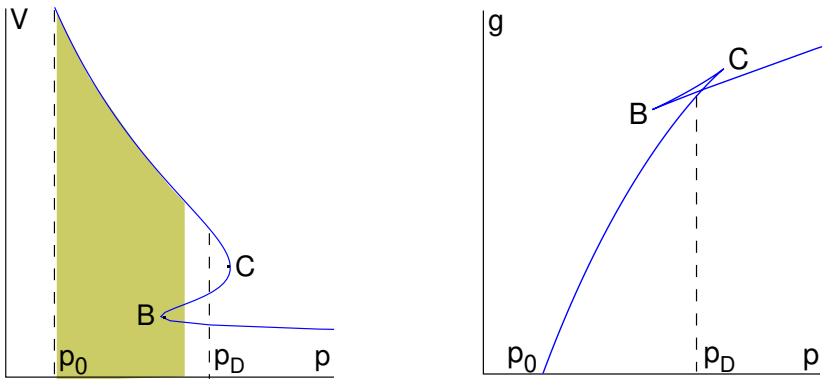
$$(v_{II} - v_I)p_D = \int_{v_I}^{v_{II}} p(v)dv$$

Dieses Argument ist jedoch problematisch, weil darin die Zustandsgleichung in einem Bereich benutzt wird, in dem sie nicht mehr gültig sein kann (zwischen B und C). Das gilt erst recht für eine andere Version dieser Begründung mithilfe eines gedachten Kreisprozesses entlang der Horizontalen AD und zurück über das Kurvenstück DCBA. Denn dann müßten während des Kreisprozesses Zustände mit negativer isothermer Kompressibilität durchlaufen werden (zwischen C und B), die auf jeden Fall instabil sind.

Anstatt das chemische Potential μ (bzw. g) als Funktion des Volumens zu betrachten, wie es oben getan wurde, kann man auch die spezifische freie Enthalpie g in Abhängigkeit von p untersuchen. Entlang einer Isotherme gilt dafür:

$$dg = -sdT + vdp \equiv vdp$$

Man erhält also $g(p) = g(p_0) + \int_{p_0}^{p} v(p)dp$. Dabei ist allerdings zu beachten, daß dp im Bereich zwischen den Punkten B und C negativ wird (vgl. das PV-Diagramm), so daß sich für g nicht eine eindeutige Funktion von p ergibt. g hat vielmehr die unten dargestellte Form.



In dem links gezeigten Diagramm sieht man, wie sich g(p) als Fläche unter der v(p)-Kurve ergibt. Im rechten Diagramm sind die dadurch erhaltenen Werte von g aufgetragen:

Zuerst nimmt g bei wachsenden Werten von p zu, um dann zwischen den Punkten C und B wieder kleiner zu werden, bei gleichzeitig abnehmendem Druck p. Ab dem Punkt B wachsen g und p wieder an. Man deutet den Ast bis zum Punkt C als Kurve der spezifischen freien Enthalpie für das Gas, während der Ast ab dem Punkt B zur Flüssigkeit gehört. Dort, wo sich beide Äste schneiden, sind die spezifischen freien Enthalpien (also auch die chemischen Potentiale) von Flüssigkeit und Gas gleich. Das bedeutet, daß der Druck in diesem Punkt der Druck des Phasen-GGWs ist, also der Dampfdruck p_D. Dies ist nur eine andere Darstellung der Maxwell-Konstruktion.

2.6.3 Verhalten der freien Energie beim Phasenübergang

Wenn im System nur eine Phase vorliegt, gilt für die freie Energie (bei fester Temperatur T):

$$F(V) = Nf(v)$$

Falls jedoch bei fester Temperatur für einen gewissen Bereich des Volumens, $V_1 < V < V_2$, zwei Phasen (1,2) gleichzeitig vorliegen, ist die freie Energie des Systems gleich der Summe der freien Energien der beiden Phasen:

$$F(V) = N_1 f_1(v_1) + N_2 f_2(v_2)$$

$v_1 \equiv \frac{V_1}{N}$, $v_2 \equiv \frac{V_2}{N}$ sind dabei die spezifischen Volumina der beiden Phasen. Diese bleiben für den gesamten Bereich des Phasenübergangs konstant. Es gilt natürlich:

$$\begin{aligned} N_1 + N_2 &= N \\ N_1 v_1 + N_2 v_2 &= V \end{aligned}$$

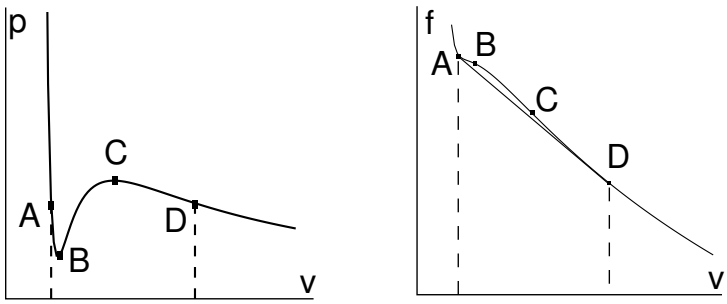
Aus diesen zwei Gleichungen erhält man die Anteile beider Phasen, die sich bei gegebenem Volumen V einstellen. Mit $\frac{N_2}{N} \equiv x$ und $\frac{N_1}{N} = 1 - x$ ergibt sich aus der zweiten Gleichung:

$$x = \frac{V/N - v_1}{v_2 - v_1}$$

Damit gilt für die freie Energie:

$$F = N\left((1-x)f_1(v_1) + xf_2(v_2)\right) = N\left(f_1(v_1) + x(f_2(v_2) - f_1(v_1))\right)$$

Im Bereich des Phasenübergangs verläuft also F(V) als Geradenstück zwischen den Punkten $(V_1, F(V_1))$ und $(V_2, F(V_2))$. Die Steigung dieses Geradenstücks gibt wegen $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$ gerade den Dampfdruck an.



Das rechte Diagramm zeigt die spezifische freie Energie f als Funktion des spezifischen Volumens des Gesamtsystems, v (=V/N). Links ist zum Vergleich das zugehörige pv-Diagramm aufgetragen. Die Kurve f(v) ist nach oben gekrümmt, bis auf den Bereich zwischen B und C, in dem die isotherme Kompressibilität negativ würde. Im Bereich des Phasenübergangs (zwischen A und D) folgt f(v) jedoch nicht der Kurve, sondern dem Geradenstück AD: Das System hat in diesem Bereich eine niedrigere freie Energie, wenn beide Phasen gleichzeitig vorliegen.

3 Thermodynamik im Magnetfeld, Teil 1

3.1 Magnetische Energie

□

Zur Erinnerung: Die Energiedichte des (statischen) Magnetfeldes im Vakuum beträgt (mit $\vec{B}$ als "magnetischer Induktion"):

$$\frac{\vec{B}^2}{8\pi}$$

(CGS-System)

Bei Anwesenheit von Materie hat man für das Magnetfeld $\vec{H}$ (erzeugt durch die "freien Ströme") und die Magnetisierung $\vec{M}$ (magnetisches Moment pro Volumeneinheit):

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$$

Die Energiedichte ist dann

$$\frac{\vec{H}\vec{B}}{8\pi}$$

Es geht darum, die Arbeit zu berechnen, welche durch die Spannungsquelle einer Spule geleistet werden muß, um einen Körper (in der Spule) zu magnetisieren.

Das durch den Strom I erzeugte Magnetfeld ist wegen

$$\oint \vec{H} d\vec{s} = \frac{4\pi}{c} \int \vec{j} d\vec{f}$$

gleich

$$H = \frac{4\pi}{cl} NI$$

(l: Spulenlänge, N: Windungszahl)

Während des Vorgangs soll sich das B-Feld in der Spule ändern. Durch diese Änderung des magnetischen Flusses wird eine Spannung induziert, die bei zunehmender Stromstärke gegen den Strom wirkt (Lenzsche Regel):

$$\oint \vec{E} d\vec{s} = -\frac{1}{c} \int \dot{\vec{B}} d\vec{f}$$

$$\Rightarrow U_{ind} = -\frac{N}{c} \dot{B} A$$

(A: Querschnittsfläche der Spule)

Damit der Stromfluß aufrechterhalten wird, muß die Spannungsquelle eine gleich große, entgegengesetzt gerichtete Spannung aufbringen. Es werden hierbei die Ohmschen Verluste vernachlässigt. Diese würden dazu führen, daß die Spannungsquelle noch eine etwas höhere Spannung aufbringen müßte ($U = -U_{ind} + RI$). Die zusätzlich geleistete Arbeit würde als Wärme "verlorengehen". Wenn man also annimmt, daß keine Ohmschen Verluste auftreten, so muß die Spannungsquelle nur dann Arbeit leisten, wenn sich das Magnetfeld ändert. Nur dann ist die Spannung ungleich Null. Diese Arbeit dient sowohl zur Erhöhung der Energie des Magnetfeldes in der Spule als auch zur Magnetisierung des Körpers. Sie beträgt

$$\begin{aligned} W &= \int UIdt = \int \frac{cl}{4\pi N} H \frac{N}{c} A \dot{B} dt = \\ &= \frac{V}{4\pi} \int H dB \end{aligned}$$

Wenn man dieses Integral vom Anfangszeitpunkt zum Endzeitpunkt erstreckt, erhält man die gesamte von der Spule geleistete Arbeit. Nun könnte man dies als Energieänderung des betrachteten magnetischen Systems ansehen. Da aber selbst ohne den Körper in der Spule eine gewisse Arbeit aufgebracht worden wäre (um das Magnetfeld H in der Spule aufzubauen), spaltet man W in zwei Anteile auf: Ein Anteil ergibt die (Änderung der) Feldenergie für eine leere Spule, der andere wird als Energieänderung des Systems angesehen:

$$\begin{aligned} W &= \frac{V}{4\pi} \int H d(H + 4\pi M) \\ &= \frac{V}{4\pi} \int d\left(\frac{H^2}{2}\right) + V \int H dM \\ &= \frac{V}{8\pi}(H_2^2 - H_1^2) + V \int_1^2 H dM \end{aligned}$$

1 und 2 bezeichnen dabei Anfangs- und Endzustand (-zeitpunkt). Der erste Term ergibt die Energie, die das Feld allein (ohne anwesenden magnetisierbaren Körper) hinzugewonnen hätte. Der zweite Term kann deshalb als Energie aufgefaßt werden, die der Körper hinzugewonnen hat:

$$dE = VHdM$$

Diese Aufspaltung ist aber etwas willkürlich. Man kann auf anderem Wege die Energieänderung "des Systems" berechnen und kommt auf

$$dE = -VMdB$$

Magnetische Energie (im Detail)

Die Leistung, die das elektromagnetische Feld an einer Ladung verrichtet, welche den Betrag q und die Geschwindigkeit $\vec{v}$ hat, ist

$$\vec{F}\vec{v} = q\vec{E}\vec{v}$$

Wenn man eine Ladungsdichte betrachtet, dann ist die Dichte der Leistung

$$\rho\vec{E}\vec{v} = \vec{E}\vec{j}$$

(mit der Stromdichte $\vec{j} = \rho\vec{v}$)

Dies ist die Energie, die dem Feld pro Volumenelement und Zeiteinheit verlorengeht. Das sieht man an dem Energieerhaltungssatz für das elektromagnetische Feld, wie er bei Anwesenheit von Ladungen zu schreiben ist:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\vec{E}^2 + \vec{B}^2}{8\pi}\right) + div\left(\frac{c}{4\pi}(\vec{E} \times \vec{B})\right) = -\vec{E}\vec{j}$$

Die Arbeit, die das elektromagnetische Feld an den Ladungen leistet, dient zur Erhöhung der kinetischen Energie der Ladungen. Wenn trotzdem deren Geschwindigkeit im Mittel konstant bleibt, dann bedeutet das, daß sie diese Energie wieder abgeben (z.B. durch Stöße mit anderen Teilchen). Auf jeden Fall aber ist dies die Energie, welche dem System, das die Ladungen enthält, vom elektromagnetischen Feld zugeführt wird.

Die dem magnetischen System insgesamt während des betrachteten Zeitraums zugeführte Energie beträgt also:

$$\Delta E(System) = \int\int \vec{E}\vec{j} dV\, dt$$

$\vec{j}$ stellt dabei die Stromdichte innerhalb des Systems dar. Die entspricht keinen "freien Strömen" im Sinne der üblichen Definition, sondern es sind Ströme, die zur Magnetisierung $\vec{M}$ des Körpers zusammengefaßt werden. Es ist (Def. von $\vec{M}$!):

$$\vec{j} = c \quad rot\vec{M}$$

Wenn man das probehalber in die Maxwell-Gleichung

$$rot\vec{B} = \frac{4\pi}{c}\vec{j} = 4\pi \quad rot\vec{M}$$

einsetzt, sieht man, daß für $\vec{H} \equiv \vec{B} - 4\pi\vec{M}$ tatsächlich

$$rot\vec{H} = 0$$

gilt, wie es sein soll, wenn keine freien Ströme fließen.

Man hat also für die Energieänderung des Systems

$$\Delta E(Sys) = c\int\int \vec{E} \quad rot\vec{M}\, dV\, dt$$

Um ausschließlich magnetische Größen im Endergebnis zu haben, möchte man unter dem Integral $rot\vec{E}$ erhalten. Denn es gilt schließlich

$$rot\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{B}$$

Zu diesem Zweck benutzt man

$$div(\vec{M} \times \vec{E}) = \vec{E} \quad rot\vec{M} - \vec{M} \quad rot\vec{E}$$

Denn damit kann man den Satz von Gauß anwenden:

$$\begin{aligned}\int \vec{E} \quad rot\vec{M} dV &= \int div(\vec{M} \times \vec{E}) + \vec{M} \quad rot\vec{E} dV \\ &= \int (\vec{M} \times \vec{E}) d\vec{f} + \int \vec{M} \quad rot\vec{E} dV\end{aligned}$$

Das Oberflächenintegral verschwindet, wenn man die Oberfläche außerhalb des Systems legt, wo $\vec{M} = 0$ ist. Das zweite Integral enthält $rot\vec{E}$, wie gewünscht:

$$\begin{aligned}\Delta E(Sys) &= c\int\int \vec{M} \quad rot\vec{E}dVdt \\ &= -\int\int \vec{M}\frac{\partial}{\partial t}\vec{B}dtDV \\ &= -\int\int \vec{M}d\vec{B}dV\end{aligned}$$

Das ist nicht gleich der Arbeit der Spule, denn diese verrichtet natürlich auch noch am Feld Arbeit. Wegen der Energieerhaltung gilt aber jedenfalls:

$$W(Spule) = \Delta E(Sys) + \Delta E(Feld)$$

Zusammenfassung

Arbeit der Spule:

$$\frac{1}{4\pi}\int\int \vec{H}d\vec{B}dV$$

Erhöhung der Energie des Systems :

$$-\int\int \vec{M}d\vec{B}dV$$

Erhöhung der Feldenergie (aus $W(Spule) - \Delta E(Sys)$ oder direkt aus der Definition der Energiedichte des elektromagnetischen Feldes im Vakuum):

$$\frac{1}{4\pi}\int\int \vec{B}d\vec{B}dV$$

Erhöhung der Feldenergie, wenn der magnetisierbare Körper nicht anwesend wäre:

$$\frac{1}{4\pi}\int\int \vec{H}d\vec{H}dV$$

Arbeit der Spule abzüglich dieser letztgenannten Feldenergie :

$$\int\int \vec{H}d\vec{M}dV$$

Letzteres stellt somit eine alternative Definition der Energie des Systems dar, wenn man eine andere Aufspaltung in Feldenergie und Systemenergie wählt.

Es gibt daher (mindst.) zwei mögliche Definitionen für die Energie des magnetischen Systems im Feld, die sich durch die Art der Aufspaltung in Feld- und Systemenergie unterscheiden (die Energieangabe soll sich im folgenden auf die Volumeneinheit beziehen, so daß der Faktor Volumen fortgelassen werden kann):

$$\begin{aligned}E_1 &= E_1(S,B) \\ dE_1 &= TdS - MdB\end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned}E_2 &= E_2(S,M) \\ dE_2 &= TdS + HdM\end{aligned}$$

Die Differenz beträgt $2\pi M^2 - MB$ (+evtl. eine Konstante). Das sieht man wie folgt:

$$\begin{aligned} d(E_1 - E_2) &= (TdS - MdB) - (TdS + HdM) \\ &= -MdB - HdM \\ &= -MdB - (B - 4\pi M)dM \\ &= -MdB - BdM + 4\pi MdM \\ &= -d(MB) + 2\pi d(M^2) \\ &= d(2\pi M^2 - MB) \end{aligned}$$

In der Statistischen Physik ist die Energie der statistische Mittelwert über die Energien der einzelnen Quantenzustände. Der Wert der Energie hängt also davon ab, welche Energiebeiträge man in den Hamiltonoperator (die Hamiltonfunktion) aufnimmt. Bei der Betrachtung von magnetischen Systemen stehen im Hamiltonoperator i.allg. nur Terme der Form

$$-\vec{\mu}\vec{B}$$

für jedes magnetische Moment des Systems. Das führt auf eine Energie $E(S, B)$, die das Differential

$$dE = TdS - MdB$$

hat, entsprechend der ersten oben angegebenen Form.

Diese Willkür in der Definition der Energieänderung "des Systems" kommt bei Kreisprozessen (z.B. Hystereseschleife) gar nicht zum Tragen, denn dann gilt $H_1 = H_2$, so daß der "Feldenergieanteil" verschwindet. Mehr noch: Wegen

$$\oint MdM = \oint d\left(\frac{M^2}{2}\right) = 0$$

ergibt sich (für Kreisprozesse, die in denselben Zustand zurückführen!):

$$\oint HdM = \oint (B - 4\pi M)dM \equiv \oint BdM$$

In analoger Weise erhält man folgende Gleichungskette:

$$\begin{aligned} \oint BdH &= -\oint HdB = 4\pi \oint MdB = -4\pi \oint BdM = \\ &= 4\pi \oint MdH = -4\pi \oint HdM \end{aligned}$$

Das bedeutet, daß man statt $dE = HdM$ genausogut $dE = -MdH$ oder $dE = -MdB$ verwenden könnte, wenn es nur auf die gesamte Energieänderung bei einem solchen Kreisprozeß ankommt.

3.2 Beispiele zur Thermodynamik im Magnetfeld

Die Energie des magnetischen Systems soll als Funktion der Magnetisierung (des gesamten Systems, nicht pro Volumen), der Entropie, des Volumens und der Teilchenzahl gegeben sein:

$$\begin{aligned} E_H &= E_H(S, V, N, M) \\ dE_H &= TdS - pdV + \mu dN + HdM \end{aligned}$$

Die freie Energie soll durch

$$F_H \equiv E_H - TS - HM$$

definiert werden, so daß gilt:

$$\begin{aligned} F_H &= F_H(T,V,N,H) \\ dF_H &= -SdT - pdV + \mu dN - MdH \end{aligned}$$

Der Index H weist darauf hin, daß dies die "freie Energie mit H" ist, im Gegensatz zur durch

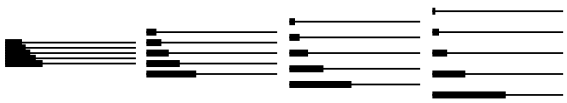
$$\tilde{F} \equiv E_H - TS$$

definierten freien Energie, die eine Funktion der Magnetisierung M wäre. In der Statistischen Physik wird H als Parameter des Hamiltonoperators und damit der Zustandssumme angesehen, so daß sich dort F_H ergibt, wenn man $-kTlnZ$ bildet.

3.2.1 Adiabatische Entmagnetisierung

Wenn man ein magnetisches System "im Wärmebad" (bei fester Temperatur) betrachtet, so wird bei Zunahme des externen Magnetfeldes die Entropie sinken.

Das wird deutlich, wenn man die Besetzung der durch das externe Magnetfeld aufgespaltenen Quantenzustände bei fester Temperatur, aber wachsendem Magnetfeld betrachtet:



Bei großem B-Feld ist die Aufspaltung so stark, daß praktisch nur noch die energetisch günstigsten (tiefsten) Zustände besetzt sind. Die Entropie S ist deshalb kleiner geworden.

Wenn man nun das System in diesem Zustand thermisch isoliert, um dann adiabatisch ($S = const$, keine Wärmezufuhr) das Magnetfeld wieder zu verkleinern, so wird die Temperatur sinken. Denn die Besetzung der Quantenzustände bleibt weiterhin im wesentlichen auf den untersten konzentriert, obwohl die Aufspaltung geringer wird. Das entspricht einer Gibbs-Verteilung zu einer niedrigeren Temperatur:

Die Abnahme der Temperatur bei adiabatischer Entmagnetisierung beträgt, bezogen auf die Änderung des Magnetfeldes:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$$

Nun möchte man dies mit anderweitig meßbaren Größen, z.B. der Wärmekapazität und der Magnetisierung, in Beziehung setzen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S &= \frac{\partial(T,S)}{\partial(H,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,H)}\frac{\partial(T,H)}{\partial(H,S)} \\ &= -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H} \end{aligned}$$

Den Ausdruck im Zähler, $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T$, kann man über eine Maxwell-Relation umformen:

$$\begin{aligned} dF_H &= -SdT - MdH \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T &= \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \end{aligned}$$

Man benötigt also die Magnetisierung M(T,H). Für den Nenner schafft man sich zunächst einmal eine Definition. Die **Wärmekapazität bei konstantem Magnetfeld** ist

$$C_H(T,H) \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H$$

Wenn man jedoch die Magnetisierung M(T,H) schon kennt, so ist es nicht nötig, $C_H(T,H)$ für alle Werte von T,H zu bestimmen. Denn es gilt folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial H}\left(T\frac{\partial S}{\partial T}\right) \\ &= T\frac{\partial^2 S}{\partial H \partial T} = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \\ &= T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H\end{aligned}$$

(Dabei wurde noch einmal die oben angegebene Maxwell-Relation verwendet)

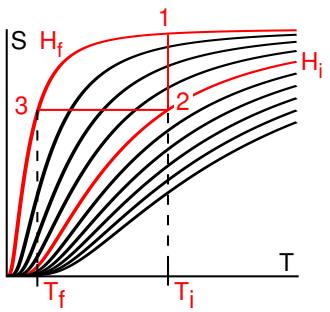
Wenn also $C_H(T,0)$ (Wärmekapazität ohne Magnetfeld) bekannt ist, so kann man sich $C_H(T,H)$ aus

$$C_H(T,H) = C_H(T,0) + \int_0^H T\frac{\partial^2}{\partial T^2}M(T,H')dH'$$

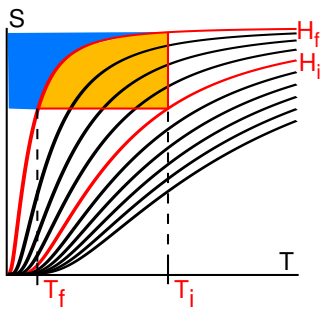
beschaffen.

Um die Temperaturänderung bei adiabatischer Entmagnetisierung zu berechnen, genügt es daher, die Wärmekapazität ohne Magnetfeld $C_H(T,0)$ und die Abhängigkeit der Magnetisierung M (oder der Suszeptibilität χ) von T,H zu kennen.

Den ganzen Vorgang der adiabatischen Entmagnetisierung kann man übersichtlich in einem Diagramm darstellen, in dem S als Funktion von T,H aufgetragen wird. In dem Diagramm sind einige der Kurven S(T,H) für nichtverschwindendes Magnetfeld H eingetragen.

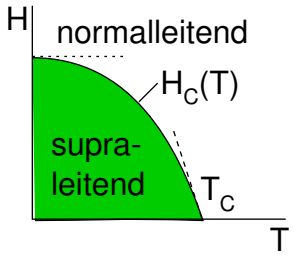


Bei dem betrachteten Prozeß wird zuerst bei fester Temperatur T_i (i="initial") magnetisiert (1-2) und dann bei konstanter Entropie, also adiabatisch, entmagnetisiert (2-3). Dabei sinkt das Magnetfeld vom Wert H_i auf H_f. Die Temperatur nimmt ebenfalls ab und beträgt nach Ende der Entmagnetisierung T_f (f="final"). Beim ersten Schritt (1-2) ist TdS negativ, das System gibt also Wärme ab. Beim zweiten Schritt findet kein Wärmeaustausch statt. Und bei einem dritten Schritt (3-1 entlang der oberen Kurve, bei $H = H_f$) wird das System wieder Wärme von der Umgebung aufnehmen (und dadurch seine Umgebung abkühlen!).



Die dunkle Fläche entspricht der dem System beim letzten Schritt (von der abzukühlenden Umgebung) zugeführten Wärme. Das ganze Rechteck (dunkle und helle Fläche zusammen) ergibt die im ersten Schritt vom System nach außen abgegebene Wärme. Die helle Fläche als Differenz gibt den Überschuß an nach außen abgegebener Wärme an.

3.2.2 Supraleitung



Es sollen hier nur Typ-I-Supraleiter betrachtet werden, bei denen im supraleitenden Zustand das Magnetfeld völlig aus dem Supraleiter hinausgedrängt ist ("Meißnerzustand"). Bei Typ-II-Supraleitern gibt es zusätzlich noch die supraleitende Shubnikov-Phase (Eindringen magnetischer Flußschläuche in den Supraleiter).

Bezeichne $\vec{H}_a$ das äußere Magnetfeld, $\vec{B}$ die magnetische Induktion innerhalb des supraleitenden Materials und $\vec{M}$ dessen gesamtes magnetisches Moment (so daß $\vec{M}/V$ die Magnetisierung ist). Dann gilt (CGS):

$$\vec{B} = \vec{H}_a + 4\pi\frac{\vec{M}}{V}$$

Im normalleitenden Zustand kann näherungsweise $\vec{M} \approx 0$ gesetzt werden, weil die magnetische Suszeptibilität sehr klein ist. Im supraleitenden Zustand dagegen gilt

$$\vec{B} \equiv 0 \Rightarrow \vec{M} = -\frac{V}{4\pi}\vec{H}_a$$

Die Magnetisierung wird also gerade groß genug, um das äußere Feld zu kompensieren.

Es ist nun die Aufgabe, die Grenzkurve zwischen normalleitender und supraleitender Phase im (T,H)-Diagramm zu bestimmen. Dazu benutzt man wieder die bekannte Tatsache, daß ein System im Wärmebad (bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Volumen) seine freie Energie minimiert. Das Differential der zu minimierenden freien Energie $F(T,H)$ ist dabei gegeben durch

$$dF = -SdT - MdH$$

Wenn als innere Energie diejenige Größe gewählt wird, welche das Differential

$$dE = TdS + HdM$$

hat, so gilt

$$F = E - TS - HM$$

Dann, wenn man von einer inneren Energie mit dem Differential $dE = TdS - MdB$ ausgeht, ergibt sich zwar ein anderer Zusammenhang zwischen F und E, aber die zu minimierende freie Energie hat immer das Differential $dF = -SdT - MdH$.

Gleichgewicht eines Systems bei vorgegebenem Magnetfeld H

Es soll die Bedingung aufgestellt werden, welche das Gleichgewicht eines Systems in vorgegebenem Magnetfeld, bei fester Temperatur (und festem Volumen) charakterisiert. Wie im Abschnitt über die Gleichgewichtsbedingungen gezeigt, betrachtet man dazu alle möglichen Prozesse, bei denen die Entropie des Gesamtsystems (aus Wärmebad und dem System selbst) nicht abnimmt. Sei also S_0 die Entropie des Wärmebades und S diejenige des Systems: □

$$0 \leq \Delta S_0 + \Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_0} + \Delta S$$

Dabei soll ΔQ die dem System vom Wärmebad zugeführte Wärmemenge sein. Wenn man die magnetische Arbeit als $+H\Delta M$ ansetzt (aus $dE = TdS + HdM$), gilt:

$$\Delta Q = \Delta E - H\Delta M$$

Also folgt aus der oben gegebenen Ungleichung, bei fester Temperatur T_0 und festem Magnetfeld H:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \frac{1}{T_0}(T_0\Delta S - \Delta E + H\Delta M) \\ \Rightarrow &\quad \Delta(E - T_0 S - HM) \leq 0 \end{aligned}$$

Die Größe $F(T,H) = E - TS - HM$ mit $dF = -SdT - MdH$ nimmt also im thermodynamischen GGW ein Minimum an. Dabei sind T, H fest vorgegeben und das Minimalprinzip bezieht sich auf die Abhängigkeit von anderen Parametern.

