

Thermodynamik und statistische Physik *

Joachim Krug

15. Februar 2005

Was, weiß ich nicht, doch etwas ist geschehn.
Was heißt das: Entropie? Was heißt: Atom?
Ein jeder sagts, doch keiner kanns verstehn.
Was heißt: der Wärmetod der Welt? Und so.
Ich fühle bloß: Die Zeit die Zeit bleibt stehn.

Max Frisch, *Die chinesische Mauer* (1947)

Inhaltsverzeichnis

1	Gegenstand und historische Entwicklung	3
2	Grundzüge der Thermodynamik	4
2.1	Thermische Gleichgewichtszustände	4
2.2	Arbeit, Wärme und Energie	6
2.3	Kreisprozesse	8
2.4	Entropie und zweiter Hauptsatz	10
2.5	Gibbs'sche Fundamentalform und chemisches Potential	13
2.6	Das Gleichgewicht als Zustand maximaler Entropie	14
2.7	Bemerkungen zum dritten Hauptsatz	16
2.8	Zusammenfassung: Die Struktur der Thermodynamik	17
3	Die Boltzmann'sche Entropie	18
3.1	Mikrozustände und Makrozustände	18
3.2	Die Entropie des klassischen idealen Gases	19
3.3	Eigenschaften der Boltzmann'schen Entropie	22
3.3.1	Additivität und Extremaleigenschaft	22
3.3.2	Irreversibilität	23
3.3.3	Dritter Hauptsatz und die Restentropie von Eis	24
4	Kanonische und grosskanonische Verteilungen	25
4.1	Energieschwankungen	26
4.2	Die kanonische Verteilung	27
4.3	Die Entropie der kanonischen Verteilung	29

*Letzter Teil der Vorlesung *Theoretische Physik in zwei Semestern* an der Universität zu Köln, Wintersemester 2004/2005.

4.4	Freie Energie und thermodynamische Potentiale	30
4.5	Kanonische Behandlung des klassischen idealen Gases	31
4.6	Der klassische Gleichverteilungssatz	33
4.7	Die grosskanonische Verteilung	35
5	Ideale Quantengase	37
5.1	Besetzungszahlen	38
5.2	Das ideale Fermi-Gas	40
5.2.1	Grundzustand ($T = 0$)	40
5.2.2	Endliche Temperaturen ($0 < T \ll T_F$)	43
5.3	Das ideale Bose-Gas	43
5.3.1	Bose-Einstein-Kodensation	43
5.3.2	Thermodynamische Eigenschaften in der kondensierten Phase	45
5.3.3	Physikalische Realisierungen der Bose-Einstein-Kondensation	47
5.4	Das Photonengas	47
6	Phasenübergänge	50
6.1	Die van der Waals'sche Zustandsgleichung	50
6.2	Phasenkoexistenz und Maxwell-Konstruktion	50
6.3	Universalität und kritische Exponenten	52

1 Gegenstand und historische Entwicklung

Thermodynamik und statistische Physik befassen sich mit *makroskopischen* Systemen mit vielen *mikroskopischen* Freiheitsgraden. Zur Erläuterung dieser Begriffe betrachten wir eine makroskopische Menge (z.B. 1 Mol) eines (eiatomigen) Gases.

- **Mikroskopische Beschreibung (im Rahmen der klassischen Mechanik):**

Das System wird beschrieben durch die Orte $\{\vec{r}_i\}_{i=1,\dots,N}$ und Impulse $\{\vec{p}_i\}_{i=1,\dots,N}$ der N Atome, wobei N von der Grössenordnung der Avogadro-Zahl $N_{\text{Av}} \approx 6 \times 10^{23}$ ist. Das System hat somit $6N$ mikroskopische Freiheitsgrade.

- **Makroskopische (thermodynamische) Beschreibung:**

Das System wird beschrieben durch wenige makroskopische Zustandsgrössen wie z.B. Druck P , Temperatur T , Volumen V und Teilchenzahl N . Diese sind i.a. durch Zustandsgleichungen verknüpft, wie z.B. durch die *thermische Zustandsgleichung des idealen Gases*

$$PV = Nk_{\text{B}}T. \quad (1.1)$$

Hier bezeichnet $k_{\text{B}} \approx 1.3803 \times 10^{-23}$ J/K die Boltzmann-Konstante, die durch $R = N_{\text{Av}}k_{\text{B}}$ mit der universellen Gaskonstante R zusammenhängt.