Wie im Abschnitt über die magnetische Energie (3.1) erklärt, gibt es in der Definition der inneren Energie eines Körpers im Magnetfeld eine gewisse Willkür, weil die Aufspaltung in einen "Feldenergieanteil" und einen Anteil der inneren Energie nicht eindeutig vorgegeben ist.

Neben der Definition

$$dE = TdS + HdM$$

ist demnach auch

$$d\tilde{E} = TdS - MdB$$

konsistent. Es soll nun geprüft werden, ob die aus der zweiten Definition erhaltene GGW-Bedingung mit der oben abgeleiteten übereinstimmt. Die Wärmezufuhr kann in diesem Fall als

$$\Delta Q = \Delta\tilde{E} + M\Delta B$$

geschrieben werden. Dann folgt aus der Ungleichung für die Veränderung der Entropie des Gesamtsystems:

$$0 \leq \Delta S_0 + \Delta S = \frac{1}{T_0}(T_0\Delta S - \Delta\tilde{E} - M\Delta B)$$

Alle Größen sollen sich hier auf die Volumeneinheit beziehen, so daß man schreiben kann $B = H + 4\pi M$ (sonst müßte man zwischen dem gesamten magnetischen Moment und der Magnetisierung unterscheiden). Daraus folgt bei konstantem H:

$$M\Delta B = M\Delta(H + 4\pi M) = 4\pi M\Delta M = 2\pi\Delta M^2$$

Die Ungleichung ist also äquivalent zu

$$\Delta(\tilde{E} - T_0\Delta S + 2\pi M^2) \leq 0$$

Demnach strebt die Größe

$$\tilde{F} = \tilde{E} - TS + 2\pi M^2$$

im GGW einem Minimum zu. Das sieht zunächt anders aus als die oben gegebene Beziehung $F = E - TS + HM$. Man hat aber zu beachten, daß die Energie $\tilde{E}$ ebenfalls unterschiedlich definiert war. Wenn man das totale Differential von $\tilde{F}$ berechnet, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} d\tilde{F} &= d\tilde{E} - TdS - SdT + 2\pi d(M^2) \\ &= -SdT - MdB + 4\pi MdM \\ &= -SdT - MdH \end{aligned}$$

Es gilt also (evtl. bis auf eine Konstante)

$$F = \tilde{F}$$

... so wie es sein soll.

Im Phasen-GGW müssen die freien Energien von supraleitender und normalleitender Phase übereinstimmen:

$$F_S(T, H_C) \equiv F_N(T, H_C)$$

H_C bedeutet dabei die von der Temperatur abhängige kritische Feldstärke. In einem stärkeren Magnetfeld bricht die Supraleitung zusammen.

Mit $dF_N - dF_S \equiv 0$ (entlang der Grenzkurve) gilt

$$-S_N dT - M_N dH_C \equiv -S_S dT - M_S dH_C$$

Daraus folgt, unter Benutzung von $M_N \approx 0$ und $M_S = -\frac{V}{4\pi} H_C$:

$$\begin{aligned} (S_S - S_N)dT &\equiv \frac{V}{4\pi} H_C dH_C \\ \Rightarrow \frac{dH_C}{dT} &\equiv \frac{4\pi}{V H_C}(S_S - S_N)dT \end{aligned}$$

Man kann diese Beziehung umformulieren mit der latenten Wärme $Q = T(S_N - S_S)$ des Übergangs von der supraleitenden in die normalleitende Phase:

$$\frac{dH_C}{dT} \equiv -\frac{4\pi}{V H_C T} Q dT$$

Weil am absoluten Nullpunkt nach dem Dritten Hauptsatz ("Nernstsches Theorem") die Differenz der Entropien der beiden Phasen, $S_N - S_S$, verschwindet, ist dort auch die Ableitung des kritischen Feldes nach der Temperatur gleich Null: Die Grenzkurve läuft horizontal in die H-Achse.

Außerdem sieht man an dieser Gleichung, daß für $H_C = 0$ (Schnittpunkt der Phasenübergangskurve mit der T-Achse) die latente Wärme verschwindet (es sei denn, es gilt $\frac{dH_C}{dT} \to \infty$, was aber nicht der Fall ist). Das bedeutet, daß in diesem Punkt der Übergang von der supraleitenden zur normalleitenden Phase ein Phasenübergang 2. Ordnung sein kann.

Man kann das kritische Feld $H_C(T)$ in Beziehung setzen zur Differenz $F_S(T, 0) - F_N(T, 0)$ der freien Energien der beiden Phasen bei verschwindendem Feld.

Aus $dF = -SdT - MdH$ folgt für die freie Energie der supraleitenden Phase:

$$\begin{aligned} F_S(T, H) &= F_S(T, H = 0) - \int_0^H M(H')dH' \\ &= F_S(T, H = 0) + \frac{V}{8\pi} H^2 \end{aligned}$$

Dabei wurde $M = -\frac{V}{4\pi} H$ benutzt. In der normalleitenden Phase verhält es sich einfacher, weil dort die Magnetisierung als Null angenähert werden kann:

$$F_N(T, H) = F_N(T, H = 0)$$

Im Phasen-GGW gilt

$$F_S(T, H_C) = F_N(T, H_C) = F_N(T, H = 0)$$

Also

$$F_S(T, H = 0) = F_N(T, H = 0) - \frac{V}{8\pi} H_C^2$$

An dieser Beziehung sieht man, um wieviel die freie Energie der (thermodynamisch stabilen) supraleitenden Phase unter der freien Energie der (instabilen) normalleitenden Phase liegt (für $H = 0$).

4 Grundlagen der Statistischen Physik

4.1 Erinnerung an die Quantenmechanik

Der Zustand eines quantenmechanischen Systems wird beschrieben durch Angabe der Wellenfunktion $\Psi(q)$. q steht hier für einen vollständigen Satz von Koordinaten und evtl. Quantenzahlen. Zum Beispiel würde man für q im Falle eines Systems aus N Elektronen alle 3N Koordinaten der Elektronen sowie N Quantenzahlen mit den Werten $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ (für die Spins) einsetzen.

Einem Operator $\hat{A}$ (der allgemein eine gegebene Wellenfunktion in eine andere überführt) ordnet man seinen **Erwartungswert bezüglich des Zustandes** Ψ zu:

$$< \Psi|\hat{A}|\Psi > \equiv \int \Psi^*(q)(\hat{A}\Psi)(q)dq$$

Die Schreibweise $(\hat{A}\Psi)(q)$ soll darauf hinweisen, daß man zuerst den Operator $\hat{A}$ auf die Wellenfunktion Ψ wirken lassen muß, um dann das Ergebnis (eine neue Wellenfunktion) an der Stelle q auszuwerten. Falls in q auch "diskrete Koordinaten" (also Quantenzahlen, wie z.B. $\pm\frac{1}{2}$ für den Spin) enthalten sind, muß man bezüglich dieser Koordinaten keine Integration, sondern eine Summation ausführen - so wie das jetzt gleich allgemeiner gezeigt wird.

Man kann jede Wellenfunktion Ψ nach einem beliebigen **vollständigen Orthonormalsystem entwickeln** :

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i$$

Die Entwicklungskoeffizienten von Ψ nach den Funktionen Φ_i sind dabei gegeben durch $c_i =< \Phi_i|\Psi >$.

Für den Erwartungswert von $\hat{A}$ bezgüglich Ψ hat man dann :

$$\begin{aligned} < \Psi|\hat{A}|\Psi > &= < \sum_i c_i\Phi_i|\hat{A}|\sum_j c_j\Phi_j > \\ &= \sum_{i,j} c_i^* c_j < \Phi_i|\hat{A}|\Phi_j > \\ &\equiv \sum_{i,j} c_i^* c_j A_{ij} \end{aligned}$$

Wegen $c_i =< \Phi_i|\Psi >$ kann man das auch noch in der einprägsamen Form

$$< \Psi|\hat{A}|\Psi >= \sum_{i,j} < \Psi|\Phi_i >< \Phi_i|\hat{A}|\Phi_j >< \Phi_j|\Psi >$$

schreiben. Man hat dabei also $|\Phi_i >< \Phi_i|$, $|\Phi_j >< \Phi_j|$ eingefügt und über i,j summiert.

Eine besonders einfache Form nehmen die Beziehungen an, wenn man nach einer **Basis aus Eigenfunktionen** des Operators $\hat{A}$ entwickelt ("Spektralzerlegung"):

$$\hat{A}\Phi_j = a_j\Phi_j$$

Die a_j sollen die Eigenwerte von $\hat{A}$ darstellen. In der Basis seiner Eigenfunktionen ist die Matrix zum Operator $\hat{A}$ diagonal, denn es gilt:

$$A_{ij} =< \Phi_i|\hat{A}|\Phi_j >=< \Phi_i|a_j\Phi_j >= a_j\delta_{ij}$$

Im letzten Schritt hat man benutzt, daß die Φ_i orthogonal sind. $\hat{A}$ muß in diesem Fall demnach ein hermitescher (selbstadjungierter) Operator sein - sonst könnte man ihn nicht in einer Orthogonalbasis auf Diagonalgestalt bringen.

Der Erwartungswert von $\hat{A}$ ergibt sich in der Basis seiner Eigenfunktionen zu:

$$< \Psi|\hat{A}|\Psi > \equiv \sum_i |c_i|^2 a_i$$

Die Zahl $|c_i|^2$ wird als **Wahrscheinlichkeit** interpretiert, den Wert a_i bei einer "Messung" zu finden, welche den Wert der "Observablen" A bestimmen soll:

$$P(''A = a_i'') = |c_i|^2$$

4.2 Gemischte Zustände

Die Einführung "gemischter Zustände" bedeutet eine Art Mittelung über quantenmechanische, "reine" Zustände. Man kann auf zwei Arten zu solch einer Mittelung gelangen: Entweder man betrachtet ein kleineres Teilsystem eines quantenmechanischen Systems, oder man untersucht ein "statistisches Ensemble" aus gleichartigen Systemen. Beide Zugänge führen letztendlich auf die **Dichtematrix**, die die Grundlage für die statistische Beschreibung quantenmechanischer Systeme bildet.

4.2.1 Statistisches Ensemble (quantenmechanisch)

Man betrachtet mehrere gleichartige Systeme (d.h.: gleicher Hamiltonoperator), die jedoch in unterschiedlichen quantenmechanischen Zuständen sein können. Alle Wahrscheinlichkeiten, Erwartungswerte etc. definiert man dann als Mittelwerte über diese Systeme. Im folgenden sollen □
die N Systeme zum betrachteten Zeitpunkt in den Zuständen $\Psi^1, \Psi^2, ..., \Psi^N$ sein. Diese Zustände sollen nach irgendeiner Basis Φ_i entwickelt werden:

$$\Psi^l = \sum_i c_i^l \Phi_i$$

Es gilt dann für den Erwartungswert $< \hat{A} >$ eines Operators $\hat{A}$:
Bei **einem** System:

$$< \hat{A} > = < \Psi|\hat{A}|\Psi > = \sum_{i,j} c_i^* c_j < \Phi_i|\hat{A}|\Phi_j >$$

Im **statistischen Ensemble**:

$$\begin{aligned} < \hat{A} > &= \frac{1}{N} \sum_l < \Psi^l|\hat{A}|\Psi^l > \\ &= \frac{1}{N} \sum_{l,i,j} c_i^{l*} c_j^l < \Phi_i|\hat{A}|\Phi_j > \\ &= \sum_{i,j} \left(\frac{1}{N} \sum_l c_i^{l*} c_j^l \right) < \Phi_i|\hat{A}|\Phi_j > \end{aligned}$$

Man sieht: Dort, wo bei der Berechnung des Erwartungswertes **eines** Systems das Produkt $c_i^* c_j$ auftaucht, steht beim Mittelwert über mehrere Systeme die Größe

$$\rho_{ji} \equiv \frac{1}{N} \sum_l c_i^{l*} c_j^l$$

(Man beachte die unterschiedliche Reihenfolge von i,j auf beiden Seiten)

$\hat{\rho}$ wird als **Dichtematrix** des Systems bezeichnet. Wenn der Zustand eines Systems in dieser Weise als Mittelung über viele quantenmechanische Zustände beschrieben wird, spricht man von einem sogenannten "**gemischten**" Zustand. Den "Normalfall" eines Zustandes, der durch Angabe einer Wellenfunktion festgelegt wird, bezeichnet man dagegen als "**reinen**" Zustand.

Man kann mit Hilfe der Dichtematrix den Erwartungswert von $\hat{A}$ folgendermaßen schreiben:

$$< \hat{A} >= \sum_{i,j} \rho_{ji} < \Phi_i|\hat{A}|\Phi_j >= \sum_{i,j} \rho_{ji} A_{ij} = Sp(\hat{\rho}\hat{A})$$

("Sp" steht für die Spur der Matrix, also die Summe der Diagonalelemente)

Die Wahrscheinlichkeit, den Zustand i zu finden, wenn man an einem zufällig gewählten System des Ensembles eine "Messung" durchführt, beträgt

$$P(i) = \frac{1}{N} \sum_l |c_i^l|^2 = \rho_{ii}$$

Die Summe dieser Wahrscheinlichkeiten ergibt 1, wie es sein muß:

$$\sum_i P(i) = \sum_i \rho_{ii} = \frac{1}{N} \sum_l \sum_i |c_i^l|^2 = \frac{1}{N} \sum_l 1 = 1$$

Demnach:

$$Sp(\hat{\rho}) = 1$$

Die Dichtematrix ist hermitesch:

$$\rho_{ji} = \frac{1}{N} \sum_l c_i^{l*} c_j^l = \rho_{ij}^*$$

Das bedeutet, daß man sie in einer Orthogonalbasis auf Diagonalgestalt bringen kann. Da die Diagonalelemente Wahrscheinlichkeiten darstellen ($P(i) = \rho_{ii}$), müssen sie nichtnegativ sein. Die Dichtematrix hat also nichtnegative Eigenwerte und ist deshalb positiv semidefinit.

Die Wahrscheinlichkeit, bei einer "Messung" den Eigenwert a_i des Operators $\hat{A}$ zu "finden", ist in dessen Eigenfunktionsbasis gleich ρ_{ii}. Formal kann man diese Wahrscheinlichkeit auch in basisunabhängiger Form schreiben:

$$P(''A = a_i'') = Sp(\delta(\hat{A} - a_i)\hat{\rho})$$

4.2.2 Zeitentwicklung der Dichtematrix

Man betrachtet N gleichartige Systeme, die ein statistisches Ensemble bilden. Für jedes der Systeme lautet die Schrödingergleichung, aufgeschrieben in einer willkürlich gewählten Basis Φ_i:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_i^l = \sum_j H_{ij} c_j^l$$

(Beachte, daß an der Matrix H_{ij} des Hamiltonoperators kein Index l steht: Bedeutung von "gleichartige Systeme"!)

Durch Einsetzen der SGL erhält man die Zeitableitung der Dichtematrix:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\rho_{ji} &= \frac{1}{N} \sum_l \frac{\partial}{\partial t}(c_i^{l*} c_j^l) \\
&= \frac{1}{N} \sum_l \left(\left(-\frac{i}{\hbar} \sum_n H_{in} c_n^l \right)^* c_j^l + c_i^{l*} \left(-\frac{i}{\hbar} \sum_n H_{jn} c_n^l \right) \right) \\
&= \frac{1}{N} \sum_{l,n} \frac{i}{\hbar} \left(H_{in}^* c_n^{l*} c_j^l - H_{jn} c_i^{l*} c_n^l \right) \\
&= \frac{i}{\hbar} \sum_n (\rho_{jn} H_{ni} - H_{jn} \rho_{ni}) \\
&= \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}]_{ji}
\end{aligned}$$

Die Zeitableitung der Dichtematrix wird also durch einen Kommutator beschrieben:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = \frac{i}{\hbar}[\hat{\rho}, \hat{H}]$$

Dann, wenn sich die Dichtematrix zeitlich nicht ändern soll (stationärer Fall), muß gelten:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = \frac{i}{\hbar}[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$$

Der Kommutator des Hamiltonoperators mit der Dichtematrix verschwindet also in diesem Fall. Da beides hermitesche Operatoren sind, kann man ein gemeinsames Eigenfunktionensystem wählen: Es gibt eine Orthogonalbasis aus stationären Zuständen (Eigenfunktionen von $\hat{H}$), die gleichzeitig Eigenfunktionen der Dichtematrix sind. Die Angabe der Dichtematrix bedeutet also im stationären Fall die Angabe eines statistischen Gewichtes $w_i = \rho(i,i)$ für jeden Energie-Eigenzustand des Systems.

Drei verschiedene spezielle Arten der statistischen Verteilung werden im folgenden dargestellt: Das "Mikrokanonische Ensemble" (4.4), das "Gibbssche (kanonische) Ensemble" (4.6) und das "Großkanonische Ensemble"(4.8).

4.2.3 Ein Teilsystem eines größeren quantenmechanischen Systems

Folgende Situation ist in der statistischen Physik von Bedeutung: Man betrachtet ein quantenmechanisches System, welches nicht abgeschlossen ist, sondern als Bestandteil eines größeren (abgeschlossenen) Systems vorliegt. Es soll mit den restlichen Bestandteilen dieses Systems in (schwacher) Wechselwirkung stehen. (Für das Folgende ist es zwar noch nicht wichtig, daß die Wechselwirkungsenergie klein gegenüber den Energien der einzelnen Systembestandteile ist. Aber immer dann, wenn man die Energie des Gesamtsystems als Summe der Energien seiner Teilsysteme angibt, setzt man voraus, daß die Energie der Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen vernachlässigt werden kann. Andererseits muß natürlich eine gewisse Wechselwirkung vorhanden sein, damit die Teilsysteme dem Zustand des thermodynamischen GGWs untereinander zustreben) □

Die Basiszustände des betrachteten Teilsystems sollen mit dem Index i durchnumeriert werden, die des "Rests" mit l. Man kann sich z.B. als Basis die stationären Zustände (Energieeigenfunktionen) des jeweiligen Systems vorstellen, die man für den Fall nicht vorhandener Wechselwirkung erhalten würde.

Wenn man nun jedes System für sich betrachtet (keine Wechselwirkung, separate quantenmechanische Systeme), dann wird für jedes Teilsystem die Angabe der Entwicklungskoeffizienten c_i der Wellenfunktion Ψ nach einer speziellen Basis ausreichen, um den quantenmechanischen Zustand vollständig anzugeben.

Sobald jedoch die beiden Systeme miteinander in Wechselwirkung stehen, bedeutet eine vollständige quantenmechanische Beschreibung nicht, daß man für jedes Teilsystem separat die Amplituden c_i seiner Basiszustände angibt. (Wenn beide Teilsysteme N Zustände hätten, dann wären das $2N$ komplexe Zahlen) Es ist vielmehr so, daß man jedem Zustand des Gesamtsystems, gegeben als Kombination (i,l) von Zuständen der Teilsysteme, eine komplexe Amplitude zuordnen muß (N^2 komplexe Zahlen). Diese Amplituden werden im folgenden als $c(i,l)$ bezeichnet. Die Matrixelemente eines Operators $\hat{A}$ bezüglich dieser Basis des Gesamtsystems müssen dann in der Form

$$< i', l'|\hat{A}|i, l >$$

gegeben sein.

"**Gemischte Zustände**" werden dann bedeutsam, wenn man Operatoren betrachtet, die sich nur auf das Teilsystem separat beziehen. Es stellt sich nämlich heraus, daß man zur Berechnung der Erwartungswerte solcher Operatoren und auch zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Eigenwerte nicht die vollständige Information über den quantenmechanischen Zustand des Gesamtsystems (enthalten in den $c(i,l)$) benötigt.

Ein Operator, der sich nur auf das Teilsystem bezieht, hat die Eigenschaft, daß er die Zustände des "restlichen" Systems unverändert läßt:

$$< i', l'|\hat{A}|i, l > \equiv < i'|\hat{A}|i > \delta_{l',l}$$

Der Erwartungswert von $\hat{A}$ bezüglich des Gesamtzustandes Ψ ist:

$$< \Psi|\hat{A}|\Psi >= \sum_{i,l,i',l'} c^*(i',l')c(i,l) < i',l'|\hat{A}|i,l >$$

Mit Hilfe der speziellen Eigenschaft von $\hat{A}$, nicht auf die Zustände des "restlichen Systems" zu wirken, erhält man:

$$< \Psi|\hat{A}|\Psi >= \sum_{i,l,i'} c^*(i',l)c(i,l) < i'|\hat{A}|i >$$

Die Summation über l ist hierbei unabhängig von den Matrixelementen $< i'|\hat{A}|i >$ des Operators $\hat{A}$. Deshalb kann man folgende Definition einführen:

$$\rho(i,i') \equiv \sum_{l} c^*(i',l)c(i,l)$$

(Die Reihenfolge von i, i' ist rechts und links verschieden!)

Damit nimmt der Erwartungswert von $\hat{A}$ diese Form an:

$$< \Psi|\hat{A}|\Psi >= \sum_{i,i'} \rho(i,i') < i'|\hat{A}|i >$$

Die Summe über die Zustände l des restlichen Teilsystems ist somit in das Gebilde $\rho(i',i)$ verlagert worden. Man bezeichnet $\hat{\rho}$ wieder als "**Dichtematrix**" des Teilsystems. Sie stellt die Beschreibung eines **gemischten Zustandes** dar.

Weil die Gesamtheit der Entwicklungskoeffizienten $c(i,l)$ normiert ist

$$\sum_{i,l} |c(i,l)|^2 \equiv 1$$

ergibt sich für die Dichtematrix die Eigenschaft:

$$\sum_{i} \rho(i,i) = Sp(\hat{\rho}) = 1$$

(mit Sp als Bezeichnung für die **Spur** der Matrix, also die Summe der Diagonalelemente)

Man kann auch hier schreiben:

$$< \Psi|\hat{A}|\Psi >= Sp(\hat{\rho}\hat{A})$$

Der Erwartungswert eines Operators, der sich nur auf ein Teilsystem eines größeren Systems bezieht, kann berechnet werden, wenn man die Dichtematrix des Teilsystems kennt.

Die Spur einer Matrix hängt nicht von der speziellen Wahl der Orthogonalbasis ab, in der man sie darstellt. Somit sieht man an dieser Form der Darstellung noch einmal, daß die Definition von $< \Psi|\hat{A}|\Psi >$ basisunabhängig ist.

Dann, wenn die Amplituden $c(i,l)$ als Produkt aus Amplituden für die einzelnen Teilsysteme geschrieben werden können, ergibt sich für die Dichtematrix die Form, die sie für einen sogenannten reinen Zustand hat:

$$\begin{aligned} c(i,l) &\equiv a(i)b(l) \\ \Rightarrow \rho(i,i') &= \sum_{l} c^*(i',l)c(i,l) = \sum_{l} a^*(i')b^*(l)a(i)b(l) \\ &= a^*(i')a(i) \end{aligned}$$

(...denn die Summe über l ergibt 1, wegen der Normierungsbedingung an die Amplituden b)

Es gilt für die Wahrscheinlichkeit, bei einer "Messung" den Zustand i zu finden (zu dem der Eigenwert a_i von $\hat{A}$ gehört):

$$P(''A = a_i'') = \rho(i,i)$$

Die Berechnung von Erwartungswerten und Wahrscheinlichkeiten verläuft also im Dichtematrixformalismus immer in gleicher Weise, egal ob es sich um einen reinen oder einen gemischten Zustand handelt.

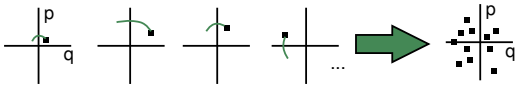
Während aber die Dichtematrix eines reinen Zustandes immer in der Form

$$\rho(i,i') = c^*(i')c(i)$$

geschrieben werden kann (mit den Entwicklungskoeffizienten $c(i)$), ist das für einen gemischten Zustand i.allg. nicht der Fall (man kann einen gemischten Zustand nicht als reinen Zustand mit passend gewählten Koeffizienten auffassen).

4.2.4 Statistisches Ensemble (klassisch)

Anstatt die Bewegung eines einzelnen Systems zu untersuchen, betrachtet man in der Statistischen Mechanik ein "Ensemble" aus vielen gleichartigen Systemen, die jedoch unterschiedliche Anfangsbedingungen ihrer Bewegung haben sollen.



Der Zustand jedes dieser Systeme wird festgelegt durch Angabe eines Punktes im Phasenraum (Angabe von $(p_1, p_2, \ldots, p_n, q_1, q_2, \ldots, q_n) = (p,q)$). Wenn man diese Punkte alle in ein- und demselben Phasenraum einträgt, so verändert sich diese "Punktwolke" gemäß den Bewegungsgleichungen des Systems. Man kann sich vorstellen, daß so die Unkenntnis über den genauen Anfangszustand eines einzelnen Systems dargestellt wird. Es liegt nahe, eine Dichte dieser Punkte zu definieren, um dann die Mittelwertbildung auf diese Dichte ρ zu beziehen.

$$\rho(p,q)dpdq$$

ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein zufällig herausgegriffenes System des Ensembles im Volumenelement $dpdq$ an der Stelle (p,q) des Phasenraumes befindet.

Die Dichte ist normiert:

$$\int \rho(p,q)dpdq \equiv 1$$

Für den Mittelwert einer Funktion $A(p,q)$ gilt:

$$< A > \equiv \int A(p,q)\rho(p,q)dpdq$$

Die Wahrscheinlichkeit, für A bei der Messung an einem zufällig herausgegriffenen System des Ensembles einen Wert zwischen a und b zu erhalten, ist gleich dem Integral über die Dichte im entsprechenden Volumen des Phasenraumes:

$$P(a \leq A \leq b) = \int\limits_{a \leq A(p,q) \leq b} \rho(p,q)dpdq$$

Die Wahrscheinlichkeits**dichte** für A ist

$$w(A = a) = \int \delta(A(p,q) - a)\rho(p,q)dpdq$$

$w(A = a)da$ gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, einen Wert $a \leq A \leq a + da$ zu finden.

Zeitentwicklung der Dichte

Da im Verlauf der Zeitentwicklung des Ensembles kein System "verlorengeht" oder "dazukommt", muß für die zeitliche Veränderung der Dichte eine Kontinuitätsgleichung gelten:

$$\int\limits_{\Delta V} \frac{\partial \rho}{\partial t} dpdq = - \oint \rho \begin{bmatrix} \dot{p} \\ \dot{q} \end{bmatrix} \cdot \hat{n} do$$

Die zeitliche Änderung des Integrals über die Dichte in einem Volumen ΔV des Phasenraumes ist gleich dem Strom der Dichte durch die Oberfläche des Volumens. Da die Systempunkte sich jeweils mit der Geschwindigkeit $[\dot{p}, \dot{q}]$ im Phasenraum bewegen, ist die zugehörige Stromdichte gleich $\rho[\dot{p}, \dot{q}]$ ("Stromdichte gleich Dichte mal Geschwindigkeit"). Das Oberflächenintegral auf der rechten Seite ergibt deshalb tatsächlich den Dichtestrom durch die Oberfläche.

In differentieller Form lautet diese Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + div(\rho[\dot{p}, \dot{q}]) = 0$$

Dabei ist die Divergenz bezüglich der Koordinaten p,q in der Form

$$div([a(p,q), b(p,q)]) = \frac{\partial a}{\partial p} + \frac{\partial b}{\partial q}$$

zu nehmen.