Die **Thermodynamik** (TD) im engeren Sinne ist die makroskopische Theorie der Wärme. Zwei ihrer zentrale Themen sind

- Wärme und Arbeit als Formen von Energie (1. Hauptsatz der TD)
- Bedingungen der Umwandlungen von Arbeit und Wärme (2. Hauptsatz der TD, Begriff der Entropie).

Die **statistische Physik** dient einerseits der *Begründung* thermodynamischer Begriffe und Zusammenhänge auf der Grundlage von *mikroskopischen Modellen*, andererseits stellt sie Methoden zur Berechnung thermodynamischer Grössen für spezifische Substanzen bereit.

Ein wichtiger Grund für den Erfolg der thermodynamischen Betrachtungsweise ist ihre *Universalität*; damit ist hier¹ der Umstand gemeint, dass die Begriffe und Vorhersagen der Thermodynamik oft nur wenig von den zugrundegelegten mikroskopischen Modellen abhängen. Nur so ist zu verstehen, dass die Thermodynamik bereits Mitte des neunzehnten Jahrhunderts in ihrer bis heute gültigen Form entwickelt werden konnte, zu einem Zeitpunkt also, als über den mikroskopischen Aufbau der Materie noch keine Klarheit herrschte, und dass sie die Revolutionen der Physik im zwanzigsten Jahrhundert unbeschadet überstanden hat. Für Albert Einstein ist die Thermodynamik deshalb auch “*die einzige physikalische Theorie allgemeinen Inhalts, von der ich überzeugt bin, dass sie im Rahmen der Anwendbarkeit ihrer Grundbegriffe niemals umgestossen wird.*”

Die folgende Liste stellt einige wichtige historische Daten und Namen aus der Entwicklung der Thermodynamik und der statistischen Physik zusammen. Die letzten drei

¹Der Begriff der Universalität hat in der Theorie der Phasenübergänge eine scharf umrissene Bedeutung; er wird hier in einem sehr viel weiteren (und ungenaueren) Sinne benutzt.

Jahreszahlen sollen demonstrieren, dass die statistische Physik bis heute Gegenstand aktueller (und bisweilen auch nobelpreiswürdiger) Forschung ist.

- **1798:** Reibungswärme (Benjamin Thompson/Lord Rumford)
- **1823:** Wärmekraftmaschinen (Sadi Carnot)
- **1842:** 1. Hauptsatz (Julius Robert Mayer)
- **1854/1865:** 2. Hauptsatz/Entropiebegriff (Rudolf Clausius)
- **1860:** Kinetische Gastheorie (James Clerk Maxwell)
- **1873:** Van der Waals'sche Zustandsgleichung (Nobelpreis 1910)
- **1877:** $S = k_B \log \Omega$ (Ludwig Boltzmann)
- **1906:** 3. Hauptsatz (W. Nernst, Nobelpreis 1920)
- **1909:** Brown'sche Bewegung (J. Perrin, Nobelpreis 1926)
- **1924:** Bose-Einstein-Statistik & -Kondensation
- **1925:** Eindimensionales Ising-Modell
- **1926:** Fermi-Dirac-Statistik
- **1944:** Zweidimensionales Ising-Modell (Lars Onsager)
- **1971:** Renormierungsgruppe (K.G. Wilson, Nobelpreis 1982)
- **1991:** Nobelpreis für statistische Physik weicher Materie (P.G. de Gennes)
- **1995:** Experimente zur Bose-Einstein-Kondensation (Nobelpreis 2001)

2 Grundzüge der Thermodynamik

2.1 Thermische Gleichgewichtszustände

Wir gehen aus von der Existenz von Gleichgewichtszuständen als **Erfahrungstatsache**:

Von ihrer Umgebung abgeschlossene makroskopische Systeme streben Gleichgewichtszuständen (GWZ) zu, deren Eigenschaften *räumlich homogen* und *zeitunabhängig* sind, und die sich durch wenige makroskopische Zustandsgrößen beschreiben lassen. Der GWZ ist unabhängig von der Vorgeschichte des Systems.