Man kann nun benutzen, daß $div[\dot{p}, \dot{q}] = 0$ gilt. Das folgt aus den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen des Systems:

$$\begin{aligned} \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} \\ \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} \\ \Rightarrow div[\dot{p}, \dot{q}] &= -\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} + \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} = 0 \end{aligned}$$

Deshalb nimmt die Kontinuitätsgleichung folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho + [\dot{p}, \dot{q}] \cdot grad\rho &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rho + \dot{p} \frac{\partial \rho}{\partial p} + \dot{q} \frac{\partial \rho}{\partial q} &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rho &= \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial q} \end{aligned}$$

Mit den "Poissonschen Klammern" $\{A, B\} \equiv \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q}$ lautet diese Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \{H, \rho\}$$

Man beachte die formale Ähnlichkeit zur Bewegungsgleichung der Dichtematrix in der Quantenmechanik:

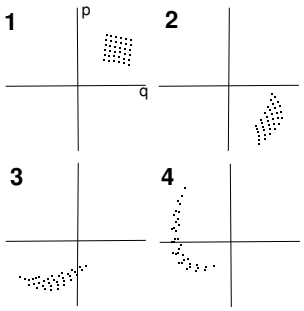
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

Zu einer interessanten Aussage kommt man bei Betrachtung der zeitlichen Veränderung der Dichte entlang einer Trajektorie:

$$\frac{d}{dt}\rho(p(t),q(t),t) = \frac{\partial\rho}{\partial p}\dot{p} + \frac{\partial\rho}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial}{\partial t}\rho = 0$$

Die Dichte, genommen am Ort eines mitbewegten Systempunktes, ändert sich zeitlich nicht. Das bedeutet: Wenn man ein von einer Menge aus "Systempunkten" im Phasenraum gebildetes Volumen im Zeitverlauf betrachtet, so kann es zwar seine Form, nicht aber den Volumeninhalt ändern - sonst würde sich ja auch die Dichte ändern.

Man kann die zeitliche Entwicklung der Dichte ρ im Phasenraum deshalb mit der Strömung einer inkompressiblen Flüssigkeit vergleichen.



Das Volumen ändert bei der Bewegung im Phasenraum zwar seine Form, aber nicht den Volumeninhalt.

Die Beziehung $\frac{d\rho}{dt} = 0$ wird als **Liouville-Theorem** bezeichnet.

Falls insbesondere die Dichte sich im Zeitverlauf nicht ändert ($\frac{\partial}{\partial t}\rho = 0$), so kann man aus $\frac{d\rho}{dt} = 0$ schließen, daß entlang einer Trajektorie die Dichte konstant sein muß.

4.3 Schwankungen makroskopischer Größen

Zu zwei Observablen $\hat{A}$, $\hat{B}$ (mit $[\hat{A},\hat{B}] = 0$) wird die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung durch

$$w(a,b) \equiv Sp\left[\hat{\rho}\delta(a-\hat{A})\delta(b-\hat{B})\right]$$

definiert (mit der Dichtematrix $\hat{\rho}$).

$\hat{A}$, $\hat{B}$ heißen **statistisch unabhängig**, falls gilt:

$$w(a,b) = w(a)\cdot w(b)$$

Dann findet man für den Mittelwert des Produkts:

$$<\hat{A}\hat{B}> = \int ab \quad w(a,b)d(a,b) = \left(\int a \quad w(a)da\right)\cdot\left(\int b \quad w(b)db\right) = <\hat{A}><\hat{B}>$$

Größen, die dieser Gleichung $<\hat{A}\hat{B}> = <\hat{A}><\hat{B}>$ genügen, heißen **unkorreliert**. Unabhängige Größen sind (wie hier gezeigt) immer unkorreliert, aber unkorrelierte Größen sind i.a. nicht unabhängig.

Der Wert einer additiven (makroskopischen) Größe kann als Integral über das Systemvolumen geschrieben werden:

$$A = \int a(\vec{r})d^3\vec{r}$$

$a(\vec{r})$ ist die zugehörige Dichte. Für den Mittelwert von A gilt:

$$< A >= \int < a(\vec{r}) > d^3\vec{r} \equiv V\bar{a}$$

Für die quadratische Schwankung von A findet man, unter Berücksichtigung der Tatsache, **daß $a(\vec{r})$ und $a(\vec{r}')$ an unterschiedlichen Orten nicht unbedingt unabhängig voneinander sind**:

$$\begin{aligned}
< (\Delta A)^2 > &\equiv < (A - < A >)^2 > = < A^2 > - 2 < A >< A > + < A >^2 \\
&= < A^2 > - < A >^2 \\
&= < \left(\int a(\vec{r}) d^3\vec{r} \right)^2 > - < \int a(\vec{r}) d^3\vec{r} >^2 \\
&= \int \int < a(\vec{r}) a(\vec{r}') > d^3\vec{r} d^3\vec{r}' - \\
&\quad \left(\int < a(\vec{r}) > d^3\vec{r} \right) \cdot \left(\int < a(\vec{r}') > d^3\vec{r}' \right) \\
&= \int \int < a(\vec{r}) a(\vec{r}') > - < a(\vec{r}) >< a(\vec{r}') > d^3\vec{r} d^3\vec{r}'
\end{aligned}$$

Dann, wenn $a(\vec{r})$ und $a(\vec{r}')$ unabhängig sind (für $\vec{r}' \neq \vec{r}$), vereinfacht sich dieses Integral zu

$$\int < a(\vec{r})^2 > - < a(\vec{r}) >^2 d^3\vec{r} \equiv V\sigma^2$$

Im letzten Schritt wurde eine über das Volumen konstante Dichte der Schwankung σ^2 angenommen. Bezogen auf den Mittelwert $< A >$ ist die Schwankung demnach

$$\frac{\sqrt{< (\Delta A)^2 >}}{< A >} = \frac{\sqrt{V}\sigma}{V\bar{a}} \sim \frac{1}{\sqrt{V}}$$

Mit zunehmender Systemgröße wird deshalb die relative Schwankung von A gegen Null gehen.

Falls jedoch eine Abhängigkeit zwischen $a(\vec{r})$ und $a(\vec{r}')$ an unterschiedlichen Orten $\vec{r}, \vec{r}'$ besteht, muß man zusätzliche Annahmen treffen, um dieses Ergebnis zu erhalten.

Die **Korrelationslänge** l gibt qualitativ den Wert des Abstandes $|\vec{r} - \vec{r}'|$ an, oberhalb dessen

$$< a(\vec{r}) a(\vec{r}') > - < a(\vec{r}) >< a(\vec{r}') > \approx 0$$

gilt. Genauer gesagt bestimmt die Korrelationslänge die Skala, auf der diese Größe asymptotisch exponentiell mit $\sim exp(-|\vec{r} - \vec{r}'|/l)$ abklingt.

Die Korrelationslänge l liegt typischerweise - außer nahe bei Phasenübergängen - in der Größenordnung 0.1-1 nm.

Mit der Korrelationslänge l kann man das oben gegebene Integral abschätzen, in dem zu jedem Punkt des Systems nur ein Volumen von der Größe l^3 einen nichtverschwindenden Beitrag liefert:

$$< (\Delta A)^2 > \leq \bar{a}^2 l^3 V$$

Die relative Schwankung ist hier

$$\frac{\sqrt{< (\Delta A)^2 >}}{< A >} \approx \frac{\bar{a} l^{3/2} \sqrt{V}}{\bar{a} V} = \frac{l^{3/2}}{\sqrt{V}}$$

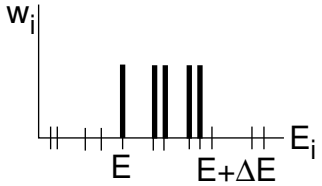
Im **Thermodynamischen Grenzfall** läßt man die Systemgröße gegen unendlich streben ($V \to \infty, N \to \infty$), derart, daß die Dichten konstant bleiben ($\frac{E}{V} \approx const., \frac{N}{V} \approx const$). Dann werden die relativen Schwankungen additiver Größen vernachlässigbar klein (und in realen Systemen sind sie typischerweise von der Größenordnung 10^{-10}).

4.4 Das Mikrokanonische Ensemble

Betrachtet wird eine statistische Verteilung, die auf ein kleines Energieintervall konzentriert ist:

$$\begin{aligned} \rho(i,i) \equiv w_i &= \frac{1}{M} \text{ für } E \leq E_i \leq E + \Delta E \\ &= 0 \text{ sonst} \end{aligned}$$

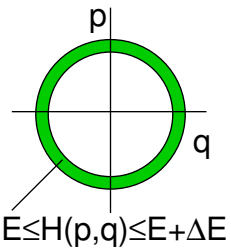
M sei dabei die Zahl der Zustände mit Energien im Intervall von E bis $E + \Delta E$. Hierdurch wird also ein Ensemble beschrieben, in dem jeder stationäre Zustand mit einer Energie im Intervall $[E, E + \Delta E]$ gleich wahrscheinlich vertreten ist.



Für die klassische statistische Mechanik ist die Dichte des Mikrokanonischen Ensembles folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} \rho(p,q) &= \frac{1}{\Omega} \text{ für } (p,q) \text{ mit } E \leq H(p,q) \leq E + \Delta E \\ &= 0 \text{ sonst} \end{aligned}$$

Ω soll das Volumen im Phasenraum bedeuten, in dem $E \leq H(p,q) \leq E + \Delta E$ gilt.



4.5 Statistische Definition der Entropie □

Betrachtet wird ein Gesamtsystem, welches aus N gleichartigen Teilsystemen bestehen. Diese können sich in den Energiezuständen 1..n befinden. Auch wenn die Gesamtenergie vorgegeben ist, so gibt es noch viele verschiedene Möglichkeiten für die Verteilung dieser Energie auf die einzelnen Teilsysteme.

Zum Beispiel könnte eines der Systeme die volle Energie des gesamten Systems aufnehmen, so daß die restlichen im Grundzustand vorliegen (wobei hier angenommen würde, daß diese Grundzustandsenergie gleich Null ist). Es gibt N quantenmechanische Zustände des Gesamtsystems, die solch einer Situation entsprechen, denn jedes der N Teilsysteme kann sich in dem angeregten Zustand befinden.

Allgemeiner kann man einen "Makrozustand" betrachten, in dem jeweils M_i Teilsysteme im Energie-Eigenzustand i sind. Die Anzahl der zugehörigen "Mikrozustände" (quantenmechanische Zustände des Gesamtsystems) beträgt dann

$$\frac{N!}{M_1! M_2! \cdot \ldots \cdot M_n!}$$

Das sieht man so: Falls jedes der Systeme in einem von N *verschiedenen* Zuständen $i_1, i_2, \ldots, i_N$ ist, so gibt es genau $N!$ Möglichkeiten, diese in irgendeiner Reihenfolge auf die N Systeme zu verteilen. Wenn jedoch die ersten M_i Zustände gleich sind ($i_1 = i_2 = \ldots \equiv i$), so müssen alle Permutationen, die sich nur in der Reihenfolge dieser Zustände unterscheiden, zusammengefaßt werden. Mit anderen Worten: Die ursprüngliche Zählung hat die Gesamtzahl der Möglichkeiten um den Faktor $M_i!$ zu groß angegeben, entsprechend der Anzahl der Permutationen dieser M_i Zustände untereinander.

Wenn angenommen werden darf, daß das Gesamtsystem durch eine mikrokanonische Verteilung beschrieben wird, so ist jeder quantenmechanische Zustand innerhalb eines kleinen Energieintervalls gleich wahrscheinlich. Das bezieht sich auf die Zustände des Gesamtsystems,

welche den "Mikrozuständen" der obigen Bezeichnungsweise entsprechen. Die Anzahl der Mikrozustände ist in diesem Fall direkt proportional zum statistischen Gewicht des zugehörigen Makrozustandes, welcher gegeben ist durch Angabe von $M_1, M_2, \ldots, M_n$.

Wenn man den Makrozustand mit dem größten statistischen Gewicht herausfindet, wird man Mittelwerte über die mikrokanonische Verteilung des Gesamtsystems annähern können durch Mittelwerte bezgl. dieses Makrozustandes.

Zu maximieren ist also die Größe

$$\frac{N!}{M_1!M_2! \cdot \ldots \cdot M_n!}$$

unter der Nebenbedingung konstanter Energie (das Verfahren kann analog für andere Arten von Nebenbedingungen verwendet werden).

Es ist günstiger, den Logarithmus dieses Zustandes zu maximieren, weil man dann die Stirling-Näherung $lnN! \approx N\ lnN$ (für große N) verwenden kann. Außerdem ergibt sich auf diese Weise eine additive Größe (siehe unten):

$$ln\frac{N!}{M_1! \cdot \ldots \cdot M_n!} \approx N\ lnN - M_1\ lnM_1 - \ldots - M_n\ lnM_n = N\ lnN - \sum_{i=1}^{n} M_i\ lnM_i$$

Wenn man die Häufigkeiten der einzelnen Zustände als

$$w_i = \frac{M_i}{N}$$

definiert, dann gilt:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n} M_i\ lnM_i &= \sum_{i=1}^{n} Nw_i\ ln(Nw_i) = \\ &= \sum_{i=1}^{n} Nw_i(lnN + lnw_i) = N\ lnN + N\sum_{i=1}^{n} w_i\ lnw_i \end{aligned}$$

Durch Einsetzen in die obige Formel erkennt man, daß die Größe

$$-\sum_{i=1}^{n} w_i\ lnw_i$$

zu maximieren ist. Der konstante Vorfaktor N durfte dabei weggelassen werden. Dieses Verfahren wird benutzt werden, um spezielle statistische Verteilungen (kanonische und großkanonische) abzuleiten.

Man definiert

$$S = -k\sum_{i=1}^{n} w_i\ lnw_i \equiv -k < lnw_i >$$

als die **statistische Entropie** einer gegebenen Verteilung. Die (willkürlich festgelegte) multiplikative Konstante k wird als Boltzmann-Konstante bezeichnet und hat den Wert

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23}\frac{J}{K}$$

Im Rahmen des Dichtematrixformalismus kann man

$$S = -kSp(\hat{\rho}\ ln\hat{\rho})$$

schreiben. Dies ist offenbar richtig in der speziellen Basis, in welcher $\hat{\rho}$ Diagonalgestalt hat. Damit stimmt es auch in jeder anderen Basis, weil die Spur basisunabhängig ist.

In der klassischen statistischen Mechanik ist die Entropie folgendermaßen definiert:

$$S = -k \int \rho(p,q)\ ln\rho(p,q)\, d(p,q)$$

Dabei ist noch zu beachten, daß man einen Term $-kN\ lnN$ zu S addieren muß, wenn es sich um ein System von N identischen Teilchen handelt (vgl. auch "klassische Zustandssumme", 5.1). Dies liegt daran, daß in der Quantenmechanik die Zahl der Zustände des Systems (z.B. in einem gegebenen Energieintervall) gegenüber dem Fall unterscheidbarer Teilchen um den Faktor $1/N!$ reduziert ist, weil nur korrekt symmetrisierte / antisymmetrisierte Mehrteilchenzustände zählen (vgl. "Fermionen und Bosonen", 6.1). Falls man die Entropie durch Übergang aus der quantenmechanischen Definition ableitet, so ergibt sich ein weiterer Term $-nk\ lnh$, wobei n die Gesamtzahl der Koordinaten und h das Planck'sche Wirkungsquantum bezeichnet. (vgl. "Klassische statistische Mechanik des idealen Gases", 5.3, - das Wirkungsquantum steht dort in der thermischen de Broglie Wellenlänge) .

Eigenschaften der Entropie

1. Die Entropie ist nichtnegativ: $S \geq 0$
2. Zustände mit statistischem Gewicht Null tragen nicht zur Entropie bei: $S(0, w_1, w_2, \ldots) = S(w_1, w_2, \ldots)$
3. Wenn die Verteilung auf einen Zustand konzentriert ist, dann ist die Entropie gleich Null: $w_i = \delta_{ij} \Rightarrow S = 0$
4. S wird maximal für die Gleichverteilung, d.h. für $w_i = \frac{1}{n}$.
5. Die Entropie eines Gesamtsystems mit den Zuständen (i,j) ist gleich der Summe der Entropien der Teilsysteme, wenn diese unkorreliert sind, d.h. wenn gilt: $w_{i,j} = p_i q_j$. Dabei sollen p_i, q_j die Verteilungen der Teilsysteme darstellen.

Beweis von (4):

Man geht aus von der Beziehung $lnx \leq x - 1$:

$$\begin{aligned} ln(\frac{1}{nw_i}) &\leq \frac{1}{nw_i} - 1 \\ \Leftrightarrow -w_i(lnn + lnw_i) &\leq \frac{1}{n} - w_i \\ \Rightarrow -k\,lnn + S &\leq 0 \\ \Leftrightarrow S &\leq k\,lnn = S(\frac{1}{n}, \ldots, \frac{1}{n}) \end{aligned}$$

Hierbei wurde zuerst mit w_i multipliziert und dann über i summiert (nach zusätzlicher Multiplikation mit k).

Beweis von (5):

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{i,j} w_{i,j} lnw_{i,j} \\ &= -k \sum_{i,j} p_i q_j ln(p_i q_j) \\ &= -k \sum_{i,j} p_i q_j (lnp_i + lnq_j) \\ &= -k \sum_i p_i lnp_i - k \sum_j q_j lnq_j \equiv S_1 + S_2 \end{aligned}$$

Bem. zu (5): Wenn die Teilsysteme korreliert sind, so ist die Gesamtentropie immer kleiner als die Summe der Teilentropien.

Die Eigenschaften (2), (4) und (5) legen die Funktion S bis auf eine multiplikative Konstante fest.

4.6 Das Gibbssche (kanonische) Ensemble

Gesucht wird eine Dichtematrix, welche die Entropie bei vorgegebener Energie maximiert. Es soll also für die statistischen Gewichte w_i der stationären Zustände mit den Energiewerten E_i folgendes gelten:

$$\begin{aligned} -\sum_i w_i ln w_i &= max \\ \sum_i w_i E_i &= E \\ \sum_i w_i &= 1 \end{aligned}$$

Man sucht demnach ein Maximum der Funktion $F(w_1, w_2, \ldots) = -\sum_i w_i ln w_i$ unter den Nebenbedingungen $g(w_1, w_2, \ldots) = \sum_i w_i E_i = E$ und $h(w_1, w_2, \ldots) = \sum_i w_i = 1$. Dies führt nach der Methode der Lagrange-Multiplikatoren auf folgende Bedingung:

$$\frac{\partial F}{\partial w_i} = \lambda \frac{\partial g}{\partial w_i} + \sigma \frac{\partial h}{\partial w_i}$$

λ und σ stellen die Lagrange-Multiplikatoren dar. Diese Beziehung muß für alle i erfüllt sein.

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow -ln w_i - 1 &= \lambda E_i + \sigma \\ \Rightarrow w_i &= exp(-\sigma - 1 - \lambda E_i) \end{aligned}$$

Die Parameter λ, σ sind aus den Nebenbedingungen zu bestimmen. Bei gegebenem λ erhält man σ aus der Normierungsbedingung:

$$1 = \sum_i w_i = exp(-\sigma - 1) \sum_i exp(-\lambda E_i)$$

Also

$$\begin{aligned} exp(-\sigma - 1) &= \frac{1}{\sum_i exp(-\lambda E_i)} \\ \Rightarrow w_i &= \frac{exp(-\lambda E_i)}{\sum_i exp(-\lambda E_i)} \end{aligned}$$

Die im Nenner auftauchende Summe (welche für die Normierung sorgt), wird als "**Zustandssumme**" Z bezeichnet.

Die Bedeutung von λ wird klar, wenn man mit Hilfe von

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_i w_i ln w_i \\ E &= \sum_i w_i E_i \\ w_i &= \frac{1}{Z} exp(-\lambda E_i) \end{aligned}$$

die Temperatur

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

berechnet:

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial \lambda}\frac{\partial \lambda}{\partial E} = \\ &= \left(-k\sum_i (\frac{\partial w_i}{\partial \lambda}(-\lambda E_i - lnZ) + \frac{\partial w_i}{\partial \lambda})\right) \cdot \left(\sum_i (\frac{\partial w_i}{\partial \lambda})E_i\right)^{-1} \\ &= \left(k\lambda\sum_i (\frac{\partial w_i}{\partial \lambda})E_i + k(lnZ - 1)\sum_i \frac{\partial w_i}{\partial \lambda}\right)\left(\sum_i (\frac{\partial w_i}{\partial \lambda})E_i\right)^{-1} \\ &= k\lambda\end{aligned}$$

Denn $\sum_i \frac{\partial w_i}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda}\sum_i w_i = \frac{\partial}{\partial \lambda}1 = 0$.

Es gilt demnach

$$\lambda = \frac{1}{kT}$$

Oft wird für die Größe $1/kT$ die Abkürzung β verwendet.

Die Gibbssche Verteilung (Verteilung des kanonischen Ensembles) lautet demnach:

$$w_i = \frac{1}{Z}exp(-\frac{E_i}{kT})$$

mit der Zustandssumme

$$Z = \sum_i exp(-\frac{E_i}{kT})$$

Daraus kann man alle thermodynamischen Größen berechnen, sobald man die Energieniveaus E_i des quantenmechanischen Systems kennt. Mit der Bezeichnung $\beta = \frac{1}{kT}$ hat man:

$$\begin{aligned}E &= \sum_i w_i E_i = \frac{1}{Z}\sum_i E_i exp(-\beta E_i) \\ &= -\frac{1}{Z}\sum_i \partial_\beta exp(-\beta E_i) = -\frac{1}{Z}\partial_\beta Z = -\partial_\beta lnZ\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S &= -k\sum_i w_i lnw_i = -k\sum_i w_i(-\beta E_i - lnZ) \\ &= k\beta\sum_i w_i E_i + k\ lnZ\sum_i w_i \\ &= \frac{E}{T} + k\ lnZ\end{aligned}$$

Daraus kann man auch die freie Energie $F = E - TS$ berechnen:

$$F = E - TS = E - T(\frac{E}{T} + klnZ) = -kT\ lnZ$$

Weil die freie Energie aus der Zustandssumme so einfach berechnet werden kann und auch noch direkt in ihren natürlichen Variablen (T und evtl. V als Parameter der Zustandssumme) gegeben ist, benutzt man meist diese Gleichung für die freie Energie, um sich die restlichen thermodynamischen Größen zu beschaffen.

Die Wärmekapazität (bei konstantem Volumen, wenn V als Parameter in den Energieniveaus E_i auftaucht) erhält man durch zweimalige Ableitung der freien Energie, oder durch Ableitung der Energie nach der Temperatur:

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T} = \\ &= -\frac{1}{kT^2}\frac{\partial E}{\partial \beta} = k\beta^2 \partial_\beta^2 lnZ \end{aligned}$$

Größen wie das Volumen kommen als Parameter in der Zustandssumme vor, weil die Energieniveaus davon abhängen. Den Druck könnte man als Ableitung der Energie nach dem Volumen bei konstanter Entropie berechnen. Da aber die Energie hier nicht als Funktion von S,V, sondern von T,V gegeben ist, bezieht man sich besser auf die freie Energie mit $dF = -SdT - pdV$:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V}(-kTlnZ) = kT\left(\frac{\partial lnZ}{\partial V}\right)_T$$

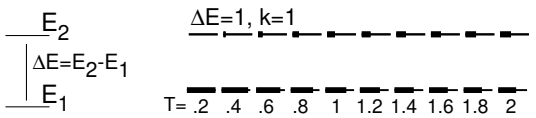
In der klassischen statistischen Mechanik ist die kanonische Zustandssumme als Integral über den Phasenraum zu nehmen:

$$Z = \int e^{-\beta H(p,q)} d(p,q)$$

Hierbei stehen p, q für die Gesamtheit aller kanonischen Impulse und Koordinaten. Wenn man diese Zustandssumme als Grenzfall aus der quantenmechanischen Zustandssumme herleitet, gibt es noch einen Faktor h im Nenner für jede vorkommende Koordinate. Dieser Faktor ist z.B. für die Festlegung des Entropienullpunktes wichtig. Außerdem muß bei identischen Teilchen die Ununterscheidbarkeit beachtet werden, die zu einem weiteren Faktor $N!$ im Nenner führt (siehe "Klassische Zustandssumme von N Teilchen", 5.1).

4.7 Ein Beispiel zur Gibbsschen Verteilung: Zweiniveausystem

Gegeben ist ein quantenmechanisches System mit nur zwei Energieniveaus: E_1 und E_2.



Die Besetzung der beiden Niveaus bei wachsender Temperatur nach der Gibbsschen Verteilung. (Es sind dimensionslose Einheiten verwendet: T=1 entspricht $kT = \Delta E$)

Aus der Zustandssumme

$$Z = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}$$

berechnet man die freie Energie:

$$\begin{aligned} F &= -kT\ lnZ = -\beta^{-1} lnZ \\ &= -\beta^{-1} ln\left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\right) \\ &= -\beta^{-1} ln\left(e^{-\beta E_1}(1 + e^{-\beta(E_2 - E_1)})\right) \\ &= E_1 - \beta^{-1} ln\left(1 + e^{-\beta \Delta E}\right) \end{aligned}$$

Die Entropie erhält man aus der Ableitung der freien Energie nach der Temperatur:

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial \beta}{\partial T}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(E_1 - \beta^{-1} ln(1 + e^{-\beta \Delta E})\right) \\ &= \frac{1}{kT^2}\left(\beta^{-2} ln(1 + e^{-\beta \Delta E}) - \beta^{-1}\frac{e^{-\beta \Delta E}(-\Delta E)}{1 + e^{-\beta \Delta E}}\right) \\ &= kln(1 + e^{-\beta \Delta E}) + \frac{\Delta E}{T}\frac{1}{e^{+\beta \Delta E} + 1} \end{aligned}$$

Für den Grenzfall $T \to 0$ ($\beta \to \infty$) ergibt sich $S \to 0$. Bei hohen Temperaturen ($T \to \infty, \beta \to 0$) geht das Argument im ln gegen 2 (dagegen verschwindet der zweite Term, weil dort T im Nenner steht):

$$S \to k\ ln2$$

Dieses Ergebnis könnte man auch direkt aus der statistischen Definition von S ablesen:

$$S = -k < ln\hat{\rho} >= -k \sum_i w_i ln w_i = k\ ln2$$

Denn bei hohen Temperaturen sind beide Niveaus gleich besetzt: $w_i \to \frac{1}{2}$.

Dies ist ein allgemeines Ergebnis: Bei einem System mit einer endlichen Anzahl N von Energieniveaus geht die Entropie im Grenzfall hoher Temperaturen gegen $k\ lnN$.

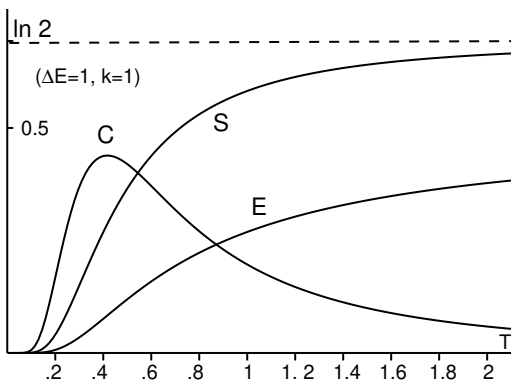
Die Wärmekapazität kann man z.B. über die Ableitung der Entropie nach der Temperatur erhalten:

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T} = \ldots = \frac{\Delta E^2}{kT^2}\frac{e^{-\beta\Delta E}}{(1+e^{-\beta\Delta E})^2}$$

Für $T \to 0$ geht C gegen 0, genauso wie für hohe Temperaturen. Dazwischen hat die Wärmekapazität ein Maximum (für $kT \approx .4 \cdot \Delta E$). Dieses Verhalten ist ebenfalls charakteristisch für ein System mit einer endlichen Zahl von Energieniveaus.

Die Energie kann man entweder aus $F = E - TS$ (bei Kenntnis von F,S), oder aus der Mittelung über die Energieniveaus erhalten:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{Z}\sum_i E_i e^{-\beta E_i} = \frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} \\ &= \frac{E_1 + E_2 e^{-\beta\Delta E}}{1 + e^{-\beta\Delta E}} \end{aligned}$$



Wärmekapazität, Entropie und Energie beim Zweiniveausystem. Die Entropie geht für hohe Temperaturen gegen $kln2$, die Energie gegen $\Delta E/2$ (Gleichbesetzung).
Es ist hier angenommen, daß das untere Energieniveau bei Null liegt. Sonst verschiebt sich die Energie entsprechend.