In der Beschreibung von GWZ kommen zwei Typen von Zustandsgrößen vor:

- **extensive** Zustandsgrößen sind (unter ansonsten identischen Bedingungen) proportional zur Stoffmenge; Beispiele sind das Volumen V und die Teilchenzahl N .

- **intensive** Zustandsgrößen sind (unter ansonsten identischen Bedingungen) unabhängig von der Stoffmenge; Beispiele sind der Druck P und die Temperatur T .

Wir können diese Begriffe an der Zustandsgleichung (1.1) des idealen Gases illustrieren: Verdoppelt man die Stoffmenge, also $N \rightarrow 2N$ und $V \rightarrow 2V$, so bleibt die Gleichung gültig, wenn P und T sich nicht ändern.

Intensive Zustandsgrößen bestimmen insbesondere die **Gleichgewichtsbedingungen**, die sich einstellen, wenn zwei Systeme miteinander in Kontakt gebracht werden. Wir betrachten zwei Fälle:

- **Mechanischer Kontakt/Volumenaustausch:** Ein Gefäß mit Volumen $V = V_1 + V_2$ wird durch eine bewegliche, aber wärme- und materieundurchlässige Wand in zwei Teilvolumina V_1 und V_2 unterteilt. Mechanisches Gleichgewicht stellt sich ein, wenn die Drücke in beiden Teilvolumina gleich sind, also

$$P_1 = P_2 \quad (\text{mechanisches Gleichgewicht}). \quad (2.1)$$

- **Thermischer Kontakt/Wärmeaustausch:** Hier wird das Gefäß durch eine unbewegliche, aber wärmedurchlässige Wand geteilt. Wenn das thermische Gleichgewicht sich eingestellt hat, sind die Temperaturen in beiden Teilen gleich, also

$$T_1 = T_2 \quad (\text{thermisches Gleichgewicht}). \quad (2.2)$$

Es wurde Wärme zwischen den beiden Teilsystemen ausgetauscht. Zur Beschreibung dieses Vorgangs müssen wir die *innere Energie* E als weitere Zustandsgröße einführen. Beim Wärmeaustausch ist die Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$ erhalten.

Mikroskopisch gesehen ist die innere Energie die Summe der kinetischen und potentiellen Energien der Atome, also in einem klassischen Modell

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.3)$$

Die innere Energie ist eine extensive Zustandsgröße. Für das einatomige ideale Gas gilt die *kalorische Zustandsgleichung*

$$E = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (2.4)$$

Die innere Energie eines idealen Gases ist unabhängig vom Volumen.

Der Begriff des *gehemmten Gleichgewichts* bezieht sich auf Situationen, in denen z.B. thermisches Gleichgewicht zwischen zwei Teilsystemen hergestellt ist, also $T_1 = T_2$, aber in den beiden Teilsystemen noch unterschiedliche Drücke herrschen ($P_1 \neq P_2$).

2.2 Arbeit, Wärme und Energie

Wir betrachten zunächst drei verschiedene Möglichkeiten, einem Gas auf mechanischem Wege Energie zuzuführen.

- (i) **adiabatische Kompression/Expansion:** Das Gas ist von seiner Umgebung durch adiabatische (=wärmeundurchlässige) Wände isoliert. Über einen beweglichen Kolben wird das Gas um ein infinitesimales Volumen dV komprimiert. Dabei leistet der Kolben die Arbeit²

$$\delta W = -PdV, \quad (2.5)$$

die bei Kompression ($dV < 0$) positiv ist. Da das System abgeschlossen ist, muss diese Arbeit zu einer entsprechenden Erhöhung der inneren Energie führen, d.h. es gilt

$$dE = \delta W = -PdV. \quad (2.6)$$

Der Vorgang ist offensichtlich *reversibel* (umkehrbar): Expandiert das Gas, leistet es die gleiche Arbeit $+PdV$ am Kolben.