4.8 Das großkanonische Ensemble

Es wird nun ein System mit variabler Teilchenzahl betrachtet (das also im Teilchenaustausch mit der Umgebung steht). Die Energieniveaus eines Systems hängen damit zusätzlich ab von der variablen Teilchenzahl n und sind durch $E_{n,i}$ gegeben. Die Mittelwerte der Energie und der Teilchenzahl, E und N, seien festgelegt. Die Bedingungen an die gesuchte Verteilung lauten demnach:

$$\begin{aligned} -\sum_{n,i} w_{n,i} ln w_{n,i} &= max \\ \sum_{n,i} w_{n,i} E_{n,i} &= E \end{aligned}$$

$$\sum_{n,i} w_{n,i} n = N$$
$$\sum_{n,i} w_{n,i} = 1$$

Nach der Methode der Lagrange-Multiplikatoren kommt man in üblicher Weise auf eine Verteilung der Form

$$w_{n,i} = exp(-\sigma - 1 - \lambda E_{n,i} - \kappa n)$$

(Beachte den zusätzlichen Term $-\kappa n$ im Exponenten)

Die Normierungsbedingung führt auf

$$w_{n,i} = \frac{exp(-\lambda E_{n,i} - \kappa n)}{\sum_{n,i} exp(-\lambda E_{n,i} - \kappa n)}$$

Der Nenner wird hier als "**großkanonische Zustandssumme**" bezeichnet.

Durch die Beziehungen

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_N$$
$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_S$$

erhält man für die Lagrange-Multiplikatoren λ, κ:

$$\lambda = \frac{1}{kT}$$
$$\kappa = -\frac{\mu}{kT}$$

Die Verteilung im großkanonischen Ensemble lautet demnach:

$$w_{n,i} = \frac{1}{Z} exp(-\beta(E_{n,i} - \mu n))$$

mit der großkanonischen Zustandssumme:

$$Z = \sum_{n,i} exp(-\beta(E_{n,i} - \mu n))$$

Für die Entropie erhält man daraus:

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{n,i} w_{n,i} ln w_{n,i} \\ &= -k \sum_{n,i} w_{n,i} (-\beta E_{n,i} + \beta \mu n - ln Z) \\ &= \frac{E}{T} - \frac{\mu}{T} N + k\ ln Z \end{aligned}$$

Durch Vergleich mit dem Ausdruck für das "thermodynamische Potential im großkanonischen Ensemble" $\Phi = E - TS - \mu N$ ergibt sich

$$\Phi = -kT\ ln Z$$

Φ tritt im großkanonischen Ensemble an die Stelle, die die freie Energie beim kanonischen Ensemble einnimmt (daher auch der Name von Φ). Aus der Kenntnis von $\Phi(T, \mu)$ (bzw. $\Phi(T, V, \mu)$) kann man alle weiteren thermodynamischen Größen berechnen.

Das großkanonische Ensemble wird z.B. benutzt, um die Fermi-Dirac- und Bose-Einstein-Verteilungen herzuleiten.

4.9 Quantenmechanische / klassische Erwartungswerte

Um Zustandssummen und statistische Erwartungswerte auszurechnen, muß man die Spur eines Operators auswerten:

$$Z = Sp(\hat{\rho}), < \hat{B} >= Sp(\hat{\rho}\hat{B})$$

($\hat{\rho}$: Dichtematrix)

Man kann den Übergang zu den Phasenraumintegralen der klassischen statistischen Mechanik durchführen, indem man formal eine Entwicklung nach Potenzen von h ansetzt. Dazu ist es günstig, die Impuls- und die Ortsbasis zu benutzen:

$$\begin{aligned} |p> &\equiv exp(i\frac{p}{\hbar}x) \\ |y> &\equiv \delta(x-y) \end{aligned}$$

y steht hier wie eine Art Index, der die verschiedenen Wellenfunktionen der Ortsbasis durchnumeriert, während x das Argument der Wellenfunktion ist. Die Impulsbasisfunktionen sind noch nicht normiert.

Um die Spur eines Operators $\hat{A}$ in der Impulsbasis zu schreiben, ist es günstig, zuerst vom Fall eines endlich großen Kastens der Länge L auszugehen. Dann ergibt sich für das Betragsquadrat der Impulsbasiszustände:

$$< p|p >= \int_0^L 1dx = L$$

Die möglichen Werte der Wellenzahl k lauten (bei periodischen Randbedingungen):

$$\begin{aligned} k &= m\frac{2\pi}{L}, p = \hbar k = \frac{h}{L}m \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \end{aligned}$$

Die Spur des Operators $\hat{A}$ erhält man nun in dieser Basis durch eine Summe über alle Werte von m, entsprechend allen Zuständen der Impulsbasis. Wenn man dann die Länge des Kastens gegen unendlich gehen läßt, kann man die Summe in ein Integral umwandeln. Um die Umwandlung durchzuführen, betrachtet man m als Integrationsvariable, und ersetzt $\Delta m = 1$ in der Summe durch dm im Integral. Man muß bei der Spurbildung noch beachten, daß die Zustände $|p>$ nicht normiert sind, so daß sich der Faktor $\frac{1}{L}$ ergibt.

$$\begin{aligned} Sp(\hat{A}) &= \frac{1}{L}\sum_{m=-\infty}^{+\infty} < p|\hat{A}|p > \Delta m \\ &\rightarrow \frac{1}{L}\int_{-\infty}^{+\infty} < p|\hat{A}|p > dm \\ (dp = \frac{h}{L}dm) &= \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} < p|\hat{A}|p > dp \end{aligned}$$

Damit ist man bereits auf das Integral über den Impulsraum gekommen, welches in der Bildung von Erwartungswerten in der klassischen statistischen Mechanik auftaucht. Das Integral über den Ortsraum erhält man so:

$$< p|\hat{A}|p > = \int_{-\infty}^{+\infty} exp(-\frac{i}{\hbar}py)\left(\hat{A}exp(\frac{i}{\hbar}py)\right)dy$$

$$
\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} exp(-\frac{i}{\hbar}px)\delta(x-y)dx \right\} \cdot \\
&\quad \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-y) \left(\hat{A}exp(\frac{i}{\hbar}px) \right) dx \right\} dy \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} < p|y >< y|\hat{A}|p > dy
\end{aligned}
$$

Denn $|y >= \delta(x-y)$. Man hat hier also noch eine Entwicklung nach der Ortsbasis eingefügt. Um zu den Erwartungswerten der klassischen statistischen Mechanik zu kommen, muß man nun den Integrand

$$< p|y >< y|\hat{A}|p >$$

mit der Funktion

$$A(p,y)$$

vergleichen, welche in den Phasenraumintegralen vorkommt.

Der Operator $\hat{A}$ kann als Term $A(\hat{x},\hat{p})$ dargestellt werden, der die Operatoren $\hat{x}$ und $\hat{p}$ enthält. Es gelten für $\hat{x}$, $\hat{p}$ die Beziehungen

$$
\begin{aligned}
\hat{x}|y > &= y|y > \\
\hat{p}|p > &= p|p >
\end{aligned}
$$

Falls im Operator $\hat{A}$ nur $\hat{x}$ vorkommt, so kann man schreiben

$$
\begin{aligned}
< y|\hat{A}|p > &= < y|A(\hat{x})|p > \\
&= < A^*(\hat{x})y|p > \\
&= A(y) < y|p >
\end{aligned}
$$

Dabei wurde benutzt, daß der zu $A(\hat{x})$ hermitesche Operator gegeben ist durch $A^*(\hat{x})$, und daß $A^*(\hat{x})|y >= A^*(y)|y >$ gilt.

Ähnlich ist die Situation, wenn in $\hat{A}$ nur $\hat{p}$ vorkommt:

$$
\begin{aligned}
< y|\hat{A}|p > &= < y|A(\hat{p})|p > \\
&= A(p) < y|p >
\end{aligned}
$$

Etwas schwieriger wird es, wenn in $\hat{A}$ gemischte Terme der Art

$$\hat{x}\hat{p}^2\hat{x}$$

etc. auftauchen. Solche Terme kommen vor, wenn man $A(\hat{x},\hat{p})$ in eine Taylorreihe in $\hat{x}$ und $\hat{p}$ entwickelt. Durch sukzessive Vertauschungen kann man diesen Ausdruck zu

$$\hat{x}^2\hat{p}^2$$

umformen. Der Ausdruck $< y|\hat{A}|p >$ kann leicht ausgewertet werden, wenn der Operator $\hat{A}$ solch eine Form hat (siehe unten). Jedoch erhält man bei jeder dieser Vertauschungen zusätzliche Terme:

$$\begin{aligned}\hat{p}\hat{x} &= \hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p} \\ &= \hat{x}\hat{p} + [\hat{p}, \hat{x}] \\ &= \hat{x}\hat{p} - i\hbar\end{aligned}$$

Alle diese Zusatzterme sind aber mindestens von erster Ordnung in h. Deshalb ist es möglich, die Mischterme in $\hat{A}$ durch Vertauschungen auf die geordnete Form zu bringen, wobei man nur einen "Fehler" der Ordnung h^1 macht:

$$\hat{x}^m \hat{p}^n + O(h)$$

Das Skalarprodukt $< y|\hat{x}^m \hat{p}^n|p >$ kann leicht ausgewertet werden:

$$\begin{aligned}& < y|\hat{x}^m \hat{p}^n|p > \\ = \; & < \hat{x}^m y|\hat{p}^n p >= y^m p^n \; < y|p >\end{aligned}$$

Also kann man zusammenfassend schreiben:

$$< y|\hat{A}|p >=< y|A(\hat{x},\hat{p})|p >= (A(y,p) + O(h)) \cdot < y|p >$$

Jetzt ist es schließlich möglich, die quantenmechanische Spurbildung mit dem klassischen Integral über den Phasenraum zu verknüpfen:

$$\begin{aligned}Sp(\hat{A}) &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} < p|\hat{A}|p > dp \\ &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} < p|y >< y|\hat{A}|p > dydp \\ &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (A(y,p) + O(h)) dydp\end{aligned}$$

Da es sich jedoch nur um eine formale "Entwicklung" handelt (h hat einen festen, endlichen Wert), muß man in jedem Einzelfall prüfen, ob die klassische statistische Mechanik näherungsweise anwendbar ist, d.h. ob man den Term "O(h)" weglassen kann.

5 Klassische statistische Mechanik

5.1 Klassische Zustandssumme von N Teilchen

Die klassische Zustandssumme von N identischen Teilchen mit der Hamiltonfunktion $H(\vec{p}_1, \ldots, \vec{p}_N, \vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_N)$ ist gegeben durch

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int exp(-\beta H) d^3\vec{p}_1 \ldots d^3\vec{p}_N d^3\vec{x}_1 \ldots d^3\vec{x}_N$$

Oder kurz

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int exp(-\beta H(\vec{p}, \vec{x})) d(\vec{p}, \vec{x})$$

($\vec{p}, \vec{x}$ stehen für die Gesamtheit aller Impulse bzw. Koordinaten)

Der Faktor h^{3N} entsteht durch den Übergang von der quantenmechanischen Spurbildung der Dichtematrix zum Phasenraumintegral (siehe 4.9). Die Division durch $N!$ ist nötig, weil die

Anzahl der quantenmechanischen Zustände eines Systems identischer Teilchen um diesen Faktor reduziert ist gegenüber einem System unterscheidbarer Teilchen.
Für eine Hamiltonfunktion der Form

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i^{\,2} + V(\vec{x}_1,\ldots,\vec{x}_N)$$

kann man die Integration über die Impulse sofort ausführen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} exp(-\frac{\beta}{2m}p^2)dp = \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} = \sqrt{2m\pi kT}$$

Also gilt

$$\begin{aligned} Z &= (2m\pi kT)^{3N/2}\frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int exp(-\beta V(\vec{x}))d\vec{x} \\ &= \frac{1}{\lambda^{3N}}\frac{1}{N!}\int exp(-\beta V(\vec{x}))d\vec{x} \end{aligned}$$

wobei hier die "**thermische de-Broglie-Wellenlänge**"

$$\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

eingeführt worden ist. λ gibt die Materiewellenlänge eines Teilchens der Masse m mit der Energie $E = \pi kT$ an.

5.2 Gleichverteilungssatz

Sei y eine Koordinate oder ein Impuls, der in der Hamiltonfunktion H eines Systems vorkommt. Der Mittelwert der Größe

$$y\frac{\partial H}{\partial y}$$

ergibt sich zu:

$$< y\frac{\partial H}{\partial y} >= \frac{1}{Z}\int\int y\frac{\partial H}{\partial y}exp(-\beta H(Y,y))dydY$$

Y soll dabei für die restlichen Koordinaten und Impulse stehen. Faktoren wie $N!$ und h (vgl. 5.1) sind hier sowohl in der Zustandssumme als auch im Phasenraumintegral fortgelassen, da sie bei der Mittelwertbildung herausfallen. Nun wird vorausgesetzt, daß der Ausdruck $y\ exp(-\beta H)$ für $y \to \infty$ schnell genug gegen Null geht. Dann ist es möglich, mit partieller Integration das Integral über y auszuwerten:

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty} y\left(\frac{\partial H}{\partial y}exp(-\beta H(Y,y))\right)dy = \\ = &-\frac{1}{\beta}y\ exp(-\beta H(Y,y))\ |_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{\beta}\int_{-\infty}^{+\infty} exp(-\beta H(Y,y))dy \\ = &\frac{1}{\beta}\int_{-\infty}^{+\infty} exp(-\beta H)dy \end{aligned}$$

Wegen

$$Z = \int \int exp(-\beta H) dy dY$$

fällt im Ausdruck für $< y\frac{\partial H}{\partial y} >$ nun fast alles weg, bis auf β^{-1}:

$$< y\frac{\partial H}{\partial y} >= \frac{1}{\beta} = kT$$

Ein wichtiger Spezialfall ergibt sich dann, wenn die Koordinate/ der Impuls y nur an einer einzigen Stelle in der Hamiltonfunktion in der Form eines quadratischen Terms auftaucht:

$$H(Y, y) = f(Y) + Cy^2$$

Der Beitrag, den dieser Term zur Energie liefert, ergibt sich zu

$$< Cy^2 >= \frac{1}{2} < y\frac{\partial H}{\partial y} >= \frac{kT}{2}$$

Jede kanonische Variable (Koordinate oder Impuls), welche quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht, liefert einen Beitrag $\frac{kT}{2}$ zur Gesamtenergie.

Dies ist der sogenannte **Gleichverteilungssatz**. Er gilt nur in der klassischen statistischen Mechanik.

Insbesondere findet man damit für die mittlere kinetische Energie eines Teilchens

$$< \frac{\vec{p}^2}{2m} >= \frac{3}{2}kT$$

(Im Dreidimensionalen gehören drei Impulskomponenten zu $\vec{p}$)

Dann, wenn das Teilchen im Potential eines harmonischen Oszillators schwingt oder wenn man (wie beim Festkörper) durch Transformation auf neue Koordinaten und Impulse ein System von unabhängigen harmonischen Oszillatoren erhält, ist die mittlere potentielle Energie, die zu jeder eindimensionalen Koordinate gehört, ebenfalls durch $\frac{kT}{2}$ gegeben:

$$< \frac{m\omega^2}{2}x^2 >= \frac{kT}{2}$$

Für den Festkörper führt das zum Gesetz von Dulong-Petit(siehe auch 6.8.3):

$$E(Gitter) = 3NkT$$

N ist dabei die Anzahl der Atome, so daß es insgesamt 3N Normalschwingungskoordinaten gibt. (Genau genommen entsprechen 3 Koordinaten der Translation und weitere 3 der Rotation des ganzen Körpers, was aber für $N \approx 10^{23}$ vernachlässigt werden kann) Zu jeder dieser Schwingungsmoden ergibt sich eine mittlere Energie kT, wobei jeweils die Hälfte auf die potentielle bzw. kinetische Energie entfällt.

5.3 Klassische statistische Mechanik des idealen Gases

Als "ideales Gas" bezeichnet man ein System aus identischen Molekülen/Atomen, zwischen denen keine Wechselwirkung vorhanden ist. Das bedeutet auch, daß die Teilchen als punktförmig betrachtet werden. Natürlich kann das nur eine Näherung sein, denn eine - wenn auch nur schwache - Wechselwirkung ist notwendig, damit das System überhaupt ins thermodynamische Gleichgewicht kommt.

Die klassische Zustandssumme ist für den Fall einer Hamiltonfunktion

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\vec{p}_i^{\,2} + \sum_{i=1}^{N} W(\vec{x}_i)$$

gegeben durch

$$Z = \frac{1}{N!}\frac{1}{\lambda^{3N}}\int exp(-\beta\sum_{i=1}^{N} W(\vec{x}_i))d^3(\vec{x}_1,\ldots,\vec{x}_N)$$

(mit der thermischen de-Broglie-Wellenlänge $\lambda = h(2\pi mkT)^{-1/2}$, siehe 5.1)
Das Gas soll sich in einem Kasten des Volumens V befinden. Das Potential ist also $W(\vec{x}_i) = 0$ im Kasten, $W(\vec{x}_i) = \infty$ außerhalb

$$\Rightarrow \int\limits_{Raum} exp(-\beta W(\vec{x}_i)d^3\vec{x}_i = \int\limits_{Kasten} 1d^3\vec{x}_i = V$$

Es ergibt sich damit für die **Zustandssumme** des (klassischen) idealen Gases:

$$Z = \frac{1}{N!}\frac{V^N}{\lambda^{3N}}$$

Freie Energie F:

$$F = -kT\ lnZ = kT\ lnN! - NkT\ ln\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)$$

Mit der Stirling-Näherung für $lnN!$ erhält man:

$$\begin{aligned} F &\approx NkT\ ln\left(\frac{N}{e}\right) - NkT\ ln\left(\frac{V}{\lambda^3}\right) \\ &= -NkT\ ln\left(\frac{Ve}{N\lambda^3}\right) \end{aligned}$$

Druck:

$$\begin{aligned} p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} \\ \Rightarrow pV &= NkT \end{aligned}$$

Entropie:

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk\ ln\left(\frac{Ve}{N\lambda^3}\right) + NkT\frac{\partial}{\partial T}ln\left(\frac{Ve}{N\lambda^3}\right) \\ &= Nk\ ln\left(\frac{Ve}{N\lambda^3}\right) - \frac{3NkT}{\lambda}\cdot\frac{\partial\lambda}{\partial T} \end{aligned}$$

Mit $\lambda = h(2\pi mkT)^{-1/2}$ ergibt sich:

$$\frac{\partial\lambda}{\partial T} = -\frac{h}{2}(2\pi mk)^{-1/2}T^{-3/2} = -\frac{\lambda}{2T}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S &= Nk\ ln\left(\frac{Ve}{N\lambda^3}\right) + \frac{3}{2}Nk \\ &= Nk\ ln\left(\frac{V}{N\lambda^3}\right) + \frac{5}{2}Nk \end{aligned}$$

Um das mit dem in der Thermodynamik hergeleiteten Ausdruck für die Entropie des idealen Gases zu vergleichen (siehe 1.11), kann man noch eine feste Temperatur T_0 und ein festes Volumen V_0 als Bezugspunkte einführen:

$$\begin{aligned} S &= \frac{3}{2}Nk\ ln\frac{T}{T_0} + Nk\ ln\frac{V}{V_0} + \\ &\quad +Nk\left\{ln\left(\frac{V_0}{\lambda_0^3}\right) + \frac{5}{2} - lnN\right\} \end{aligned}$$

λ_0 soll die thermische de-Broglie-Wellenlänge zur Temperatur T_0 sein.

Energie: $E = F + TS = \frac{3}{2}NkT$

Wärmekapazität (bei konstantem Volumen): $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk$

Dann, wenn man noch innere Freiheitsgrade der Teilchen (Rotation, Schwingung) berücksichtigen muß, ist die Zustandssumme gegeben durch

$$Z = \frac{1}{N!}\frac{V^N}{\lambda^{3N}} \cdot {Z_i}^N$$

Dabei ist Z_i die Zustandssumme, die zu den inneren Freiheitsgraden eines Teilchens gehört: $Z_i = \sum exp(-\beta\epsilon_j)$, wobei ϵ_j die Energieniveaus des Teilchens sein sollen.

Zu allen weiteren thermodynamischen Größen (E, F, S, C_V, C_p) muß dann noch der Anteil dieser inneren Freiheitsgrade hinzugezählt werden.

5.4 Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung

Annahme: Die Hamiltonfunktion zerfällt in kinetische und potentielle Energie:

$$H(p,q) = T(p) + V(q)$$

(p,q stehen für alle Impulse bzw. Koordinaten des Systems)

Die Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum kann dann als Produkt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} w(p,q) &= \frac{exp(-\beta H(p,q))}{\int\int exp(-\beta H(p,q))dpdq} \\ &= \frac{exp(-\beta T(p))}{\int exp(-\beta T(p))dp} \cdot \frac{exp(-\beta V(q)}{\int exp(-\beta V(q))dq} \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte bezgl. der Impulse erhält man generell, indem man über die Koordinaten integriert:

$$w(p) = \int w(p,q)dq$$

Hier führt das dazu, daß die Impulsverteilung nur von $T(p)$ abhängt:

$$w(p) = \frac{exp(-\beta T(p))}{\int exp(-\beta T(p))dp}$$

Es ist dafür völlig unerheblich, ob zwischen den Teilchen des Systems Kräfte wirken, oder ob sich jedes dieser Teilchen unabhängig von den anderen in einem Potential bewegt.

Wenn nun insbesondere die kinetische Energie als Summe der kinetischen Energien der einzelnen Teilchen geschrieben werden kann, dann gilt für jedes einzelne Teilchen:

$$w(\vec{p}) = C exp(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m})$$

Die Konstante C ist über die Normierungsbedingung für $w(\vec{p})$ festgelegt:

$$\begin{aligned} C &= \left(\int exp(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}) d^3\vec{p} \right)^{-1} \\ &= (2\pi mkT)^{-3/2} \end{aligned}$$

Also gilt

$$w(\vec{p}) = (2\pi mkT)^{-3/2} exp(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT})$$

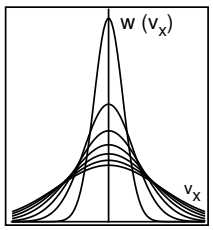
Man kann zur Geschwindigkeitsverteilung übergehen durch $\vec{p} = m\vec{v}$. Wenn man die schon berechnete Verteilung der Impulse jetzt zur Unterscheidung mit $\tilde{w}(\vec{p})$ bezeichnet, dann ergibt sich die Geschwindigkeitsverteilung $w(\vec{v})$ aus der Bedingung:

$$\tilde{w}(\vec{p}) d^3\vec{p} = w(\vec{v}) d^3\vec{v} = \frac{w(\vec{v})}{m^3} d^3\vec{p}$$

Also $w(\vec{v}) = m^3 \tilde{w}(\vec{p})$:

$$w(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2kT} \right)$$

Dies ist die **Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung**.



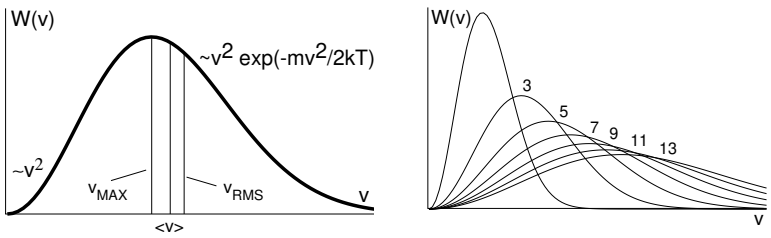
Die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung bezüglich einer Komponente der Geschwindigkeit zu verschiedenen Temperaturen (die hier im Verhältnis 1:3:5:7:9:13 stehen). Die Breite der Verteilung wächst mit zunehmender Temperatur wie $\sqrt{T}$. Genauer beträgt die volle Halbwertsbreite $\Delta v_x \approx 2.36 \cdot \sqrt{kT/m}$.

Für den Geschwindigkeitsbetrag $|\vec{v}|$ erhält man die Verteilung W durch Multiplikation der Verteilung $w(\vec{v})$ mit dem Volumenelement $4\pi v^2 dv$ einer Kugelschale im Geschwindigkeitsraum:

$$W(v)dv = 4\pi v^2 w(\vec{v}) dv$$

Also

$$W(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right)$$



Die Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages, rechts in Abhängigkeit der Temperatur (T im Verhältnis 1:3:5:7:9:13, wie angegeben). Das Maximum der Verteilung verschiebt sich zu höheren Geschwindigkeiten proportional zu $\sqrt{T}$, die Höhe des Maximums fällt mit $1/\sqrt{T}$, die Fläche unter der Kurve bleibt konstant.

Das Maximum der Verteilung liegt bei

$$v_{max} = \sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

Der Mittelwert von $|\vec{v}|$ ergibt sich zu

$$< |\vec{v}| >= \int_0^\infty v \cdot W(v) dv = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

Den Mittelwert von v^2 kann man auch durch Integration oder einfacher aus dem Gleichverteilungssatz erhalten: $< v^2 >= \frac{3kT}{m}$. Damit erhält man für die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat ("root mean square"=RMS):

$$v_{RMS} = \sqrt{< v^2 >} = \sqrt{3} \cdot \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

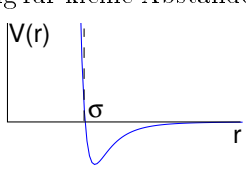
5.5 Reale Gase (klassisch): Virialentwicklung

Wenn die Wechselwirkung zwischen den Teilchen eines Gases in Betracht gezogen wird, hat die kanonische Zustandssumme folgende Form:

$$Z_N(T,V) = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} \int_V exp(-\beta \sum_{i<j} V(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)) d^3(\vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_N)$$

(λ: thermische de Broglie Wellenlänge)

V(r) gibt das abstandsabhängige Potential der Wechselwirkung an. Für manche Gase ist das **Lennard-Jones-Potential** eine gute Näherung, welches ein anziehendes Van-der-Waals-Potential mit einer starken Abstoßung für kleine Abstände verbindet:



$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right]$$

(σ entspricht dem Nulldurchgang des Potentials und das Potentialminimum hat den Wert $V_{min} = -\epsilon$)

Weil die Berechnung der Zustandssumme bei einem realen Gas nicht mehr exakt durchgeführt werden kann, ist man an einer Entwicklung nach der Dichte interessiert, welche die

Korrekturen zur Zustandsgleichung des idealen Gases liefert. Diese **Virialentwicklung** für die Zustandsgleichung hat die Form:

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} + B_2(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + B_3(T)\left(\frac{N}{V}\right)^3 + \ldots$$

Die B_j werden als **Virialkoeffizienten** bezeichnet.

Zur Herleitung der Virialkoeffizienten setzt man eine Entwicklung nach der Fugazität $z = exp(\beta\mu)$ an. (Weiter unten wird sich zeigen, daß für ein ideales Gas die Fugazität bei konstanter Temperatur proportional zur Dichte ist)

Zuerst wird das thermodynamische Potential $\Phi = -pV = -kT\ lnZ_{gk}$ nach z entwickelt, um dann über die Beziehung zwischen der Teilchenzahl N und der Ableitung von Φ nach μ den Zusammenhang zwischen z und der Dichte bis zur gewünschten Ordnung zu erhalten. Die als Funktion der Dichte geschriebene Fugazität setzt man anschließend in die Entwicklung von $\Phi = -pV$ ein, um auf die oben gegebene Darstellung der Zustandsgleichung als Potenzreihe in der Dichte zu kommen.

Die im folgenden benötigte großkanonische Zustandssumme Z_{gk} kann als Summe über Z_N ausgedrückt werden:

$$Z_{gk} = \sum_{j=0}^{\infty} z^j Z_j(T,V)$$

(Z_j ist die oben angegebene kanonische Zustandssumme für j Teilchen)

Entwicklung von Φ nach z:

$$\begin{aligned}
\frac{pV}{kT} &= \frac{-\Phi}{kT} = lnZ_{gk} = \\
&= ln\left(1 + \sum_{j=1}^{\infty} Z_j(T,V) z^j\right) \\
&\approx \frac{V}{\lambda^3}\left\{b_1(T)z + b_2(T)z^2 + \ldots\right\}
\end{aligned}$$

Die Koeffizienten b_1, b_2, (...) sind dabei durch die Entwicklung des Logarithmus definiert. Es ergibt sich für b_1:

$$\begin{aligned}
b_1(T) &\equiv \frac{\lambda^3}{V} Z_1(T,V) \\
&= \frac{\lambda^3}{V} \int_V \frac{d^3\vec{x}_1}{\lambda^3} = 1
\end{aligned}$$

(Z_1 enthält die Wechselwirkung noch gar nicht, da es die klassische Zustandssumme eines Teilchens im Kasten des Volumens V ist; vgl. "klassische Zustandssumme", 5.1)

$$b_2(T) \equiv \frac{\lambda^3}{V}\left\{Z_2(T,V) - \frac{1}{2}Z_1(T,V)^2\right\}$$

- mit der Zustandssumme für 2 Teilchen:

$$Z_2(T,V) = \frac{1}{2!}\int_V exp(-\beta V(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|))\frac{d^3\vec{x}_1 d^3\vec{x}_2}{\lambda^6}$$

Die Berechnung von b_2 wird weiter unten vorgenommen.

Um nun die Fugazität über die Dichte auszudrücken, benutzt man die Darstellung der Teilchenzahl als Ableitung von Φ nach μ:

$$\begin{aligned} N &= -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -\frac{\partial\Phi}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial\mu} \\ &= \frac{V}{\lambda^3}\left\{z + 2b_2(T)z^2 + \ldots + jb_j(T)z^j + \ldots\right\} \end{aligned}$$

(mit $\frac{\partial z}{\partial\mu} = \frac{z}{kT}$ und der oben gegebenen Entwicklung von Φ)

Also gilt

$$\frac{N}{V} \equiv n = \frac{1}{\lambda^3}\left\{z + 2b_2(T)z^2 + \ldots\right\}$$

Daraus berechnet man nun z bis zur zweiten Ordnung in der Dichte n:

$$\begin{aligned} \Rightarrow z &= \lambda_{th}^3 n - 2b_2(T)z^2 + \ldots \\ \Rightarrow z &= \lambda_{th}^3 n - 2b_2(T)\lambda_{th}^6 n^2 + O(n^3) \end{aligned}$$

Das kann man in die Entwicklung für $\frac{pV}{kT}$ einsetzen und erhält (nach Division durch V):

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \frac{1}{\lambda_{th}^3}\left\{\lambda_{th}^3 n - 2b_2(T)\lambda_{th}^6 n^2 + b_2(T)\lambda_{th}^6 n^2 + O(n^3)\right\} \\ \frac{p}{kT} &= n\cdot\left[1 - b_2(T)\lambda_{th}^3 n + O(n^2)\right] \end{aligned}$$

Das ist die Virialentwicklung bis zur zweiten Ordnung in der Dichte n. Der oben definierte zweite Virialkoeffizient $B_2(T)$ beträgt also

$$B_2(T) = -\lambda_{th}^3 b_2(T)$$

Beim idealen Gas verschwinden alle Virialkoeffizienten außer B_1, so daß sich dort insbesondere für die Fugazität ergibt:

$$z = \lambda_{th}^3 n$$

Da λ_{th} nur von der Temperatur abhängt, ist die Fugazität beim idealen Gas proportional zur Dichte (wie oben behauptet).

Es soll nun $b_2(T)$ bzw. $B_2(T)$ berechnet werden.

Wenn man Z_2 und Z_1 in den Ausdruck für b_2 einsetzt, erhält man:

$$\begin{aligned} b_2(T) &= \frac{1}{2V\lambda^3}\left(\int exp(-\beta V(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|))d^3(\vec{x}_1,\vec{x}_2) - V^2\right) \\ &= \frac{1}{2V\lambda^3}\int\left[exp(-\beta V(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|)) - 1\right]d^3(\vec{x}_1,\vec{x}_2) \end{aligned}$$

Da der Integrand nur vom Abstand der Teilchen abhängt, möchte man das Integral in ein Integral über die Relativ- und Schwerpunktskoordinaten umwandeln. Wenn man allerdings zu gegebenem Schwerpunkt die Relativkoordinate über den ganzen Raum laufen läßt, werden dadurch auch Positionen der Teilchen beschrieben, die außerhalb des vorgegebenen Kastens liegen. Weil aber der Integrand für große Abstände der Teilchen schnell gegen Null geht, kann man den dadurch gemachten Fehler vernachlässigen und das Integral als

$$\int\left[exp(-\beta V(|\vec{r}|)) - 1\right]d^3(\vec{R},\vec{r})$$

schreiben ($\vec{R}$: Schwerpunkt, läuft über das Kastenvolumen V; $\vec{r}$: Relativkoordinate, läuft über den ganzen Raum). Das Integral über $\vec{R}$ kann sofort ausgewertet werden und ergibt das Volumen

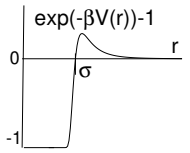
V. Es bleibt das Integral über $\vec{r}$, welches als Integral über den Abstand $|\vec{r}| \equiv r$ geschrieben werden kann:

$$4\pi \int_0^\infty r^2 \left[exp(-\beta V(r)) - 1\right] dr$$

Insgesamt ergibt sich für b_2:

$$b_2 = \frac{1}{2\lambda_{th}^3} 4\pi \int_0^\infty r^2 \left[exp(-\beta V(r)) - 1\right] dr$$

Der zweite Virialkoeffizient ist dann durch $B_2(T) = -\lambda_{th}^3 b_2(T)$ gegeben.



Für ein Potential vom Lennard-Jones-Typ kann man B_2 weiter vereinfachen, indem man benutzt, daß im Bereich $0 < r < \sigma$ das Potential sehr groß und deshalb der Term $exp(-\beta V(r))$ sehr klein ist (vgl. das obige Diagramm). Außerdem verwendet man eine Entwicklung nach $1/T$, um B_2 auf eine Form zu bringen, welche direkt mit der Van-der-Waals Zustandsgleichung verglichen werden kann:

$$\begin{aligned}
B_2(T) &= 2\pi \cdot \int_0^\infty r^2 \left[1 - exp(-\beta V(r))\right] dr \\
&\approx 2\pi \cdot \left\{ \int_0^\sigma r^2 dr + \int_\sigma^\infty r^2 \left[1 - exp(-\beta V(r))\right] dr \right\} \\
&\approx 2\pi \cdot \left\{ \frac{\sigma^3}{3} + \int_\sigma^\infty r^2 \beta V(r) dr \right\} \\
&= \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}\sigma^3 + 2\pi \int_\sigma^\infty r^2 \frac{V(r)}{kT} dr
\end{aligned}$$

Da die VdW-Zustandsgleichung $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = NkT$ auch in der Form

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V}\left[1 + \frac{N}{V}\left(\frac{b}{N} - \frac{a}{N^2 kT}\right) + \ldots\right]$$

geschrieben werden kann (siehe 2.6), erhält man durch direkten Vergleich mit

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} + B_2(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + B_3(T)\left(\frac{N}{V}\right)^3 + \ldots$$

folgende Beziehungen für a und b:

$$\begin{aligned}
\frac{b}{N} &= \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}\sigma^3 = 4 \cdot \frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \\
\frac{a}{N^2} &= -2\pi \int_\sigma^\infty r^2 V(r) dr
\end{aligned}$$

Während b also (bis auf einen Faktor 4) das Volumen eines Teilchens mit dem Durchmesser σ angibt (und so von der "hard-core"-Abstoßung kommt), beschreibt a den attraktiven Teil der Wechselwirkung.

6 Quantenstatistik

6.1 Fermionen und Bosonen

Ein System aus N Teilchen wird durch eine Wellenfunktion beschrieben, die von den N Teilchenkoordinaten abhängt. (Darin sollen auch evtl. innere Freiheitsgrade wie der Spin der Teilchen enthalten sein): □

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N)$$

Falls die Teilchen identisch sind, so können zwei verschiedene Situationen, in denen nur die "Numerierung der Teilchen" anders ist, nicht unterschieden werden. Deshalb gilt

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N)|^2 = |\Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_N)|^2$$

Das bedeutet: Die Wahrscheinlichkeit einer gegebenen Konfiguration der Teilchen ändert sich nicht, wenn man die Teilchenkoordinaten austauscht. Das heißt nicht, daß die Wellenfunktion selbst bei Vertauschung zweier Teilchenkoordinaten gleich bleibt. Sie kann vielmehr mit einer Zahl vom Betrag 1 (also einer Zahl der Form $e^{i\theta}$) multipliziert werden. Bei nochmaliger Vertauschung ergibt sich wieder der ursprüngliche Wert, so daß man fordern muß:

$$(e^{i\theta})^2 = 1 \Rightarrow e^{i\theta} = \pm 1$$

Teilchen, für die die Wellenfunktion bei Vertauschung zweier Teilchenkoordinaten ihr Vorzeichen wechselt, heißen **Fermionen**, solche, bei denen der Wert von Ψ unverändert bleibt, **Bosonen**.

Eine beliebige vorgegebene Mehrteilchenwellenfunktion erfüllt diese Forderungen im allgemeinen nicht. Man kann aber zu jeder Wellenfunktion Φ durch "Symmetrisieren" bzw. "Antisymmetrisieren" eine bosonische / fermionische Wellenfunktion Ψ konstruieren:

Für Fermionen summiert man dazu über alle Vertauschungen (Permutationen) der Teilchenkoordinaten und versieht jeden dieser Summanden mit dem Signum der Permutation P als Vorfaktor. Die Größe $sign(P)$ hat den Wert +1, wenn man die durch P angegebene Reihenfolge der Zahlen 1,2,...,N durch eine gerade Anzahl von Vertauschungen in die Standardreihenfolge 1,2,...,N bringen kann, ansonsten ist $sign(P) = -1$.

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N) = \sum_P sign(P)\Phi(\vec{x}_{P(1)}, \vec{x}_{P(2)}, \ldots, \vec{x}_{P(N)})$$

Die so entstandene Wellenfunktion Ψ wechselt ihr Vorzeichen bei Vertauschung beliebiger Teilchenkoordinaten (ist hier aber noch nicht normiert). Für Bosonen muß das $sign(P)$ weggelassen werden: Alle Summanden gehen mit positivem Vorzeichen ein.

Wenn eine Basis Φ_i aus Einteilchenwellenfunktionen gegeben ist, dann kann man eine Basis von Mehrteilchenwellenfunktionen konstruieren, indem man Produkte aus den Einteilchenzuständen bildet:

$$\Phi_{i1}(\vec{x}_1) \cdot \ldots \cdot \Phi_{iN}(\vec{x}_N)$$

(wobei die Indices $i_1, \ldots, i_N$ alle Einteilchenzustände durchlaufen)

Natürlich erfüllen diese Funktionen noch nicht die Symmetrie-/ Antisymmetriebedingungen beim Vertauschen zweier Teilchenkoordinaten. Durch Symmetrisieren kommt man bei Bosonen zu den folgenden Mehrteilchenbasisfunktionen:

$$\Psi_{i1,\ldots,iN}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots, \vec{x}_N) = \sum_P \Phi_{i1}(\vec{x}_{P(1)}) \cdot \ldots \cdot \Phi_{iN}(\vec{x}_{P(N)})$$

(diese sind hier noch nicht normiert)

Es sind dabei die Zustände $i_1, \ldots, i_N$ "besetzt". Bei Bosonen kann ein Zustand in dieser Liste mehrfach vorkommen. Dagegen würde in solch einem Fall bei Fermionen die antisymmetrisierte Wellenfunktion Null ergeben, weil dann in der Summe z.B. neben $\Phi_i(\vec{r}_1) \cdot \Phi_i(\vec{r}_2)$ auch $-\Phi_i(\vec{r}_2) \cdot \Phi_i(\vec{r}_1)$ steht. In den fermionischen Mehrteilchenbasiszuständen darf demnach ein Zustand höchstens einfach besetzt sein. Diese Basiszustände haben allgemein die Form

$$\Psi_{i1,\ldots,iN}(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N) = \sum_P sign(P)\Phi_{i1}(\vec{x}_{P(1)})\cdot\ldots\cdot\Phi_{iN}(\vec{x}_{P(N)})$$

Das entspricht der Definition einer Determinante, die in diesem Fall "Slater-Determinante" genannt wird. Für zwei Fermionen in den (Einteilchen-)Zuständen Φ_1 und Φ_2 ist das z.B.

$$det\begin{bmatrix}\Phi_1(\vec{x}_1) & \Phi_1(\vec{x}_2)\\ \Phi_2(\vec{x}_1) & \Phi_2(\vec{x}_2)\end{bmatrix} = \Phi_1(\vec{x}_1)\cdot\Phi_2(\vec{x}_2) - \Phi_1(\vec{x}_2)\cdot\Phi_2(\vec{x}_1)$$

(Wenn dagegen ein Zustand doppelt besetzt ist, sind zwei Zeilen der Determinante gleich, so daß sie Null ergibt)

Das systematische Rechnen in dieser Mehrteilchenbasis ist Gegenstand der "zweiten Quantisierung" ("Besetzungszahldarstellung").

6.2 Ideales Fermi-/Bose-Gas

Eine Mehrteilchenbasis für Bosonen/Fermionen entsteht aus der Einteilchenbasis durch Produktbildung und anschließendes Symmetrisieren/Antisymmetrisieren. Für ein System aus N identischen Fermionen/Bosonen kann man die Zustände der Mehrteilchenbasis in der Form

$$|n_1,n_2,\ldots>$$

kennzeichnen, wobei n_i die Besetzungszahl des i-ten Einteilchenzustandes darstellt. Bei Fermionen kann n_i die Werte 0 oder 1 annehmen, bei Bosonen gilt $n_i = 0,1,2,3,\ldots$. Außerdem muß die Summe aller n_i die Gesamtteilchenzahl N ergeben:

$$\sum_i n_i = N$$

Dann, wenn **keine Wechselwirkung** zwischen den Teilchen vorhanden ist, spricht man vom idealen Fermi-/Bose-Gas.

In diesem Fall wählt man als Einteilchenbasis die Basis der stationären Einteilchenzustände.

Die sich daraus ergebenden Mehrteilchenzustände sind dann automatisch Eigenfunktionen zum Hamiltonoperator des Gesamtsystems. Der Energieeigenwert zum Zustand $|n_1,n_2,\ldots>$ ist

$$E = \sum_i n_i\epsilon_i$$

wobei ϵ_i die Energie des i-ten Einteilchenniveaus ist.

Die Zustandssumme eines solchen Systems aus N Teilchen lautet im kanonischen Ensemble:

$$Z_{kan} = {\sum_{n_1,n_2,\ldots}}' exp(-\beta\sum_i n_i\epsilon_i)$$

Der Strich an der Summe soll bedeuten, daß nur über alle Kombinationen von Besetzungszahlen n_i summiert werden soll, für welche die Bedingung

$$\sum_i n_i = N$$

erfüllt ist. Außerdem ist für Fermionen natürlich die Einschränkung $n_i = 0,1$ zu beachten.

Die kanonische Zustandssumme kann jedoch nicht weiter vereinfacht werden. Deshalb wählt man aus rechnerischen Gründen die Beschreibung im großkanonischen Ensemble:

$$
\begin{aligned}
Z_{gk} &= \sum_{N=0}^{\infty} {\sum_{n_1,n_2,\ldots}}' exp\left(-\beta(\sum_i n_i\epsilon_i - \mu N)\right) \\
&= \sum_{n_1,n_2,\ldots} exp\left(-\beta(\sum_i n_i\epsilon_i - \mu\sum_i n_i)\right) \\
&= \prod_i \sum_{n_i} exp(-\beta n_i(\epsilon_i - \mu))
\end{aligned}
$$

Die Summe in der zweiten Zeile läuft über alle möglichen Kombinationen der Besetzungszahlen n_i, ohne die Einschränkung $\sum n_i = N$. Das macht es möglich, die Summe als Produkt zu schreiben: Dieses Produkt umfaßt alle Einteilchenzustände (Index i). Jeder Faktor ist eine Summe über alle möglichen Werte der Besetzungszahl n_i dieses Einteilchenzustandes: Für Fermionen $n_i = 0, 1$; für Bosonen $n_i = 0, 1, 2, \ldots$. Wenn man diese Summe ausführt, dann ergibt sich für

Fermionen:

$$
\begin{aligned}
Z_{gk} &= \prod_i \sum_{n_i=0,1} exp(-\beta n_i(\epsilon_i - \mu)) \\
&= \prod_i [1 + exp(-\beta(\epsilon_i - \mu)] \\
\end{aligned}
$$

Bosonen:

$$
\begin{aligned}
Z_{gk} &= \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} exp(-\beta n_i(\epsilon_i - \mu)) \\
&= \prod_i \frac{1}{1 - exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))} \\
\end{aligned}
$$

(Summenformel für die geometrische Reihe)

Aus der Zustandssumme im großkanonischen Ensemble kann man das thermodynamische Potential Φ berechnen:

$$\Phi(T, V, \mu) = -kT\ lnZ_{gk}$$

Fermionen:

$$\Phi = -kT \sum_i ln\left[1 + exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))\right]$$

Bosonen:

$$\Phi = +kT \sum_i ln\left[1 - exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))\right]$$

Wenn man Φ für ein spezielles System von Einteilchenniveaus ϵ_i berechnet hat, kann man alle weiteren thermodynamischen Größen erhalten:

$$
\begin{aligned}
N &= -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V}, S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{\mu,V} \\
p &= -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial V}\right)_{T,\mu}, E = \Phi + TS + \mu N, \ldots
\end{aligned}
$$

Da in den Formeln für Φ statt T der Ausdruck $\beta = \frac{1}{kT}$ auftaucht, und die Abhängigkeit von μ in der "**Fugazität**" $z = exp(\beta\mu)$ steht, ist es nützlich, auch die Ableitungen von Φ nach diesen Größen zu betrachten:

Es gilt $z = exp(\beta\mu)$, also $\left(\frac{\partial\mu}{\partial z}\right)_{\beta,V} = \frac{1}{\beta z}$. Damit erhält man:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)_{\beta,V} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{\beta,V}\left(\frac{\partial\mu}{\partial z}\right)_{\beta,V} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{T,V}\frac{1}{\beta z} = -\frac{N}{\beta z}$$

Demnach gilt

$$N = -\beta z\left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)_{\beta,V}$$

Als weitere Beziehung erhält man

$$\left(\frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial\beta}\right)_{V,z} = E$$

Das ergibt sich wie folgt. Es gilt

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\beta}\right)_z = \frac{\partial(\Phi,z)}{\partial(\beta,z)} = \frac{\partial(\Phi,z)}{\partial(T,\mu)}\frac{\partial(T,\mu)}{\partial(\beta,z)}$$

und

$$\frac{\partial(\beta,z)}{\partial(T,\mu)} = -\frac{1}{kT^2}\beta z$$
$$\frac{\partial(\Phi,z)}{\partial(T,\mu)} = -S\beta z + N\mu z\left(-\frac{1}{kT^2}\right)$$

Also

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\beta}\right)_z = kT^2S + N\mu kT = \beta^{-1}(TS + \mu N)$$
$$\Rightarrow \left(\frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial\beta}\right)_{V,z} = \Phi + \beta\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\beta}\right)_{V,z} =$$
$$= \Phi + TS + \mu N = E$$

Fermi-Dirac- und Bose-Einstein-Verteilung

Es soll nun die mittlere Besetzungszahl $< n_i >$ eines Einteilchenniveaus im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet werden. Dazu benötigt man die Kenntnis der Wahrscheinlichkeit $w(n_i = n)$, daß das i-te Niveau mit n Teilchen besetzt ist:

$$\begin{aligned} w(n_i = n) &= {\sum}' w(n_1, n_2, \ldots, n_{i-1}, n, n_{i+1}, \ldots) \\ &= \frac{1}{Z}\left(\prod_{j\neq i}\sum_{n_j} exp(-\beta n_j(\epsilon_j - \mu))\right)\cdot exp(-\beta n(\epsilon_i - \mu)) \end{aligned}$$

Die erste Summe läuft über alle Kombinationen der Besetzungszahlen, wobei jedoch $n_i = n$ fest gehalten wird. Wenn auch über n_i summiert würde, hätte man in der Klammer wieder die großkanonische Zustandssumme Z stehen, so wie im Nenner. Hier aber steht anstelle des Faktors

$$\sum_{n_i} exp(-\beta n_i(\epsilon_i - \mu))$$

nun

$$exp(-\beta n(\epsilon_i - \mu))$$

Alle anderen Faktoren sind genauso wie in $Z = Z_{gk}$, so daß sie wegfallen. Es bleibt:

$$w(n_i = n) \quad = \quad \frac{exp(-\beta n(\epsilon_i - \mu))}{\sum\limits_{n_i} exp(-\beta n_i(\epsilon_i - \mu))}$$

Man könnte dieses Ergebnis auch erhalten, wenn man jedes Einteilchenniveau als System im großkanonischen Ensemble betrachtet (mit nur einem quantenmechanischen Zustand, aber variabler Teilchenzahl).

Speziell erhält man für

Fermionen:

$$w(n_i = n) = \frac{exp(-\beta n(\epsilon_i - \mu))}{1 + exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))}$$

Also

$$w(n_i = 1) = \frac{1}{exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) + 1}$$

und

$$w(n_i = 0) = 1 - w(n_i = 1)$$

Bosonen:

$$w(n_i = n) = exp(-\beta n(\epsilon_i - \mu)) \cdot (1 - exp(-\beta(\epsilon_i - \mu)))$$

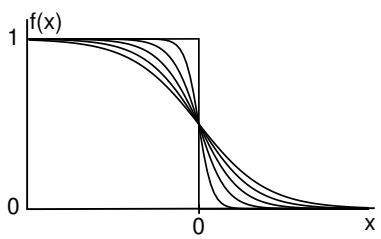
Für die mittlere Besetzungszahl hat man dann bei

Fermionen:

$$< n_i >= 0 \cdot w(n_i = 0) + 1 \cdot w(n_i = 1)$$

$$< n_i >= \frac{1}{exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) + 1}$$

Dies ist die **Fermi-Dirac-Verteilung**.



Die Funktion $f(x) = (e^{\beta x} + 1)^{-1}$ für verschiedene Werte des Parameters β. Kleinere Werte von β gehören zu den flacheren Kurven. Der Graph der Funktion ist punktsymmetrisch bezüglich des Wendepunktes bei $(0, \frac{1}{2})$.

Bosonen:

$$< n_i >= \sum_{n=0}^{\infty} n w(n_i = n)$$

Die Auswertung dieser Summe wird beim harmonischen Oszillator (6.8.2) gezeigt. Als Ergebnis erhält man

$$< n_i >= \frac{1}{exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) - 1}$$

Dies ist die **"Bose-Einstein-Verteilung"**

Einführung der Zustandsdichte

Im großkanonischen Ensemble ist die mittlere Teilchenzahl eine Funktion des chemischen Potentials μ (und der anderen Parameter T,V). N ergibt sich zu

$$N = \sum_i \frac{1}{exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) \pm 1}$$

(+: Fermionen/ -: Bosonen)

Oft gibt man sich die Teilchenzahl vor und berechnet dann über diese Gleichung das dazugehörige chemische Potential.

Durch Einführung einer Einteilchenzustandsdichte $D(\epsilon)$ kann man die Summe in ein Integral umwandeln:

$$\sum_i \frac{1}{exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) \pm 1} \to \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{D(\epsilon)d\epsilon}{exp(\beta(\epsilon - \mu)) \pm 1}$$

($D(\epsilon)d\epsilon$ ergibt die Zahl der Einteilchenzustände im Intervall $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$)

Dieser Schritt ist jedoch nur dann zulässig, wenn die Verteilung langsam variiert auf der Skala der Energieabstände der Einteilchenniveaus. Insbesondere bei Bosonen kann diese Ersetzung der Summe durch ein Integral unter Umständen falsch sein, was beim Phänomen der **Bose-Einstein-Kondensation** eine Rolle spielt.

Mit Hilfe der Zustandsdichte erhält man:

$$\begin{aligned} N &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{D(\epsilon)d\epsilon}{exp(\beta(\epsilon - \mu)) \pm 1} \\ E &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon D(\epsilon)d\epsilon}{exp(\beta(\epsilon - \mu)) \pm 1} \\ \Phi &= \mp kT \int_{-\infty}^{+\infty} ln\left[1 \pm exp(-\beta(\epsilon - \mu))\right] D(\epsilon)d\epsilon \end{aligned}$$

(oberes Vorzeichen: Fermionen)

6.3 Zustandsdichte eines freien Teilchens

Für ein Elektron im eindimensionalen Kasten der Länge L findet man in der Quantenmechanik die Eigenfunktionen

□

$$\Psi_n = sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), n = 1, 2, 3, \ldots$$

mit den Eigenwerten $E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \cdot n^2$.

Meist betrachtet man jedoch bei solchen Problemen periodische Randbedingungen, d.h. es soll für die Wellenfunktion gelten $\Psi(x + L) = \Psi(x)$. Dann sind die Eigenfunktionen gegeben durch

$$\Psi_n = exp(in\frac{2\pi}{L}x), n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

mit den Eigenwerten $E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{2mL^2}$.

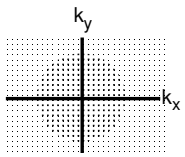
Diese Eigenwerte sind (bis auf n=0) zweifach entartet. Im Grenzfall einer großen Kastenlänge und vieler Teilchen kann man zur Beschreibung durch die Zustandsdichte übergehen. Die Zustandsdichten für periodische und nichtperiodische Randbedingungen sind gleich, so daß man von vornherein (jedenfalls im Hinblick auf die Zustandsdichte) mit periodischen Randbedingungen arbeiten kann, die rechnerisch bequemer sind.

Im Dreidimensionalen sind die Eigenfunktionen

$$\Psi(n_x, n_y, n_z) = exp(i\vec{k}\vec{r}) = exp(i\frac{2\pi}{L}(n_x x + n_y y + n_z z))$$

Die erlaubten Werte des Wellenvektors lauten also

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$$



Um die Zustandsdichte zu berechnen, benutzt man, daß im $\vec{k}$ -Raum zu jedem erlaubten Wert des Wellenvektors ein Volumen $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ gehört. Man kann also die Zahl der Zustände mit $|\vec{k}| \leq k$ näherungsweise ausrechnen, indem man das Volumen der zugehörigen Kugel im $\vec{k}$ -Raum durch dieses "Volumen eines Zustandes" dividiert:

$$N(k) = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{L^3}{6\pi^2}k^3 = \frac{V}{6\pi^2}k^3$$

Natürlich ist diese Näherung nur dann sinnvoll, wenn eine genügend große Zahl von Zuständen im Kugelvolumen ist: Die Beschreibung der wenigen energetisch tiefliegenden Zustände durch eine kontinuierliche Zustandsdichte ist nicht ausreichend, wenn es wesentlich auf die Verteilung über diese Zustände ankommt.

Wenn man die Dispersionsrelation $\epsilon(k)$ kennt, kann man damit $N(k)$ auf $N(\epsilon)$, d.h. die Zahl der Zustände mit Energien $\leq \epsilon$, umrechnen:

$$N(\epsilon) = \frac{V}{6\pi^2}k(\epsilon)^3$$

Die Zustandsdichte $D(\epsilon)$ erhält man dann durch Differentiation, denn $D(\epsilon)$ gibt die Anzahl dN der Zustände pro Energieintervall $d\epsilon$ an:

$$D(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{6\pi^2}3k(\epsilon)^2\frac{dk(\epsilon)}{d\epsilon}$$

Zum Beispiel erhält man für ein freies Elektron in einem Kasten des Volumens L^3 mit periodischen Randbedingungen:

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Leftrightarrow k^2 = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}$$

Also folgt

$$N(\epsilon) = \frac{V}{6\pi^2}\left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow D(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{6\pi^2}\cdot\frac{3}{2}\sqrt{\epsilon}\cdot\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$D(\epsilon) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{V}{4\pi^2}\sqrt{\epsilon}$$

Im Falle eines Elektrons gibt es pro $\vec{k}$ -Wert noch zwei verschiedene Spineinstellungen, so daß die Zustandsdichte für freie Elektronen (beider Spinrichtungen) im Dreidimensionalen tatsächlich das Doppelte beträgt:

$$D(\epsilon) = 2\cdot\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{V}{4\pi^2}\sqrt{\epsilon}$$

Wichtig ist, daß die Zustandsdichte des freien Elektrons im Dreidimensionalen mit $\sqrt{\epsilon}$ steigt. Der Exponent der Zustandsdichte hängt sowohl von der Dimension ab (weil das Volumen der Kugel im k-Raum mit k^d geht), wie auch von der Dispersionsrelation. In der folgenden Tabelle ist der Verlauf der Zustandsdichte für verschiedene Dimensionen und Abhängigkeiten der Energie vom Wellenvektor angegeben.