- (ii) **adiabatisches Rühren:** Über eine Welle wird im adiabatisch isolierten Gas ein Propeller angetrieben, indem ausserhalb des Systems ein Gewicht m über eine Höhendifferenz δh abgesenkt wird³. Dem Gas wird damit die potentielle Energie des Gewichts zugeführt, und es gilt, analog zu (2.6),

$$dE = \delta W = mg\delta h. \quad (2.7)$$

Dieser Vorgang ist offensichtlich *irreversibel*: Es ist müssig, darauf zu warten, dass das Gas sich spontan abkühlt und seine Energie zum Heben des Gewichts bereitstellt.

- (iii) **isotherme Kompression:** Hier wird das Gas wie unter (i) durch einen Kolben komprimiert, es steht aber zusätzlich über eine wärmedurchlässige Wand mit der Umgebung (einem *Wärmereservoir*) in Kontakt, sodass seine Temperatur T bei der Volumenänderung konstant bleibt⁴. Damit wird jetzt zumindest ein Teil der durch den Kolben geleisteten Arbeit als Wärme der Umgebung zugeführt. Bezeichnen wir die dem System zugeführte Wärmemenge mit δQ , so ist die an die Umgebung abgeführte Wärme $-\delta Q$, und es gilt die Energiebilanz

$$dE = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q. \quad (2.8)$$

Da die innere Energie des idealen Gases nur von der Temperatur abhängt, gilt unter in diesem Fall sogar $dE = 0$, also $\delta Q = -\delta W = PdV$, und die geleistete Arbeit wird vollständig als Wärme an die Umgebung abgeführt. Der Vorgang ist trotzdem *reversibel*: Expandiert das Gas, nimmt es von der Umgebung die entsprechende Wärmemenge wieder auf.

²Bezeichnet A die Fläche des Kolbens, so ist die Kraft $F = PA$ mit dem Weg dx zu multiplizieren, wobei $dV = Adx$.

³Dies ist eine Version des Experiments, mit dem J.P. Joule um 1850 die Äquivalenz von Arbeit und Wärme nachwies.

⁴Das Reservoir soll so gross sein, dass es sich durch die Aufnahme der vom System abgegebenen Wärme nicht merklich erwärmt; diese Eigenschaft zeichnet ein Reservoir aus.

Die Gleichungen (2.6,2.7,2.8) sind Beispiele für den **1. Hauptsatz der Thermodynamik**. Er lautet, in Worten formuliert:

Die Summe der einem System zugeführten Wärme und der am System geleisteten Arbeit⁵ ist gleich der Änderung der inneren Energie des Systems.

und als Gleichung in differentieller Form:

$$dE = \delta W + \delta Q. \quad (2.9)$$

Insbesondere gilt für ein abgeschlossenes Systems ($\delta W = \delta Q = 0$) $dE = 0$, und somit:

Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant.

Wir müssen noch klären, warum wir in der Notation in (2.9) zwischen dE einerseits und δW , δQ andererseits unterscheiden. Dazu ist es nützlich, sich die Prozesse (i), (ii) und (iii) in einem PV -Diagramm zu veranschaulichen. Die adiabatische Kompression und Expansion (i) verläuft entlang einer Linie, die durch die *Adiabatengleichung*

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (2.10)$$

beschrieben wird. Hier ist $\gamma = c_P/c_V$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen, $\gamma = 5/3$ für das einatomige ideale Gas. Der Prozess (iii) verläuft hingegen entlang einer Isothermen, die gemäss (1.1) von der Form

$$PV = \text{const.} \quad (2.11)$$

ist. Wegen $\gamma > 1$ sind die Adiabaten steiler als die Isothermen.

Wir starten unser System in einem Zustand A mit Zustandsgrössen P_1, V_1, T_1 . Durch adiabatisches Rühren erreichen wir einen Zustand B mit Druck $P_2 > P_1$, Temperatur $T_2 > T_1$ und gleichbleibendem Volumen V_1 . Eine isotherme Kompression führt in einen Zustand C mit Druck $P_3 > P_2$, Volumen $V_2 < V_1$ und Temperatur T_2 . Alternativ können wir von A ausgehend den Zustand C direkt entlang der Adiabaten erreichen. Es gibt also zwei Wege von A nach C :

Weg 1: $A \rightarrow C$ (adiabatische Kompression); geleistete Arbeit $W_{AC}^{(1)}$.

Weg 2: $A \rightarrow B$ (Rühren), $B \rightarrow C$ (isotherme Kompression); geleistete Arbeit $W_{AC}^{(2)}$.