Dispersionsrelation	**1D**	**2D**	**3D**
$\epsilon \sim k^2$ (nichtrel. Teilchen)	$1/\sqrt{\epsilon}$	1	$\sqrt{\epsilon}$
$\epsilon \sim k$ (Photonen, niederfreq. Phononen, rel. Teilchen)	1	ϵ	ϵ^2

6.4 Fermi-Gas am absoluten Temperaturnullpunkt

Bei T=0 werden die niedrigsten Einteilchenniveaus mit der gegebenen Zahl von Elektronen besetzt. Der zugehörige Mehrteilchenzustand ist der quantenmechanische Grundzustand des Systems. Die Fermi-Dirac-Verteilung zu T=0 ist eine Stufenfunktion, welche für $\epsilon = \mu$ von 1 auf 0 fällt. Das chemische Potential $\mu(T = 0)$ gibt also die Energie des höchsten besetzten Einteilchenniveaus an. $\mu(T = 0)$ wird **Fermienergie** ϵ_F genannt und ist über die Teilchenzahl festgelegt:

$$N \equiv \int_{-\infty}^{\epsilon_F} D(\epsilon)d\epsilon$$

Die Energie des (Mehrteilchen-)Grundzustandes ist

$$E = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} D(\epsilon)\epsilon d\epsilon$$

Im $\vec{k}$-Raum werden die besetzten Zustände von den unbesetzten durch die sogenannte Fermi-Fläche getrennt. Für das freie Elektronengas im Dreidimensionalen ist das eine Kugeloberfläche

mit Radius k_F. $\hbar k_F$ wird als **Fermiimpuls** bezeichnet. Das Volumen dieser Kugel ist das Produkt aus der Teilchenzahl N und dem Volumen eines Zustandes im $\vec{k}$-Raum:

$$\begin{aligned} \frac{4}{3}\pi k_F^3 &= N \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \\ k_F &= \left(3\pi^2 \cdot \frac{N}{V}\right)^{1/3} \end{aligned}$$

(Der Faktor 1/2 kommt von der Spinentartung)

Der Fermiimpuls ist also proportional zur dritten Wurzel aus der Dichte N/V.

Die Fermienergie ϵ_F ist hier

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 \cdot \frac{N}{V}\right)^{2/3} \sim \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

Die Energie des Gesamtsystems erhält man durch Integration über die besetzten Zustände:

$$E = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} D(\epsilon)\epsilon \; d\epsilon = \alpha \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{2}{5}\alpha\epsilon^{5/2}$$

α soll der konstante Vorfaktor zur Zustandsdichte $D(\epsilon) = \alpha\sqrt{\epsilon}$ sein. Man kann dieses Integral nun mit der Teilchenzahl vergleichen:

$$N = \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = \alpha \int_0^{\epsilon_F} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \frac{2}{3}\alpha\epsilon^{3/2}$$

Also ist die mittlere Energie pro Teilchen:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5}\epsilon_F$$

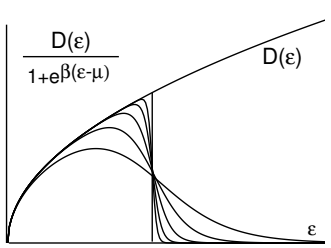
Für Elektronen im periodischen Potential eines Kristallgitters ist die Dispersionsrelation komplizierter, so daß auch die Flächen $E = const$ im $\vec{k}$-Raum nicht mehr einfache Kugeloberflächen sind.

6.5 Das ideale Fermi-Gas freier Elektronen

Aus der Zustandsdichte freier Elektronen im Dreidimensionalen

$$D(\epsilon) = 2 \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V}{4\pi^2}\sqrt{\epsilon} \equiv \alpha\sqrt{\epsilon}$$

können mit Hilfe der Fermi-Dirac-Verteilung alle thermodynamischen Größen berechnet werden.



Produkt aus Zustandsdichte und Fermi-Dirac-Verteilung für freie Elektronen im Dreidimensionalen, bei verschiedenen Temperaturen

Es ergibt sich für das thermodynamische Potential im großkanonischen Ensemble:

$$\begin{aligned}\Phi &= -kT \int_{-\infty}^{+\infty} ln[1 + exp(-\beta(\epsilon - \mu))] D(\epsilon) d\epsilon \\ &= -kT\alpha \int_{0}^{\infty} ln[1 + exp(-\beta(\epsilon - \mu))] \sqrt{\epsilon} d\epsilon\end{aligned}$$

Die Energie erhält man durch Mittelwertbildung mit Hilfe der Fermi-Dirac-Verteilung:

$$E = \alpha \int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon} \cdot \epsilon}{exp(\beta(\epsilon - \mu)) + 1} d\epsilon$$

Beide Integrale (für E und Φ) sind nicht durch elementare Funktionen darstellbar. Man kann aber durch partielle Integration das Integral für die Energie so umformen, daß ein Zusammenhang mit Φ sichtbar wird. Dazu benutzt man

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\epsilon} ln[1 + exp(-\beta(\epsilon - \mu))] &= \frac{exp(-\beta(\epsilon - \mu))}{1 + exp(-\beta(\epsilon - \mu))} \cdot (-\beta) \\ &= \frac{-\beta}{exp(\beta(\epsilon - \mu)) + 1}\end{aligned}$$

Also gilt mit partieller Integration:

$$\begin{aligned}E &= -\frac{\alpha}{\beta} \epsilon^{3/2} ln[1 + exp(-\beta(\epsilon - \mu))] \mid_0^{+\infty} + \\ &\quad + \frac{3}{2} \frac{\alpha}{\beta} \int_{0}^{\infty} ln[1 + exp(-\beta(\epsilon - \mu))] \sqrt{\epsilon} d\epsilon\end{aligned}$$

Der erste Term verschwindet, weil bei $\epsilon = 0$ der Faktor $\epsilon^{3/2}$ gegen Null geht und für $\epsilon \to \infty$ gilt:

$$ln[1 + exp(-\beta(\epsilon - \mu))] \approx exp(-\beta(\epsilon - \mu)) \to 0$$

(schneller, als $\epsilon^{3/2}$ gegen unendlich strebt)

Durch Vergleich mit dem Ausdruck für Φ erkennt man, daß der zweite Term gleich $-\frac{3}{2}\Phi$ ist:

$$E = -\frac{3}{2}\Phi = -\frac{3}{2}(-pV) = \frac{3}{2}pV$$

(Analog kann man einen solchen Zusammenhang herleiten für jede Zustandsdichte, die als Potenz von ϵ geschrieben werden kann)

Grenzfall hoher Temperaturen

Für $T \to \infty$ findet man, daß das chemische Potential μ gegen $-\infty$ geht. Die Fermi-Dirac-Verteilung wird dann durch die Boltzmann-Verteilung $< n > (\epsilon) \sim exp(-\beta\epsilon)$ angenähert und es ergibt sich die Zustandsgleichung eines (klassischen) idealen Gases. Diese Ergebnisse erhält man aus einer Entwicklung nach der "Fugazität" $z = exp(\beta\mu)$, die im Grenzfall hoher Temperaturen gegen Null geht:

$$
\begin{aligned}
N &\equiv \int_0^\infty \frac{D(\epsilon)}{exp(\beta(\epsilon-\mu))+1} d\epsilon \\
&= \int_0^\infty \frac{zD(\epsilon)}{exp(\beta\epsilon)+z} d\epsilon \\
(z \ll 1) \quad &\approx \int_0^\infty zD(\epsilon)exp(-\beta\epsilon)d\epsilon
\end{aligned}
$$

$$
\Rightarrow exp(\beta\mu) \equiv z \approx N \cdot \left(\int_0^\infty D(\epsilon)exp(-\beta\epsilon)d\epsilon \right)^{-1}
$$

Der Term in der Klammer kann exakt ausgewertet werden und ist bis auf einen durch die Spinentartung bedingten Faktor 2 gleich der klassischen Zustandssumme für ein Teilchen im Kasten (siehe "klassisches ideales Gas", 5.3):

$$
exp(\beta\mu) = z \approx N \cdot \left(2 \cdot \frac{V}{\lambda^3} \right)^{-1} = \frac{1}{2}\frac{N}{V}\lambda^3
$$

Da $\lambda \sim 1/\sqrt{T}$ ist (vgl. "klassische Zustandssumme", 5.1), geht die rechte Seite für hohe Temperaturen tatsächlich gegen Null. Der Exponent $\beta\mu$ auf der linken Seite muß also gegen $-\infty$ gehen und das führt wegen $\beta \to 0$ auf $\mu \to -\infty$, wie oben behauptet.

Damit ergibt sich nun für das thermodynamische Potential im großkanonischen Ensemble:

$$
\begin{aligned}
-pV = \Phi &= -kT \int_0^\infty ln[1+exp(-\beta(\epsilon-\mu))]D(\epsilon)d\epsilon \\
&\approx -kT \int_0^\infty exp(-\beta(\epsilon-\mu))D(\epsilon)d\epsilon \\
&= -NkT
\end{aligned}
$$

(Der letzte Schritt folgt aus der oben angesetzten Normierungsbedingung für N)

Also

$$
pV \approx NkT
$$

Damit folgt aus der für alle Temperaturen exakten Beziehung $E = \frac{3}{2}pV$:

$$
E \approx \frac{3}{2}NkT
$$

(Die Korrekturen zu diesen Größen sind jeweils von O(z))

6.6 Sommerfeld-Entwicklung

Für sehr tiefe Temperaturen weicht die Fermi-Dirac-Verteilung nur in einem kleinen Bereich um ϵ_F merklich von der Verteilung für $T = 0$ ab. Diese Tatsache benutzt man, um eine Tieftemperaturentwicklung für Größen wie μ, E, C_V, C_p herzuleiten.

Sei $f(\epsilon)$ eine beliebige Funktion mit einer Stammfunktion

$$F(\epsilon) \equiv \int_{-\infty}^{\epsilon} f(\epsilon')d\epsilon'$$

$n(\epsilon)$ soll die Fermi-Dirac-Verteilung $(exp(\beta(\epsilon-\mu))+1)^{-1}$ bezeichnen.

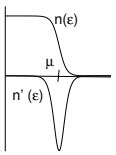
Das Integral über das Produkt aus n und f (wie es auftaucht bei der Berechnung der obengenannten thermodynamischen Größen) kann mit partieller Integration wie folgt umgeformt werden:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} n(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon = n(\epsilon)F(\epsilon)\mid_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} n'(\epsilon)F(\epsilon)d\epsilon$$

Der erste Term auf der rechten Seite verschwindet, weil an der oberen Grenze n und an der unteren Grenze F gleich Null wird.

Die unter dem Integral auftauchende Ableitung der Fermi-Dirac-Verteilung ist

$$n'(\epsilon) = -\beta\frac{exp(\beta(\epsilon-\mu))}{(exp(\beta(\epsilon-\mu))+1)^2}$$



Da $n'(\epsilon)$ auf einen kleinen Bereich um $\epsilon \approx \mu$ konzentriert ist, kann man F um μ entwickeln:

$$\begin{aligned}
I &= \int_{-\infty}^{+\infty} \beta\frac{exp(\beta(\epsilon-\mu))}{(exp(\beta(\epsilon-\mu))+1)^2}F(\epsilon)d\epsilon \\
(x=\beta(\epsilon-\mu)) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x+1)^2}F(\mu+xkT)dx \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x+1)^2}[F(\mu)+xkTF'(\mu)+\frac{1}{2}(xkT)^2F''(\mu)+\ldots]dx \\
&= \sum_{j=0}^{\infty}\frac{(kT)^j}{j!}F^{(j)}(\mu)I_j
\end{aligned}$$

mit

$$I_j \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} x^j\frac{e^x}{(e^x+1)^2}dx$$

Da es sich bei $e^x\cdot(e^x+1)^{-2} = (e^{x/2}+e^{-x/2})^{-2}$ um eine gerade Funktion handelt, verschwinden alle Integrale, in denen der Faktor x^j eine ungerade Potenz j hat. Für gerades j ergibt sich:

$$I_0 = 1, I_2 = \frac{\pi^2}{3}, I_4 = \frac{7}{15}\pi^4, \ldots$$

Damit lauten die ersten Terme der Sommerfeldentwicklung:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{f(\epsilon)d\epsilon}{exp(\beta(\epsilon-\mu))+1} = \int_{-\infty}^{\mu} f(\epsilon)d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2f'(\mu)+O(T^4)$$

Um mit Hilfe dieser Entwicklung die Energie E(T) und die Wärmekapazität eines idealen Fermi-Gases für $T \approx 0$ zu bestimmen, muß man zuerst die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Temperatur kennen:

$$N \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{D(\epsilon)d\epsilon}{exp(\beta(\epsilon-\mu))+1} = \int_{-\infty}^{\mu} D(\epsilon)d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 D'(\mu) + O(T^4)$$

Weil das chemische Potential für $T \approx 0$ nur wenig von der Fermienergie abweicht, kann man die rechte Seite nach der Differenz $\mu - \epsilon_F$ entwickeln:

$$N \approx \int_{-\infty}^{\epsilon_F} D(\epsilon)d\epsilon + (\mu-\epsilon_F)D(\epsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 D'(\epsilon_F) + O(T^4)$$

Nach Definition von ϵ_F ist das erste Integral auf der rechten Seite gleich N, so daß sich ergibt:

$$\mu - \epsilon_F \approx -\frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \frac{D'(\epsilon_F)}{D(\epsilon_F)} + O(T^4)$$

Falls also (wie beim freien Elektronen-Gas in 3D) die Zustandsdichte an der Fermikante ansteigt ($D'(\epsilon_F) > 0$), so fällt μ bei wachsender Temperatur unter den Wert $\mu(T=0) = \epsilon_F$.

Dieses Ergebnis benutzt man, um E(T) für $T \approx 0$ zu berechnen:

$$\begin{aligned} E(T) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{D(\epsilon)\epsilon}{exp(\beta(\epsilon-\mu))+1} d\epsilon = \int_{-\infty}^{\mu} D(\epsilon)\epsilon d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2(D(\mu)+\mu D'(\mu)) + O(T^4) \\ &= E(T=0) + (\mu-\epsilon_F)D(\epsilon_F)\epsilon_F + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2(D(\epsilon_F)+\epsilon_F D'(\epsilon_F)) + O(T^4) \\ &= E(T=0) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 D(\epsilon_F) + O(T^4) \end{aligned}$$

(Im letzten Schritt wurde der oben hergeleitete Ausdruck für $\mu - \epsilon_F$ benutzt)

Die Wärmekapazität C_V für ein ideales Fermi-Gas wächst bei tiefen Temperaturen linear mit T:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \approx \frac{\pi^2}{3}k^2 D(\epsilon_F)T + O(T^3)$$

6.7 Bose-Einstein-Kondensation

Während für Fermionen das chemische Potential μ keiner Beschränkung unterliegt, muß es für ein ideales Bose-Gas immer kleiner oder gleich dem niedrigsten vorkommenden Einteilchenenergieniveau sein (also Null, bei entsprechender Wahl des Energienullpunkts). Das sieht man an der Form der Bose-Einstein-Verteilung:

$$< n > (\epsilon) = \frac{1}{exp(\beta(\epsilon-\mu))-1}$$

Wenn μ positiv wäre, so ergäbe diese Verteilungsfunktion für Energieniveaus $\epsilon < \mu$ negative Werte, weil dann $exp(\beta(\epsilon-\mu)) < 1$ gilt.

Für freie Teilchen im Dreidimensionalen findet man eine Zustandsdichte proportional zur Wurzel aus der Energie :

$$D(\epsilon) = \alpha_0 V \sqrt{\epsilon}$$

α_0 soll dabei die restlichen konstanten Faktoren zusammenfassen:

$$\alpha_0 = \frac{g}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

g bezeichnet den Entartungsgrad der Niveaus aufgrund des Spins s der Teilchen: $g = 2s + 1$.
Um bei fester Teilchenzahl N die thermodynamischen Größen zu verschiedenen Temperaturen zu berechnen, muß man das chemische Potential aus der Normierungsbedingung für N bestimmen:

$$N \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{D(\epsilon)}{exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} d\epsilon$$

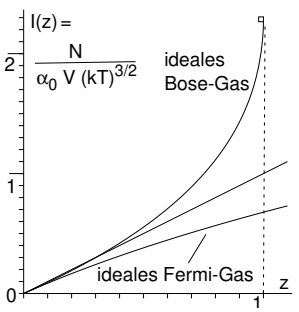
Wenn man in diese Gleichung die Zustandsdichte freier Teilchen im Dreidimensionalen $D(\epsilon) = \alpha_0 V \sqrt{\epsilon}$ einsetzt und alle konstanten Faktoren auf die linke Seite bringt, ergibt sich:

$$\frac{N}{\alpha_0 V} \equiv \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon}}{exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} d\epsilon$$

Dies kann man noch etwas weiter vereinfachen, indem man im Integral die Substitution $x = \beta\epsilon$ durchführt und die Fugazität $z = exp(\beta\mu)$ benutzt:

$$\frac{N\beta^{3/2}}{\alpha_0 V} \equiv \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x}}{z^{-1}e^x - 1} dx$$

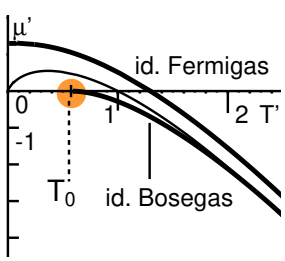
Aus dieser Gleichung kann man nun die Fugazität (und damit das chemische Potential) für beliebige Werte der Dichte N/V und der Temperatur T zu bestimmen versuchen, indem man das Integral auf der rechten Seite als Funktion von z auswertet.



Das Ergebnis ist in diesem Diagramm gezeigt: Da das chemische Potential bei Bosonen nicht größer als Null werden kann, bleibt die Fugazität $z = exp(\beta\mu)$ auf den Bereich $0 \leq z \leq 1$ beschränkt. Im Spezialfall freier Teilchen in 3D (mit einer Zustandsdichte $\sim \sqrt{\epsilon}$) hat auch das Integral I(z), welches oben auf der rechten Seite steht, nur einen beschränkten Wertebereich: Wenn bei fester Dichte N/V die Temperatur zu niedrig oder bei festem T die Dichte N/V zu groß gewählt wird, gibt es keinen Wert der Fugazität z (des chem. Potentials μ), der die Normierungsbedingung für die Teilchenzahl erfüllt! Das ist anders bei Fermionen, für die das entsprechende Integral I(z) ebenfalls dargestellt ist (mit $z^{-1}e^x + 1$ im Nenner des Integranden). Dort kann die Fugazität beliebig groß werden und entsprechend gibt es zu jedem vorgegebenem Wert von I(z) (also jeder Dichte/Temperatur) ein z, welches die Gleichung erfüllt.

Diese Aussagen kann man auch an einem Diagramm des chemischen Potentials gegen die Temperatur erkennen. Hier sind Temperatur T' und chem. Potential μ' dimensionslos gemacht worden:

$$T' = kT \cdot \left[\frac{\alpha_0 V}{N}\right]^{2/3}, \mu' = \mu \cdot \left[\frac{\alpha_0 V}{N}\right]^{2/3}$$



Beim idealen Fermi-Gas geht das chemische Potential bei einer gewissen Temperatur durch Null und nimmt unterhalb dieser Temperatur positive Werte an. Am Temperaturnullpunkt geht es gegen die Fermienergie. Dagegen kann man ein chemisches Potential für das ideale Bose-Gas nach der oben gegebenen Normierungsbedingung nur berechnen, solange die Temperatur T nicht unter T_0 fällt, wo μ gleich Null wird. Die dritte Kurve zeigt das Verhalten des chemischen Potentials für ein klassisches ideales Gas.

Um diese kritische Temperatur T_0 zu berechnen, kann man in der Normierungsbedingung $z = 1$ entsprechend $\mu = 0$ einsetzen. Das führt auf $N \equiv \alpha_0 V (kT_0)^{3/2} I(z = 1)$. Nach Auswertung des Integrals $I(z = 1)$ ergibt sich für T_0 in Abhängigkeit von der Dichte:

$$T_0 \equiv 3.31 \cdot \frac{\hbar^2}{mk} g^{-2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

Bis auf einen Zahlenfaktor kann man diese Bedingung auch in der Form

$$\frac{V}{\lambda_0^3} \approx N$$

schreiben, mit der thermischen de-Broglie-Wellenlänge λ_0 zur Temperatur T_0: Die kritische Temperatur wird dann erreicht, wenn die Teilchenabstände vergleichbar mit der Materiewellenlänge werden, die den Teilchen aufgrund ihrer Wärmebewegung zugeordnet werden kann.

Was passiert für $T \leq T_0$?

Die Bosonen besetzen in zunehmender Zahl den Grundzustand. Diesen Vorgang bezeichnet man als "Bose-Einstein-Kondensation". Zur Beschreibung dieses Verhaltens ist die kontinuierliche Zustandsdichte nicht mehr ausreichend: Die Ersetzung der Summe durch das Integral

$$\sum_i \frac{1}{exp(\beta(\epsilon_i - \mu)) - 1} \to \int \frac{D(\epsilon)}{exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} d\epsilon$$

ist nicht mehr zulässig, wenn die Verteilungsfunktion sich schnell ändert auf der Skala des Abstandes der Einteilchenenergieniveaus. Das ist der Fall, sobald die Verteilung auf den Grundzustand konzentriert ist.

Um das wahre Verhalten in erster Näherung richtig zu beschreiben, spaltet man von dem Integral den Grundzustandsterm ab:

$$\int \frac{D(\epsilon)}{exp(\beta(\epsilon - \mu)) - 1} d\epsilon \to \frac{1}{exp(\beta(0 - \mu)) - 1} + \int Rest$$

Das Integral über die restlichen Zustände wird weiterhin wie oben angegeben ausgewertet. Es ist gleich

$$\alpha_0 V (kT)^{3/2} I(z = 1)$$

Da die Bedingung für die kritische Temperatur gerade $N = \alpha_0 V (kT_0)^{3/2} I(z = 1)$ war, kann man den Wert des Integrals auch so ausdrücken:

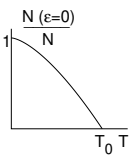
$$N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

Die Grundzustandsbesetzung $N(\epsilon = 0)$ ergibt sich dann aus der Normierungsbedingung für die Teilchenzahl:

$$N = N(\epsilon = 0) + N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

Also folgt

$$\frac{N(\epsilon = 0)}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$



Da die Energie des Einteilchengrundzustandes gleich Null ist, tragen zur Gesamtenergie des Systems nur diejenigen Teilchen bei, die nicht im Kondensat (im Grundzustand) sind.

Diese Energie ergibt sich durch Mittelwertbildung mit Hilfe der kontinuierlichen Zustandsdichte:

$$\begin{aligned} E &= \int \frac{D(\epsilon)\epsilon}{exp(\beta\epsilon)-1} d\epsilon \\ &= \alpha_0 V \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{exp(\beta\epsilon)-1} d\epsilon \\ &= \alpha_0 V \beta^{-5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x-1} dx \end{aligned}$$

Wenn man das Integral auswertet und die konstanten Vorfaktoren durch T_0 ausdrückt, erhält man:

$$E = 0.77 \cdot NkT \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

Durch Differenzieren nach T findet man die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V:

$$C_V = \frac{5}{2} \cdot 0.77 \cdot Nk \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = \frac{5}{2}\frac{E}{T}$$

Über $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ findet man damit auch die Temperaturabhängigkeit der Entropie:

$$S = \frac{5}{3}\frac{E}{T}$$

E und S setzt man in die freie Energie ein:

$$F \equiv \Phi = E - TS = -\frac{2}{3}E$$

Die Gleichheit von F und Φ folgt aus $\mu \equiv 0$. Wegen $\Phi = -pV$ hat man also auch hier, genauso wie beim idealen Fermi-Gas:

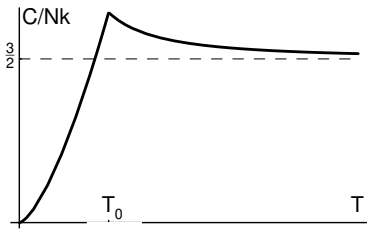
$$pV = \frac{2}{3}E$$

Einsetzen der Beziehung für E ergibt, daß der Druck für $T \leq T_0$ **unabhängig vom Volumen** wird und für $T \to 0$ gegen Null geht. Dies ist verständlich, weil die Teilchen im Kondensat keine Kraft auf die Behälterwand ausüben:

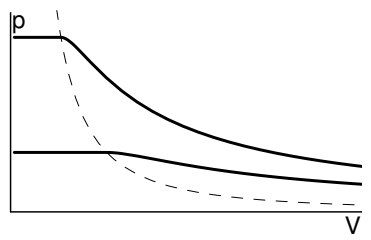
$$p = \frac{2}{3}\frac{E}{V} = 0.085 \cdot m^{3/2}\hbar^{-3} g (kT)^{5/2}$$

Weitere Ergebnisse (die hier nicht hergeleitet werden):

μ verschwindet quadratisch für $T \to T_0 + 0$ und hat eine unstetige zweite Ableitung. Alle typischerweise berechneten thermodynamischen Größen (bis zu den zweiten Ableitungen der Potentiale) sind stetig. Jedoch springt die Ableitung der Wärmekapazität nach T.



Verlauf der Wärmekapazität für das ideale Bose-Gas im Dreidimensionalen: Bei der Phasenübergangstemperatur T_0 hat $C(T)$ einen Knick und fällt dann auf 0 für $T \to 0$.



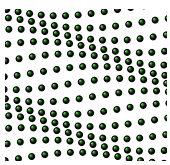
Isothermen des idealen Bose-Gases: Am Phasenübergangspunkt ist die zweite Ableitung des Druckes nach dem Volumen unstetig. Für kleinere Volumina bleibt der Druck konstant, denn bei Kompression wird nur die Zahl der Teilchen im Kondensat erhöht. (Beide Diagramme sind freundlicherweise von Alexander Weisse zur Verfügung gestellt worden)

Alle hier gezeigten Ergebnisse sind gültig für ein **ideales** Bose-Gas im **Dreidimensionalen** (Für niedrigere Dimensionen wird μ bei endlichen Temperaturen nicht gleich Null). Natürlich gibt es in der Natur kein ideales, d.h. wechselwirkungsfreies, Gas aus Bosonen (...mit Teilchenzahlerhaltung; bei Photonen z.B. hat man $\mu \equiv 0$ für alle Temperaturen). Im allgemeinen setzt schon bei viel höheren Temperaturen als T_0 die Kondensation des Gases zur Flüssigkeit ein, welche durch die Wechselwirkung und nicht durch die Quanteneffekte bedingt ist. Deshalb muß man zur Beobachtung der Bose-Einstein-Kondensation Teilchen mit schwacher Wechselwirkung wählen und die Dichte des Gases relativ klein halten. Das bedeutet aber auch, daß die Kondensationstemperatur $T_0 \sim (N/V)^{2/3}$ sehr niedrig wird. 1995 ist die Bose-Einstein-Kondensation von Cs, Rb, Na-Atomen experimentell verwirklicht worden.

Für ein **ideales** Bose-Gas handelt es sich bei der Bose-Einstein-Kondensation um einen Phasenübergang dritter Ordnung, in der Realität findet man einen Übergang zweiter Ordnung.

6.8 Gitterschwingungen

6.8.1 Einführung



Longitudinale Gitterschwingungen (mit einem Wellenvektor, der nicht parallel zu einer der Kristallachsen ist)

Kleine Auslenkungen eines Systems aus einer stabilen Gleichgewichtslage führen zu harmonischen Schwingungen. In der Mechanik transformiert man auf die sogenannten "Normalkoordinaten" des Systems. Jede dieser Koordinaten führt eine harmonische Schwingung aus. Das System kann in dieser Weise als Ansammlung von unabhängig schwingenden harmonischen Oszillatoren betrachtet werden. Dieses Ergebnis bleibt auch in der Quantenmechanik gültig.

Speziell für einen Kristall ergibt sich wegen der Translationssymmetrie, daß jeder "Eigenmode" des Systems ein Wellenvektor $\vec{k}$ zugeordnet werden kann, der zu einer ebenen Welle der Form $exp(i\vec{k}\vec{r})$ gehört. Die Angabe des Wellenvektors genügt jedoch nicht, um die Eigenmode vollständig zu kennzeichnen. Man muß außerdem die verschiedenen Schwingungs-"Zweige" durchnumerieren. Bei einem Kristall mit nur einem Teilchen in der Basis gibt es drei Zweige. Diese werden "akustische" Zweige genannt, da sie den Schallwellen im Festkörper entsprechen. Bei mehreren Teilchen in der Basis kommen weitere Zweige, die sogenannten "optischen" Moden, hinzu. Wenn allgemein n die Anzahl der Teilchen in der Basis bezeichnet, dann hat man 3n Zweige. Für jeden Wert des Wellenvektors gibt es dann 3n Werte der Frequenz ω. Die erlaubten $\vec{k}$-Werte stammen aus der (ersten) Brillouinzone des reziproken Gitters und haben die Form

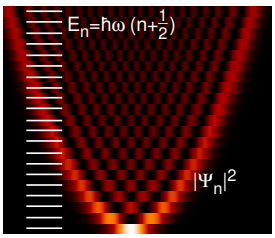
$$\vec{k} = \frac{1}{M}(n_x \tilde{a}_x + n_y \tilde{a}_y + n_z \tilde{a}_z)$$

Dabei sollen $\tilde{a}_x$, $\tilde{a}_y$, $\tilde{a}_z$ die Basisvektoren des reziproken Gitters sein. In bezug auf die Basisvektoren $\vec{a}_i$ des realen Gitters erfüllen diese die Bedingung $\vec{a}_i \tilde{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. M gibt die Kantenlänge des Kristalls in Einheiten der Gitterkonstanten an. Es gibt insgesamt M^3 erlaubte $\vec{k}$-Werte in der Brillouinzone. Wenn man einen größeren Kristall betrachtet, so ändert sich nichts

an der Größe der Brillouinzone, nur die möglichen Wellenvektoren liegen dichter beisammen. Da man in allen Rechnungen üblicherweise periodische Randbedingungen voraussetzt, betrachtet man in Wahrheit sowieso nur einen kleinen Ausschnitt eines echten Kristalls.

Um die Thermodynamik der Gitterschwingungen zu untersuchen, muß man zuerst den Harmonischen Oszillator behandeln.

6.8.2 Harmonischer Oszillator



Ein quantenmechanischer (eindimensionaler) harmonischer Oszillator wird durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}q^2$$

beschrieben. Als Ergebnis aus der Quantenmechanik wird im Folgenden nur benötigt, daß die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators gleich

$$E_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}), \qquad ,n = 0,1,2,\ldots$$

sind. Formal kann man deshalb den Hamiltonoperator als

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{n}+\frac{1}{2})$$

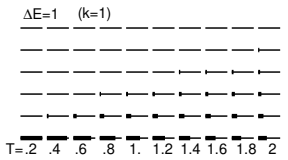
schreiben. $\hat{n}$ ist dabei gerade derjenige Operator, welcher, angewandt auf die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators, die Zahlen 0,1,2,... als Eigenwerte liefert. Wenn der harmonische Oszillator einer Schwingungsmode eines Kristalls im n-ten (n=0,1,2,...) Eigenzustand ist, so spricht man davon, daß sich in der entsprechenden Mode n "**Phononen**" befinden. Der Operator $\hat{n}$ ist deswegen der Zähloperator, welcher die Zahl der Phononen in einer Schwingungsmode angibt. Falls das System nicht in einem stationären Zustand ist, kann es auch sein, daß z.B. eine Überlagerung eines 2-Phononen- und eines 3-Phononen-Zustandes vorliegt. Der Erwartungswert des Zähloperators dieser Schwingungsmode würde dann eine Zahl zwischen 2 und 3 ergeben.

Die Behandlung des harmonischen Oszillators in der Statistischen Physik beginnt wie üblich mit der Berechnung der (kanonischen) **Zustandssumme**. Die stellt sich in diesem Fall als geometrische Reihe heraus:

$$\begin{aligned} Z &= Sp(exp(-\beta\hat{H})) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} exp(-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})) \\ &= \frac{exp(-\beta\frac{\hbar\omega}{2})}{1-exp(-\beta\hbar\omega)}) \end{aligned}$$

Besetzungswahrscheinlichkeit:

$$\begin{aligned} w(n) &= \frac{1}{Z}exp(-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})) \\ &= e^{-\beta\hbar\omega n}(1-e^{-\beta\hbar\omega}) \end{aligned}$$



Besetzung der Energieniveaus des harmonischen Oszillators mit wachsender Temperatur

Für die **Energie** soll hier der Weg über die Mittelwertbildung gezeigt werden. Etwas schneller zum Ziel würde man aber durch Berechnung von F,S und Anwendung von $F = E - TS$ kommen.

$$\begin{aligned} E &= \sum_{n=0}^{\infty} E_n w(n) = \sum \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) w(n) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \sum n w(n) \end{aligned}$$

Die darin auftauchende Summe $\sum_{n=0}^{\infty} n w(n)$ stellt man als Ableitung dar:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} n w(n) &= (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \sum n e^{-\beta\hbar\omega n} \\ &= (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \frac{1}{-\hbar\omega} \frac{\partial}{\partial\beta} \sum e^{-\beta\hbar\omega n} \\ &= (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \frac{1}{-\hbar\omega} \frac{\partial}{\partial\beta} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\ &= (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \frac{1}{-\hbar\omega} \frac{-\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^2} \\ &= \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \end{aligned}$$

Also ergibt sich für die Energie:

$$E = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Freie Energie:

$$F = -kT \; lnZ = \frac{\hbar\omega}{2} + kT \; ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

Entropie:

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -k \; ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) - \frac{kT}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega} (-\frac{1}{kT^2}) \\ &= -k \; ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) + \frac{\hbar\omega}{T} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \end{aligned}$$

(Man könnte das natürlich auch aus F,E über $F = E - TS$ erhalten. Oder umgekehrt zuerst F,S ausrechnen, um dann E zu bekommen)

Grenzfälle bezüglich der Entropie:

Für $T \to 0 (\beta \to \infty)$ geht die Entropie gegen Null, denn das Argument des ln strebt gegen 1 und der Nenner des Quotiententerms geht exponentiell gegen Unendlich, so daß auch das $1/T$ nichts ausmacht. Für $T \to \infty (\beta \to 0)$ erhält man durch Taylorentwicklung ($e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega$):

$$S \approx -k \; ln(\beta\hbar\omega) + k \approx k \; ln(\frac{kT}{\hbar\omega}) \to \infty$$

Wärmekapazität:

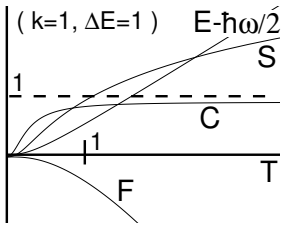
$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{\hbar\omega}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} e^{\beta\hbar\omega}\hbar\omega\frac{\partial\beta}{\partial T} \\ &= \frac{(\hbar\omega)^2}{kT^2}\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} \end{aligned}$$

Grenzfälle bezüglich C:

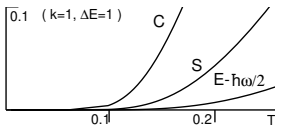
Bei $T \to 0$ bleibt im Nenner ein $e^{\beta\hbar\omega}$ übrig, das mit der exponentiellen Divergenz dafür sorgt, daß $C \to 0$ (trotz des $1/T^2$-Terms). Für $T \to \infty$ hat man (wieder mit Taylorentwicklung von $e^{\beta\hbar\omega}$):

$$C \approx \frac{(\hbar\omega)^2}{kT^2}\frac{1}{(\beta\hbar\omega)^2} = k$$

Die Wärmekapazität eines harmonischen Oszillators geht im Grenzfall hoher Temperaturen gegen die Boltzmannkonstante k. Dieses Ergebnis führt bei den Phononen zum "Dulong-Petit"-Gesetz. Es kann auch aus dem klassischen Gleichverteilungssatz abgeleitet werden.



Thermodynamische Größen des harmonischen Oszillators in Abhängigkeit von der Temperatur. Es ist von der Energie die Nullpunktsenergie abgezogen worden. E verläuft linear für große Temperaturen, C geht gegen die Boltzmannkonstante (hier =1 gesetzt).



Bei niedrigen Temperaturen findet man bei allen hier betrachteten thermodynamischen Größen exponentielles Verhalten. Bei der hier gezeigten Kurve für die Energie ist ebenfalls bereits die konstante Nullpunktsenergie abgezogen worden.

6.8.3 Die Zustandsdichte der Gitterschwingungen

Der Hamiltonoperator des schwingenden Kristallgitters (in "harmonischer Näherung") ist der eines Systems aus unabhängig schwingenden harmonischen Oszillatoren:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},i} \hbar\omega(\vec{k},i)(\hat{n}_{\vec{k},i} + \frac{1}{2})$$

$\vec{k}$ ist der Wellenvektor, dessen (diskrete) erlaubte Werte in der 1. Brillouinzone liegen, i kennzeichnet den Schwingungszweig (insgesamt 3n, wenn es n Teilchen in der Basis gibt).

Alle thermodynamischen Größen erhält man demnach als Summe über die entsprechenden Größen der einzelnen harmonischen Oszillatoren. Z.B. gilt für die Energie:

$$E = E(T) = \sum_{\vec{k},i} E_{Osz}(\omega(\vec{k},i),T)$$

$E_{Osz}(\omega,T)$ ist die Energie eines harmonischen Oszillators der Frequenz ω bei der Temperatur T. Da die Energie von $\vec{k},i$ nur über die Frequenz ω abhängt und außerdem im Grenzfall eines unendlich großen Kristallgitters die erlaubten $\vec{k}$-Werte beliebig dicht liegen, ist es möglich, die Summe durch ein Integral über die Frequenz zu ersetzen. Dazu muß man eine Zustandsdichte einführen: $\rho(\omega)d\omega$ soll die Gesamtzahl der Schwingungsmoden mit Frequenzen im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ angeben, dividiert durch das Volumen des Kristalls. Da es bei N Atomen insgesamt 3N Schwingungsmoden gibt, muß gelten:

$$\int_0^\infty \rho(\omega)d\omega = \frac{3N}{V}$$

Mit Hilfe dieser Dichte kann man z.B.

$$\begin{aligned} E(T) &= \sum_{\vec{k},i} E_{Osz}(\omega(\vec{k},i),T) \equiv V \int_0^\infty E_{Osz}(\omega,T)\rho(\omega)d\omega \\ &= \int \rho(\omega)\hbar\omega(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1})d\omega \end{aligned}$$

schreiben.

Dulong-Petit-Gesetz
Für die Wärmekapazität C_V ergibt sich

$$\frac{C_V}{V} = \int C_{Osz}(\omega,T)\rho(\omega)d\omega$$

Für hohe Temperaturen geht die Wärmekapazität jedes einzelnen harmonischen Oszillators gegen die Boltzmannkonstante k. Deshalb erhält man in diesem Grenzfall unter Benutzung der Normierungsbedingung für die Zustandsdichte:

$$C_V \to 3Nk$$

Dies ist das sogenannte **"Dulong-Petit"-Gesetz**. Es folgt auch aus dem Gleichverteilungssatz (5.2) der klassischen statistischen Mechanik.

Wenn man nicht im Grenzfall hoher Temperaturen ist, so benötigt man zur Berechnung der thermodynamischen Größen die Kenntnis der Zustandsdichte. Die kann im allgemeinen sehr kompliziert sein. Sie ist im Prinzip aus der Dispersionsrelation berechenbar, welche wiederum aus den zwischen den Atomen wirkenden Kräften ("verallgemeinerte Federkonstanten") zu erhalten ist. Diese hängen ab von der elektronischen Struktur des Festkörpers.

Für niedrige Temperaturen jedoch gibt es eine allgemeingültige Näherung, das sogenannte **Debye-Modell**.

6.8.4 Das Debye-Modell

Bei niedrigen Temperaturen sind die Schwingungsmoden mit höheren Frequenzen praktisch nicht angeregt. Dann kommt es nur auf die Zustandsdichte für niedrige Frequenzen an. Diese verläuft immer wie ω^2, weil für niedrige Frequenzen (kleine k, akustische Moden) eine lineare Dispersionsrelation gilt:

Da im k-Raum ein Zustand auf ein Volumen $(\frac{2\pi}{L})^3$ kommt, ergibt sich für die Zahl der Zustände mit $|\vec{k}|$-Werten kleiner als k:

$$N(k) = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{(\frac{2\pi}{L})^3} = \frac{L^3}{6\pi^2}k^3$$

Bei einer linearen Dispersionsrelation $\omega = s|\vec{k}|$ (mit der Schallgeschwindigkeit s) erhält man so direkt die Zahl der Zustände mit einer Frequenz kleiner als ω:

$$N(\omega) = \frac{L^3}{6\pi^2}\frac{\omega^3}{s^3}$$

Differenzieren (und hier Division durch das Volumen) ergibt die Zustandsdichte für einen Zweig der Dispersionsrelation:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{V}\frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{1}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{s^3}$$

Die Zustandsdichte für alle drei akustischen Zweige zusammen (zwei davon transversal, einer longitudinal) lautet deshalb:

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2}\left(\frac{1}{s_1^3} + \frac{1}{s_2^3} + \frac{1}{s_3^3}\right)$$

Mit der Definition einer Art "gemittelten Schallgeschwindigkeit"

$$\frac{1}{\bar{s}^3} \equiv \frac{1}{3}\left(\frac{1}{s_1^3} + \frac{1}{s_2^3} + \frac{1}{s_3^3}\right)$$

erhält man:

$$\rho(\omega) = \frac{3}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{\bar{s}^3}$$

Zwar wird diese Zustandsdichte nur für niedrige Frequenzen benötigt. Da sie aber normiert sein soll, darf sie nur bis zu einer gewissen oberen "Abschneidefrequenz" gültig sein. Diese Frequenz wird als **Debye-Frequenz** ω_D bezeichnet. Sie ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty \rho_D(\omega)d\omega \equiv \frac{3N}{V}$$

Das ergibt

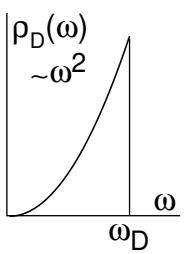
$$\frac{1}{\bar{s}^3}\frac{3}{2\pi^2}\int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{1}{2\pi^2}\frac{1}{\bar{s}^3}\omega_D^3 \equiv \frac{3N}{V}$$

Deshalb folgt für die **Debye-Frequenz** in Abhängigkeit von der Dichte und der Schallgeschwindigkeit:

$$\omega_D = \bar{s}\left(6\pi^2\frac{N}{V}\right)^{1/3}$$

Für die **Zustandsdichte des Debye-Modells** gilt dann:

$$\begin{aligned}\rho_D(\omega) &= \frac{3}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{\bar{s}^3} \text{ für } \omega \leq \omega_D \\ &= 0 \text{ für } \omega > \omega_D\end{aligned}$$



Zustandsdichte des Debye-Modells

Mit Hilfe dieser Zustandsdichte kann man nun die thermodynamischen Größen eines Kristalls für niedrige Temperaturen ausrechnen (bzgl. des Gitteranteils). Insbesondere ergibt sich für die Wärmekapazität:

$$\begin{aligned}\frac{C_V}{V} &= \frac{1}{kT^2}\int_0^\infty (\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}\rho(\omega)d\omega \\ &\approx \frac{1}{kT^2}\int_0^\infty (\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}\frac{3}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{\bar{s}^3}d\omega\end{aligned}$$

Man muß also nach einer Substitution $x = \beta\hbar\omega$ ein Integral der Form

$$\int_0^\infty x^4 \frac{e^x}{(e^x-1)^2}dx$$

auswerten. Das führt auf:

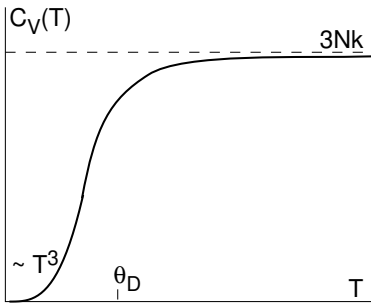
$$\frac{C_V}{V} = Nk\left(\frac{kT}{\hbar\omega_D}\right)^3 \frac{12\pi^4}{5}$$

Dies ist das "**Debyesche Gesetz**" für die Phononen-Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen. Wesentlich hieran ist, daß C_V mit $\left(\frac{T}{\omega_D}\right)^3$ geht.

Zur Debye-Frequenz kann man die sogenannte **Debye-Temperatur** definieren:

$$k\theta_D \equiv \hbar\omega_D$$

Das Debye-Modell ist dann eine zuverlässige Näherung, wenn die Temperatur deutlich unterhalb θ_D liegt.



Verlauf der Wärmekapazität eines Kristallgitters nach dem Debye-Modell

Beim älteren **Einstein-Modell** wird angenommen, daß es nur eine Oszillatorfrequenz gibt, entsprechend einem Delta-Peak in der Zustandsdichte. Das kann als Näherung für die optischen Moden verwendet werden, deren Zustandsdichte auf einen kleinen Bereich (bei höheren Frequenzen) konzentriert ist.

6.9 Statistische Mechanik des Strahlungsfeldes

6.9.1 Das Plancksche Strahlungsgesetz

Bei der Entwicklung des elektromagnetischen Feldes nach ebenen Wellen (Volumen mit Kantenlänge L, periodische Randbedingungen) ergeben sich pro erlaubtem Wellenvektor $\vec{k}$ zwei Schwingungsmoden.

$$\begin{aligned}\vec{k} &= \frac{2\pi}{L}(m_x, m_y, m_z) \\ m_x, m_y, m_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \ldots\end{aligned}$$

Zu jeder dieser Moden gehört die Bewegungsgleichung eines (1D) harmonischen Oszillators für die zugehörige zeitabhängige Amplitude. Dieses Ergebnis überträgt sich auf die Quantenmechanik: Der Hamiltonoperator des elektromagnetischen Feldes im Vakuum beschreibt ein System von unabhängig schwingenden harmonischen Oszillatoren:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}, j=1,2} \hbar\omega(\vec{k})(\hat{n}_{\vec{k},j} + \frac{1}{2})$$

$j = 1, 2$ kennzeichnet die beiden zu einem $\vec{k}$-Wert gehörenden (transversalen) Moden, also die beiden Polarisationsrichtungen. Die Frequenz ω hängt linear vom Betrag des Wellenvektors ab:

$$\omega(\vec{k}) = c|\vec{k}|$$

Weil die thermodynamischen Größen eines harmonischen Oszillators bereits berechnet wurden, benötigt man nur noch die Zustandsdichte, um insbesondere die spektrale Energiedichte zu berechnen.

Im $\vec{k}$-Raum entfällt auf einen möglichen $\vec{k}$-Wert ein Volumen $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$, so daß die Anzahl der Moden $N(k)$ mit $|\vec{k}| \leq k$ gegeben ist durch

$$\begin{aligned} N(k) &= 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \\ &= 2 \cdot \frac{L^3}{6\pi^2} k^3 = \frac{V}{3\pi^2} k^3 \end{aligned}$$

($V = L^3$: Volumen) Der Faktor 2 kommt von den beiden Polarisationsrichtungen zu jedem $\vec{k}$-Wert. Mit $\omega = ck$ ist die Anzahl der Moden mit Frequenzen unterhalb von ω:

$$N(\omega) = \frac{V}{3\pi^2} \frac{\omega^3}{c^3}$$

Die Zustandsdichte erhält man durch Differentiation:

$$D(\omega) = \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{V}{\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}$$

Um auf die spektrale Energiedichte zu kommen, benötigt man nur noch den mittleren Energieinhalt eines harmonischen Oszillators bei der Temperatur T. Der ist gegeben durch

$$\frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \cdot \frac{1}{exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

Der erste Summand stellt die konstante Nullpunkts-(d.h. Grundzustands-)energie des Oszillators dar.

Nun entsteht dadurch scheinbar ein Problem, weil die Anzahl der Moden unendlich groß ist: Der Wellenvektor $\vec{k}$ nimmt zwar nur diskrete Werte an, jedoch gibt es keine obere Schranke für die Komponenten von $\vec{k}$. Das ist anders als im Fall der Phononen, wo $\vec{k}$ in der ersten Brillouinzone liegen muß. Diese Einschränkung ergibt sich dort aus der Tatsache, daß es wegen des endlichen Gitterabstandes eine minimale Wellenlänge gibt. Beim elektromagnetischen Feld ist das nicht der Fall. So würde also bei Summation über diese unendliche Zahl von Schwingungsmoden ein unendlicher großer Beitrag von der Nullpunktsenergie stammen. Da man aber den Energienullpunkt beliebig wählen kann und tatsächlich nur die Energiedifferenzen wichtig sind, ist es hier möglich, den Beitrag der Nullpunktsenergie fortzulassen.

Es bleibt nur der zweite Term. Wenn der Oszillator im n-ten angeregten Zustand ist, so spricht man davon, daß sich in der betreffenden Schwingungsmode n "Photonen" befinden. Da die Vernichter- und Erzeugeroperatoren des harmonischen Oszillators den Vertauschungsrelationen für Bosonen-Erzeuger-/Vernichteroperatoren gehorchen, handelt es sich dabei um Bosonen. In diesem Teilchenbild ist der zweite Term in der Energie des harmonischen Oszillators das Produkt aus der Energie $\hbar\omega$ eines Photons mit

der mittleren Zahl von Photonen in der entsprechenden Schwingungsmode. Die hier angegebene mittlere Besetzungszahl entspricht tatsächlich der Bose-Einstein-Verteilung, wenn das chemische Potential $\mu = 0$ ist, und zwar für alle Werte der Temperatur. Normalerweise hängt das chemische Potential mit der Normierung der Verteilung zusammen und ist bei gegebener Teilchenzahl N gerade so zu wählen, daß das Integral über das Produkt von Verteilungsfunktion und Zustandsdichte N ergibt. Hier aber ist $\mu = 0$, so daß bei veränderter Temperatur auch die über dieses Integral berechnete Photonenzahl einen anderen Wert annimmt: Für die Photonen gilt keine Teilchenzahlerhaltung (genauso wie für Phononen, Magnonen usw.). Wenn man von dieser Tatsache ausgeht, kann man andererseits die Gleichung $\mu = 0$ ableiten, indem man ausnutzt, daß für ein System im Wärmebad die freie Energie minimal wird - bei Variation aller Parameter, die nicht durch die Randbedingungen festgelegt sind. Da in diesem Fall auch N variabel ist, gilt

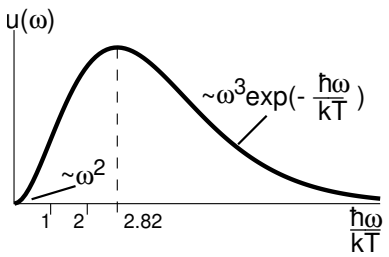
$$\frac{\partial F}{\partial N} = 0 \Rightarrow \mu = 0$$

Die spektrale Energiedichte $u(\omega)$ (Energie/Frequenzintervall) erhält man durch Multiplikation von $D(\omega)$ mit $\hbar\omega n(\omega)$, wobei $n(\omega)$ die oben bereits angegebene mittlere Besetzungszahl ist:

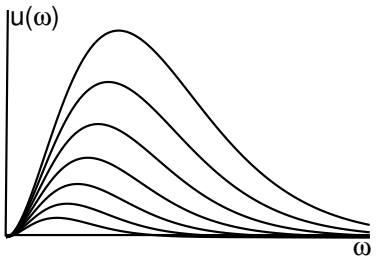
$$u(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot \hbar\omega \cdot \frac{1}{exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

$$u(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

Dies ist das **Plancksche Strahlungsgesetz** .



Verlauf der spektralen Energiedichte nach dem Planckschen Strahlungsgesetz



Spektrum bei verschiedenen Temperaturen. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Maximum nach rechts und die Fläche unter der Kurve wächst an (mit der vierten Potenz von T: Stefan-Boltzmann-Gesetz).

Die Frequenz ω_{max}, bei der das Maximum der Verteilung liegt, ist direkt proportional zur Temperatur:

$$\hbar\omega_{max} \approx 2.82kT$$

(" **Wiensches Verschiebungsgesetz** ")

Für niedrige Frequenzen $\hbar\omega \ll kT$ erhält man aus dem Planckschen Strahlungsgesetz durch Entwicklung des Nenners das **Rayleigh -Jeans-Gesetz**:

$$u(\omega) \approx kT\frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

Dieses Ergebnis wurde nach der klassischen Statistischen Mechanik erwartet: Es steht hier einfach das Produkt aus der mittleren Energie eines klassischen harmonischen Oszillators, kT, und der Zustandsdichte. Diese mittlere Energie des Oszillators ergibt sich aus dem Gleichverteilungssatz. Wenn aber die Temperatur bezogen auf die Frequenz zu klein wird, werden quantenmechanische Effekte wichtig und die mittlere Energie ist nicht mehr durch kT gegeben. Das Divergieren des Rayleigh-Jeans-Gesetzes bei hohen Frequenzen ("Ultraviolettkatastrophe") hat also die

gleiche Ursache wie das Versagen der klassischen Statistischen Mechanik bei der Berechnung der spezifischen Wärme der Gitterschwingungen eines Festkörpers bei niedrigen Temperaturen: Dann sind die hohen Frequenzen praktisch nicht angeregt, denn dafür ist eine Minimalenergie von $\hbar\omega$ nötig. Weil es aber beim Festkörper nur endlich viele Schwingungsmoden gibt, sind dort die Gesetze der klassischen Statistischen Mechanik zumindest für höhere Temperaturen anwendbar (Dulong-Petit-Gesetz). Im Falle des Strahlungsfeldes wird das Spektrum nur im niederfrequenten Bereich annähernd nach der klassischen Verteilung beschrieben.

Bei hohen Frequenzen $\hbar\omega \gg kT$ erhält man das **Wiensche Gesetz**:

$$u(\omega) \approx \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\omega^3 exp(-\beta\hbar\omega)$$

Der Gesamtenergieinhalt des elektromagnetischen Feldes in einem Volumen V erweist sich als proportional zur vierten Potenz der Temperatur:

$$E(T,V) = \int_0^\infty u(\omega)d\omega = \frac{4}{c}V\sigma T^4$$

Dies ist das "**Stefan-Boltzmann-Gesetz**", mit der Stefan-Boltzmann-Konstante

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60c^3\hbar^3}$$

Rechnung im Detail:

$$\begin{aligned} E(T,V) &= \int_0^\infty u(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3}{exp(\beta\hbar\omega)-1}d\omega \\ (x=\beta\hbar\omega) &= \frac{1}{(\beta\hbar)^4}\frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}dx \\ &= \frac{(kT)^4 V}{\hbar^3\pi^2 c^3}\cdot\frac{\pi^4}{15} \\ &= \frac{4}{c}V\sigma T^4 \end{aligned}$$

Der Zusammenhang zwischen pV und E ergibt sich analog zur Rechnung beim idealen Fermigas (dazu muß nur die Form der Zustandsdichte $\sim \epsilon^2$ bekannt sein, siehe 6.5):

$$\Omega \equiv F = -pV = -\frac{1}{3}E$$

(Das erste Gleichheitszeichen kommt von $\mu \equiv 0$) Für das Photonengas gilt demnach:

$$pV = \frac{1}{3}E$$

6.9.2 Winkelabhängigkeit der Wärmestrahlung

Es soll die winkelabhängige Intensität der Wärmestrahlung berechnet werden, die aus einer kleinen Öffnung eines Hohlraumes tritt. Die Öffnung soll die Fläche dA haben. Natürlich kann man nicht danach fragen, wieviel Leistung unter einem genau festgelegten Winkel abgestrahlt wird (das würde Null ergeben), sondern muß einen Raumwinkelbereich $d\Omega$ vorgeben.

Die pro Zeitintervall dt durch die Öffnung tretende Energie dE ergibt sich wie folgt: Man betrachte den Anteil der Strahlung, der unter einem Winkel θ auf die Öffnung fällt. Das Volumen, in dem die "Photonen" zu Beginn des Zeitintervalls gewesen sein müssen, um während dt die Öffnung zu passieren, ist gegeben durch

$$(Volumen) = cdt \cdot cos\theta \cdot dA$$

Der Energieinhalt der Strahlung pro Frequenzintervall und Volumenelement ist

$$\frac{u(\omega)}{V} \equiv \rho(\omega)$$

(Die spektrale Energiedichte u war auf das ganze Volumen V bezogen worden)

Hier wird davon nur ein Anteil $d\Omega/4\pi$ betrachtet, wobei von der Isotropie der Strahlung Gebrauch gemacht wird.

Die insgesamt durch die Öffnung tretende Energie dE, bezogen auf das Frequenzintervall $d\omega$, den Raumwinkelbereich $d\Omega$, die Zeitspanne dt und die Fläche der Öffnung dA, ist deshalb

$$dE = \rho(\omega)cos\theta \cdot cdt\frac{d\Omega}{4\pi}dAd\omega$$

Die von der Öffnung dA in den halben Raumwinkel nach außen abgestrahlte Leistung (dE/dt) pro Frequenzintervall erhält man durch Integration dieses Ausdruckes:

$$\begin{aligned}
\frac{dE}{dtd\omega dA} &= \int\limits_{Halbraum} cos\theta\frac{c}{4\pi}\rho(\omega)d\Omega \\
&= \int\limits_0^{2\pi} d\phi \int\limits_0^{\pi/2} sin\theta d\theta cos\theta\frac{c}{4\pi}\rho(\omega) \\
&= \frac{c}{4}\rho(\omega)
\end{aligned}$$

Integration über alle Frequenzen ergibt die insgesamt abgestrahlte Leistung. Das Integral über $\rho(\omega)$ ist oben schon berechnet worden und hatte $\frac{4}{c}\sigma T^4$ ergeben, mit der Stefan-Boltzmann-Konstante σ. Für die nach außen abgestrahlte Leistung hat man demnach

$$\frac{dE}{dt} = \sigma T^4 dA$$

(In dieser Fassung wird das Stefan-Boltzmann-Gesetz üblicherweise formuliert: Deshalb tauchen hier neben σ keine weiteren konstanten Faktoren auf)

7 Thermodynamik im Magnetfeld, Teil 2

7.1 Freie Spins im Magnetfeld

Wenn der Gesamtspin eines Teilchens (Elektron, Atom, Kern, ...) nicht gleich Null ist, dann enthält der Hamiltonoperator des Teilchens im Magnetfeld einen Term

$$-\hat{\mu}\vec{B}$$

wobei $\hat{\mu}$ der Operator des magnetischen Momentes ist. Wenn man für dieses $\hat{\mu} = -g\mu_B\hat{S}$ einsetzt, so erhält man im Hamiltonoperator

$$g\mu_B \hat{S}\vec{B}$$

(g: "Landé-Faktor" (ca. 2 beim Elektron); $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e}[SI] \equiv \frac{e\hbar}{2m_e c}[CGS]$: "**Bohr'sches Magneton**", $\hat{S}$: Spinoperator)

Bem.: Das negative Vorzeichen bei $-g\mu_B\hat{S}$ entspricht dem Fall eines Elektrons, das eine negative Ladung trägt, so daß Drehimpuls (=Spin) und magnetisches Moment entgegengesetzt gerichtet sind. Das Vorzeichen wird dazu führen, daß bei einem B-Feld in positiver z-Richtung die negativen Eigenwerte von $\hat{S}_z$ zu den energetisch niedriger liegenden Niveaus gehören. Man könnte dieses Vorzeichen auch in den Spinoperator mit aufnehmen.

Der Spinoperator $\hat{S}$ soll hier keinen Faktor $\hbar$ enthalten, d.h. die Eigenwerte seines Quadrates $\hat{S}^2$ lauten

$$S(S+1)$$

(und nicht etwa $\hbar^2 S(S+1)$)

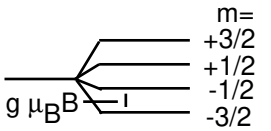
Der Spinoperator ist ein Vektoroperator mit den Komponenten $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$, $\hat{S}_z$. Diese kommutieren mit $\hat{S}^2$, jedoch nicht untereinander. Die Eigenwerte dieser Operatoren sind gleich

$$m = -S, -S+1, \ldots, S-1, S$$

(mit der magnetischen Quantenzahl m)

Wenn man die Koordinatenachsen so wählt, daß die Richtung des Magnetfeldes mit der z-Achse zusammenfällt, so sind die stationären Zustände des Spins im B-Feld gerade die Eigenzustände des $\hat{S}_z$-Operators. Die zugehörigen Energieeigenwerte lauten dann

$$g\mu_B Bm$$



Es ergeben sich im Magnetfeld also $2S+1$ Niveaus von unterschiedlicher Energie. Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Niveaus ist $g\mu_B B$. Die Aufspaltung hängt damit linear vom Magnetfeld ab.

Die Behandlung dieses Systems in der Statistischen Physik beginnt mit der Berechnung der Zustandssumme. Es soll dabei für den Term $g\mu_B B$ die Abkürzung b verwendet werden ("reduziertes Magnetfeld").

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{m=-S}^{+S} e^{-\beta b m} \\ &= \sum_{j=0}^{2S} e^{-\beta b (j-S)} \\ &= e^{\beta b S} \sum_{j=0}^{2S} e^{-\beta b j} \end{aligned}$$

Das kann man mit der Formel $\sum_{j=0}^{n} q^j = \frac{1-q^{n+1}}{1-q}$ auswerten:

$$\begin{aligned} Z &= e^{\beta b S} \frac{1 - exp(-\beta b(2S+1))}{1 - exp(-\beta b)} \\ &= \frac{exp(\beta b(S+\frac{1}{2}))}{exp(\beta \frac{b}{2})} \frac{1 - exp(-\beta b(2S+1))}{1 - exp(-\beta b)} \\ &= \frac{exp(\beta b(S+\frac{1}{2})) - exp(-\beta b(S+\frac{1}{2}))}{exp(\beta \frac{b}{2}) - exp(-\beta \frac{b}{2})} \\ &= \frac{sinh(\beta b(S+\frac{1}{2}))}{sinh(\beta \frac{b}{2})} \end{aligned}$$

Wie üblich erhält man die freie Energie aus dem Logarithmus der Zustandssumme:

$$F = -kT\ lnZ$$

Die freie Energie hängt vom Parameter Magnetfeldstärke ab, weil diese in den Energieniveaus und damit in der Zustandssumme vorkommt. Der statistische Mittelwert des magnetischen Momentes ergibt sich als Ableitung der freien Energie nach der Magnetfeldstärke

$$< \mu_z >= -\frac{\partial F}{\partial B}$$

Das sieht man folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
< \mu_z > &= \frac{1}{Z} \sum_{m=-S}^{+S} \mu_z(m) e^{-\beta(-\mu_z(m)B)} \\
&= \frac{1}{Z} \sum \mu_z(m) e^{+\beta\mu_z(m)B} \\
&= \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial B} \sum e^{+\beta\mu_z(m)B} \\
&= \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial B} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial lnZ}{\partial B} = \frac{\partial}{\partial B}(kTlnZ) \\
&= -\frac{\partial F}{\partial B}
\end{aligned}$$

Bei N unabhängigen Spins ergibt sich das gesamte magnetische Moment zu $M = N < \mu_z >$. Dann gilt also $M = -\frac{\partial F}{\partial B}$ bzw. $dF = -MdB$, wie das auch in der Thermodynamik für die von B abhängende freie Energie eingeführt wurde.

Konkret erhält man mit den Abkürzungen $u = \beta(S + \frac{1}{2})$ und $w = \frac{\beta}{2}$ durch Ableiten des Logarithmus der Zustandssumme $Z = sinh(ub)/sinh(wb)$:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial lnZ}{\partial b} &= \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial b} \\
&= \frac{sinh(wb)}{sinh(ub)} \cdot \left(\frac{cosh(ub)}{sinh(wb)} u - \frac{sinh(ub)}{sinh^2(wb)} cosh(wb) w \right) \\
&= ucoth(ub) - wcoth(wb)
\end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}
< \mu_z > &= -\frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{\partial b}{\partial B}\frac{\partial F}{\partial b} = g\mu_B kT \frac{\partial lnZ}{\partial b} \\
&= g\mu_B(S + \frac{1}{2})coth(\beta(S + \frac{1}{2})b) - \frac{1}{2} g\mu_B coth(\frac{\beta}{2} b)
\end{aligned}$$

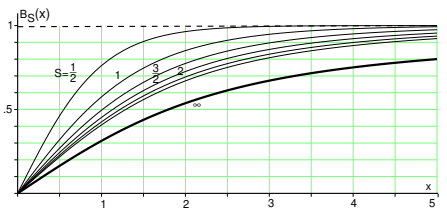
Man führt hier die Definition der **Brillouinfunktion**

$$B_S(x) \equiv \frac{2S+1}{2S} coth(\frac{2S+1}{2S} x) - \frac{1}{2S} coth(\frac{1}{2S} x)$$

ein, um schreiben zu können

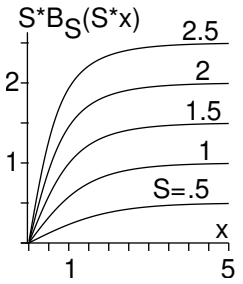
$$\begin{aligned}
< \mu_z > &= g\mu_B S B_S(\beta b S) \\
&= g\mu_B S B_S(\frac{g\mu_B S}{k}\frac{B}{T})
\end{aligned}$$

Wichtig hieran ist insbesondere, daß das mittlere magnetische Moment von Temperatur und Magnetfeldstärke nur über den Quotienten $\frac{B}{T}$ abhängt.

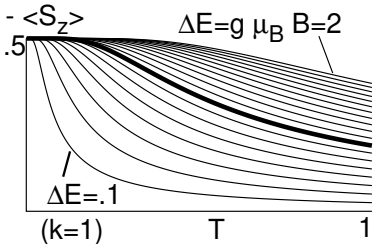


Die *Brillouinfunktion*. Mit "unendlich" ist diejenige Kurve markiert, die sich im Grenzfall einer unendlich großen Spinquantenzahl ergibt. Das entspricht dem klassischen Grenzfall eines magnetischen Momentes im Magnetfeld.

Abhängigkeit des mittleren magnetischen Momentes vom Quotienten B/T bei verschiedenen Werten für den Spin S. Vorausgesetzt ist hierbei ein gleich großer g-Faktor. Der Wert x=1 entspricht $kT = g\mu_B B$: Dann sind die "thermische Energie" kT und der Abstand zweier Energieniveaus gleich groß. Die nach oben aufgetragenen Werte sind in Einheiten von $g\mu_B$ angegeben. Das Elektron mit Spin 1/2 hat z.B. ein magnetisches Moment (entsprechend dem Sättigungswert im Diagramm) von einem Bohrschen Magneton, weil der g-Faktor gleich 2 ist.



Abhängigkeit des Mittelwertes der z-Komponente des Spins (Spin 1/2) von der Temperatur, bei verschiedenen Magnetfeldstärken. Diese sind in bezug auf den Energieabstand zwischen zwei Niveaus angegeben. Die dicke Linie entspricht $\Delta E = 1$. Für Energie und Temperatur sind dimensionslose Einheiten verwendet worden.



Für kleine Werte des Arguments (entsprechend hohen Temperaturen/ niedrigen Feldstärken) kann man die Brillouinfunktion mit Hilfe von $xcoth(x) = 1 + \frac{1}{3}x^2 - \frac{1}{45}x^4 + \ldots$ entwickeln:

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S}x - \frac{1}{45}\frac{(2S+1)^4 - 1}{(2S)^4}x^3 + \ldots$$

Das bedeutet: Für $g\mu_B SB/kT << 1$ ist das mittlere magnetische Moment annähernd gegeben durch

$$< \mu_z > \approx \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k}\frac{B}{T}$$

Die magnetische Suszeptibilität einer Probe mit N solchen magnetischen Momenten pro Volumeneinheit ist demnach

$$\chi = N\frac{C}{T} \text{ mit } C \equiv \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k}$$

Dies ist das sogenannte **Curie**-Gesetz für die magnetische Suszeptibilität eines Paramagneten. C ist die **Curie-Konstante**.

□

Entropie/Wärmekapazität beim Spinsystem

Die **Entropie** erhält man aus der Ableitung der freien Energie nach der Temperatur:

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}(kT\ lnZ) \\ &= k\ lnZ + kT\frac{\partial}{\partial T}lnZ \end{aligned}$$

Man möchte den letzten Term nun über die schon bekannte Magnetisierung M ($= N < \mu_z >$) ausdrücken. Weil die Zustandssumme Z eine Funktion von B/T ist, kann man schreiben

$$\frac{\partial}{\partial T} lnZ(\frac{B}{T}) = \frac{1}{Z} Z'(\frac{B}{T})(-\frac{B}{T^2})$$

Andererseits

$$\frac{\partial}{\partial B} lnZ(\frac{B}{T}) = \frac{1}{Z} Z'(\frac{B}{T}) \frac{1}{T}$$

Damit ergibt sich als Beziehung zu M:

$$\begin{aligned} M &= -\frac{\partial F}{\partial B} = kT \frac{\partial}{\partial B} lnZ(\frac{B}{T}) \\ &= k \frac{1}{Z} Z'(\frac{B}{T}) = -\frac{kT^2}{B} \frac{\partial}{\partial T} lnZ(\frac{B}{T}) \end{aligned}$$

Deshalb

$$\frac{\partial}{\partial T} lnZ(\frac{B}{T}) = -\frac{B}{kT^2} M$$

Das setzt man im letzten Term der Entropie ein:

$$\begin{aligned} S &= k\ lnZ + kT(-\frac{B}{kT^2} M) \\ S &= k\ lnZ - \frac{B}{T} M \end{aligned}$$

Die **Wärmekapazität** C_V (bei konstantem Magnetfeld) erhält man über die Ableitung der Entropie nach der Temperatur:

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = kT \frac{\partial}{\partial T} lnZ + \frac{B}{T} M - B \frac{\partial M}{\partial T}$$

Weil sich oben ergeben hat

$$kT \frac{\partial}{\partial T} lnZ = -\frac{B}{T} M$$

fallen die ersten beiden Terme weg, und man bekommt

$$C_V = -B \frac{\partial M}{\partial T}$$

Man kann nun noch benutzen, daß M nur eine Funktion von B/T ist:

$$\begin{aligned} C_V &= -B \frac{\partial}{\partial T} M(\frac{B}{T}) = (-B) M'(\frac{B}{T}) \cdot (-\frac{B}{T^2}) \\ C_V &= (\frac{B}{T})^2 \cdot M'(\frac{B}{T}) \end{aligned}$$

An dieser Form erkennt man, daß auch die Wärmekapazität nur von B/T abhängt. Es ergibt sich, daß C_V für $T \to 0$ bzw. $T \to \infty$ gegen Null strebt und im Zwischenbereich ein Maximum aufweist.

In dem Bereich niedriger Magnetfelder / hoher Temperaturen, wo man die Curie-Näherung

$$M = NC \frac{B}{T}$$

benutzen kann (C soll hier die Curie-Konstante bezeichnen), führt das auf

$$C_V = NC(\frac{B}{T})^2$$

7.2 Molekularfeldtheorie des Ferromagnetismus

Das Heisenberg-Modell beschreibt ein Gitter von Spins, die untereinander über die Austauschwechselwirkung gekoppelt sind. Außerdem wirkt auf die Spins ein externes Magnetfeld. Der Hamiltonoperator dieses Modells ist gegeben durch

$$\hat{H} = -\sum_j g\mu_B \hat{\vec{S}}_j \vec{B} - \sum_{j,i} J_{ji} \hat{\vec{S}}_j \hat{\vec{S}}_i$$

(Beachte, daß die Vorzeichen hier so gewählt sind, daß die Richtung des Spins und des magnetischen Momentes übereinstimmen, so daß also große Werte der S^z-Komponente bevorzugt werden, wenn man ein B-Feld in positiver z-Richtung anlegt.)

Die Indices laufen über alle Gitterplätze. Der erste Term im Hamiltonoperator stellt die potentielle Energie der magnetischen Momente im B-Feld dar. Die Austauschwechselwirkung im zweiten Term führt dazu, daß die parallele Ausrichtung zweier Spins energetisch bevorzugt ist, wenn die entsprechende Austauschkonstante J_{ji} größer als Null ist. Bei $J_{ji} < 0$ gibt es entsprechend eine Tendenz zur antiparallelen Ausrichtung.

Für $J \equiv 0$ hat man den bereits behandelten Fall freier Spins im Magnetfeld vorliegen. Das Ergebnis für den Erwartungswert $< \hat{S}^z >$ bei einem Magnetfeld, daß in z-Richtung orientiert ist, lautet:

$$< \hat{S}^z >= SB_S(\beta S g \mu_B B)$$

(S:Spin, B_S: Brillouinfunktion zum Spin S)

Dieses Ergebnis gilt natürlich für den Wert von $< \hat{S}^z >$ an jedem Gitterplatz.

Bei vorhandener Wechselwirkung zwischen den Spins ($J \neq 0$) wird das Problem sehr viel schwieriger. Die stationären Zustände sind nicht etwa durch bestimmte Konfigurationen von up/down-Spins auf dem Gitter gegeben, sondern stellen komplizierte Überlagerungen solcher Zustände dar.

In der **Molekularfeldnäherung** ersetzt man die Wechselwirkung durch ein "**effektives Magnetfeld**", das die Austauschwechselwirkung pauschal durch einen von $< \hat{S} >$ abhängigen Term berücksichtigt. Dann kann man das Ergebnis für den Fall freier Spins anwenden, indem man dieses effektive Feld anstelle des dort auftauchenden externen B-Feldes einsetzt:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_j g\mu_B \hat{\vec{S}}_j \vec{B} - \sum_{j,i} J_{ji} \hat{\vec{S}}_j \hat{\vec{S}}_i \\ &= -\sum_j g\mu_B \hat{\vec{S}}_j \left(\vec{B} + \frac{1}{g\mu_B} \sum_i J_{ji} \hat{\vec{S}}_i \right) \end{aligned}$$

Wenn man nun die Näherung $\hat{\vec{S}}_i =< \hat{\vec{S}}_i >=< \hat{\vec{S}} >$ in dem Klammerausdruck einführt, dann wird dieser zu einer Konstante, dem sogenannten "effektiven Magnetfeld". Als "internen Anteil" bezeichnet man dabei den von der Austauschwechselwirkung herrührenden Term. (Jedoch hat die Austauschkopplung nichts mit der gegenseitigen Ausrichtung von magnetischen Dipolen in ihrem Magnetfeld zu tun!)

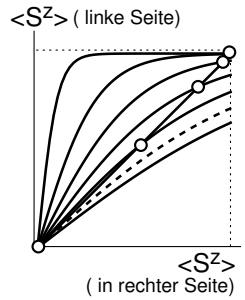
$$\vec{B}_{eff} \equiv \vec{B} + \frac{1}{g\mu_B} \sum_i J_{ji} < \hat{\vec{S}}_i >\equiv \vec{B} + \frac{1}{g\mu_B} J(0) < \hat{\vec{S}} >$$

Die Größe $J(0)$ bezeichnet dabei die Summe $\sum_i J_{ji}$. Aus dem Ergebnis für freie Spins folgert man dann, daß bei Anwesenheit eines B-Feldes in z-Richtung der Erwartungswert von $\hat{S}^z$ gegeben ist durch

$$< \hat{S}^z >= SB_S(\beta S g \mu_B (B + \frac{1}{g\mu_B} J(0) < \hat{S}^z >))$$

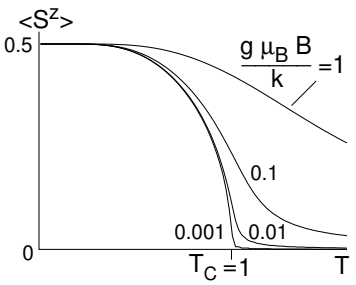
($< \hat{S}^x >=< \hat{S}^y >= 0$)

Dies stellt eine implizite Gleichung für $< \hat{S}^z >$ dar. Man kann sich durch eine grafische Konstruktion einen Überblick über das Verhalten der Lösung bei verschiedenen Temperaturen verschaffen. Das ist hier dargestellt für ein verschwindend geringes B-Feld in z-Richtung:



Grafische Lösung der "Selbstkonsistenzbedingung" für $< S^z >$ Die steileren Kurven gehören zu niedrigeren Temperaturen, die Kurve zur kritischen Temperatur ist gestrichelt gezeichnet.

Die rechte Seite der Gleichung ist hier als Funktion von $< \hat{S}^z >$ aufgetragen, für verschiedene Werte der Temperatur. Die Gleichung ist erfüllt für denjenigen Wert von $< \hat{S}^z >$, bei dem die Kurve die Diagonale schneidet (rechte Seite=linke Seite). Für hohe Temperaturen ist die Steigung der Kurve so flach, daß der einzige Schnittpunkt bei $< \hat{S}^z >= 0$ liegt. Für $T < T_C$ mit einer "kritischen Temperatur" T_C gibt es einen weiteren Schnittpunkt für einen endlichen Wert von $< \hat{S}^z >$. Das bedeutet, daß eine gegenseitige Ausrichtung der magnetischen Momente stattfindet, auch ohne äußeres Magnetfeld. Die kritische Temperatur wird gerade dann erreicht, wenn die Steigung der Kurve im Ursprung 1 beträgt: Dann fällt die Tangente der Kurve im Ursprung mit der Diagonale zusammen (vgl. Diagramm).



Verhalten des Mittelwerts der Spinkomponente S^z in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld. Für die Temperatur sind dimensionslose Einheiten verwendet worden, bezogen auf T_C. Unterhalb T_C findet man spontane Magnetisierung, die auch bei verschwindendem B-Feld vorhanden ist.

Die Richtung, in die die Magnetisierung weist, ist nur bei endlichem (beliebig kleinem) Magnetfeld vorgegeben. Dann, wenn tatsächlich $\vec{B} = 0$ gilt, sind aus Symmetriegründen zunächst einmal alle Richtungen gleich möglich. Tatsächlich ergibt sich bei Rechnung mit der kanonischen Verteilung (ohne diese Molekularfeldnäherung) aus diesem Grunde immer $M = 0$ für $B = 0$, egal wie niedrig die Temperatur ist. Dennoch zeigt sich in der Natur das Verhalten, was qualitativ schon durch die Molekularfeldnäherung beschrieben wird: Es gibt magnetische Materialien mit spontaner Magnetisierung unterhalb einer kritischen Temperatur. Bezüglich des Verhaltens eines realen Systems, das bei Unterschreiten von T_C eine bestimmte Magnetisierungsrichtung "auswählt", spricht man von "**spontaner Symmetriebrechung**".

Um die kritische Temperatur in der Molekularfeldnäherung zu erhalten, muß man die Steigung der oben definierten Kurve im Ursprung berechnen. Aus der Entwicklung der Brillouinfunktion erhält man dafür:

$$\frac{S(S+1)}{3}\frac{1}{kT}J(0)$$

Bei der kritischen Temperatur ist diese Steigung gleich 1, also gilt

$$T_C = \frac{S(S+1)}{3k}J(0)$$

Die kritische Temperatur heißt in diesem Fall (bei einem ferromagnetischen System) auch "**Curie-Temperatur**".

Verhalten der Magnetisierung oberhalb der kritischen Temperatur

Mit der Entwicklung der Brillouinfunktion (bzw. dazu äquivalent: Verwendung des Curie-Gesetzes) ergibt sich für schwache Magnetfelder:

$$< \hat{S}^z >= \frac{S(S+1)}{3kT} \left(g\mu_B B + J(0) < \hat{S}^z > \right)$$

Das kann man nach $< \hat{S}^z >$ auflösen:

$$\begin{aligned} < \hat{S}^z > &= \frac{S(S+1)}{3k} \frac{g\mu_B B}{T - \frac{S(S+1)}{3k} J(0)} \\ &= \frac{S(S+1)}{3k} \frac{g\mu_B B}{T - T_C} \end{aligned}$$

Die Magnetisierung $M = Ng\mu_B < \hat{S}^z >$ beträgt demnach

$$\begin{aligned} M &= \frac{NC}{T - T_C} B \\ \Rightarrow \chi &= \frac{NC}{T - T_C} \end{aligned}$$

Hierbei ist C die bereits bei der Behandlung der freien Spins eingeführte Curie-Konstante ($C \equiv \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k}$). Diese Formel für die Magnetisierung/ magnetische Suszeptibilität wird als **"Curie-Weiß-Gesetz"** bezeichnet.

In einer allgemeineren Schreibweise für das Verhalten der Suszeptibiltät χ in der Nähe der kritischen Temperatur führt man einen sogenannten "**kritischen Exponenten**" der Suszeptibilität, γ, ein:

$$\chi = C' \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right)^{-\gamma}$$

Für die Molekularfeldnäherung hat man offenbar immer $\gamma \equiv 1$ (unabhängig vom Gittertyp und dem genauen Aussehen der Kopplungskonstanten!). Experimente und bessere Rechungen ergeben davon (nach oben) abweichende Werte.

Spontane Magnetisierung unterhalb der kritischen Temperatur

Um die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung unterhalb der kritischen Temperatur zu bestimmen, verwendet man die Entwicklung der Brillouinfunktion bis zur dritten Ordnung:

$$< \hat{S}^z > \approx \frac{S(S+1)}{3kT} J(0) < \hat{S}^z > - \frac{1}{45} S \frac{(2S+1)^4 - 1}{(2S)^4} \left(\frac{S}{kT} J(0) < \hat{S}^z > \right)^3$$

Division durch $< \hat{S}^z >$ ergibt eine Gleichung für $< \hat{S}^z >^2$. Zur Vereinfachung benutzt man dabei die oben schon berechnete kritische Temperatur

$$T_C = \frac{S(S+1)}{3k} J(0)$$

Das führt auf

$$< \hat{S}^z >^2 = \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right) \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \left(\frac{3}{10} \frac{S^2 + (S+1)^2}{S^2 (S+1)^2} \right)^{-1}$$

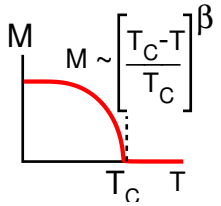
Für $T \approx T_C$ (also knapp unterhalb der kritischen Temperatur - nur dort ist diese Entwicklung gültig) ist der zweite Term in erster Ordnung konstant und man erhält:

$$< \hat{S}^z > \approx b^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^{1/2}$$

(b bezeichnet den oben auftauchenden konstanten Faktor)

Auch hier führt man einen **kritischen Exponenten** (für die Magnetisierung) ein:

$$M = M_0 \left(\frac{T_C - T}{T_C} \right)^{\beta}$$



In der Molekularfeldnäherung gilt hier $\beta = \frac{1}{2}$. Die tatsächlichen Werte liegen darunter.

Für die Energie findet man in der Molekularfeldnäherung:

$$E = -Ng\mu_B B_{eff} < \hat{S}^z > = -Ng\mu_B B < \hat{S}^z > -NJ(0) < \hat{S}^z >^2$$

Daraus erhält man die Wärmekapazität C_B bei konstantem Feld $B \equiv 0$:

$$C_B = \frac{\partial E}{\partial T} = -NJ(0) \frac{\partial < \hat{S}^z >^2}{\partial T}$$

Oberhalb der kritischen Temperatur ist das gleich Null, weil dort keine spontane Magnetisierung vorliegt ($< \hat{S}^z > \equiv 0$). Unterhalb T_C kann man für $T \approx T_C$ die Näherung

$$< \hat{S}^z >^2 = \frac{T_C - T}{T_C} \left[\frac{T}{T_C} \right]^2 b^{-1}$$

benutzen (siehe oben). Das bedeutet (in dieser Näherung) eine konstante Wärmekapazität für $T \approx T_C$:

$$C_B \approx \frac{NJ(0)}{bT_C}$$

Allgemeiner kann man auch hierfür ein Potenzgesetz mit einem kritischen Exponenten α bzw. α' formulieren:

$$C_B = const \cdot \left| \frac{T - T_C}{T_C} \right|^{-\alpha/-\alpha'}$$

Der Exponent ist dabei entweder α oder α', je nachdem ob $T > T_C$ oder $T < T_C$. In der Molekularfeldnäherung ist $\alpha \equiv \alpha' \equiv 0$.