Bei der adiabatischen Kompression ($A \rightarrow C$) wie beim adiabatischen Rühren ($A \rightarrow B$) muss zur Erwärmung des Gases von T_1 auf T_2 die gleiche Arbeit aufgewendet werden. Um isotherm das Gas von B nach C zu komprimieren, ist zusätzlich Arbeit nötig, die an die Umgebung abgeführt wird. Es gilt also $W_{AC}^{(2)} > W_{AC}^{(1)}$, und wir schliessen:

⁵Dies kann mechanische, elektrische, magnetische, oder sonst eine Form von Arbeit sein. Als "Arbeit" bezeichnen wir hier jede Energieform, die in Form eines makroskopisch kontrollierbaren Freiheitsgrades zur Verfügung steht.

Die bei einer Zustandsänderung geleistete Arbeit und zugeführte Wärme hängt nicht nur von den Anfangs- und Endzuständen ab, sondern auch vom *Weg im Zustandsraum*.

Die Notation dX bezeichnet die Änderung (das *Differential*) einer Zustandsgrösse X , und **Arbeit und Wärme sind keine Zustandsgrössen**. Allerdings lässt sich die mechanische Arbeit gemäss (2.5) offensichtlich durch die Zustandsgrössen P und V ausdrücken. Eine wichtige Motivation für die Einführung der Entropie in Abschnitt 2.4 wird es sein, eine analoge Darstellung der Wärme δQ zu finden.

2.3 Kreisprozesse

Wegen der Wegabhängigkeit von Arbeit und Wärme ist es möglich, diese beiden Energieformen durch einen zyklischen Prozess ineinander umzuwandeln, indem ein geschlossener Weg im Zustandsraum wiederholt durchlaufen wird. Dieses Prinzip liegt allen Wärmekraftmaschinen (Dampfmaschine, Otto-Motor, Wärmepumpe etc.) zugrunde.

Betrachten wir zwei Zustände A und B in der PV -Ebene, mit Volumina V_A und V_B , $V_A < V_B$, die durch zwei Wege 1 und 2 verbunden sind. Die beiden Wege seien durch Funktionen $P = P_1(V)$ und $P = P_2(V)$ parametrisiert. Die am System zu leistende Arbeit, um auf dem Weg 1 von A nach B und auf dem Weg 2 zurück von B nach A zu gelangen, ist jeweils

$$W_{AB}^{(1)} = - \int_{V_A}^{V_B} P_1(V) dV, \quad W_{BA}^{(2)} = - \int_{V_B}^{V_A} P_2(V) dV = \int_{V_A}^{V_B} P_2(V) dV. \quad (2.12)$$

Die am System in einem Umlauf geleistete Arbeit ist dann das Kreisintegral

$$- \oint P dV = W_{AB}^{(1)} + W_{BA}^{(2)}. \quad (2.13)$$

Ist $\oint P dV > 0$, so wandelt das System Wärme in Arbeit um.

Das wichtigste Beispiel ist der *Carnot'sche Kreisprozess*, der ausschliesslich reversible Schritte benutzt⁶. Der Prozess verläuft auf zwei Isothermen bei absoluten Temperaturen T_1 und T_2 , $T_1 > T_2$, und auf zwei diese Isothermen kreuzenden Adiabaten. Zur Realisierung des Prozesses werden also zwei Temperaturreserveoire benötigt, die nach Bedarf von dem System isoliert bzw. mit ihm in thermischen Kontakt gebracht werden können.

Die Zustände an den vier Kreuzungspunkten der Isothermen und Adiabaten seien mit A , B , C und D bezeichnet. Der Prozess umfasst die folgenden vier Schritte:

- $A \rightarrow B$: Isotherme Kompression bei Temperatur T_1 ; dem System wird dabei die Wärmemenge Q_1 zugeführt.
- $B \rightarrow C$: Adiabatische Expansion; Abkühlung auf T_2 .
- $C \rightarrow D$: Isotherme Kompression bei T_2 ; Abgabe der Wärmemenge Q_2 an das Reservoir⁷.

⁶Sadi Carnot: *Reflexions sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines Propres à développer cette Puissance* (Paris, 1824).

⁷In dieser Betrachtung werden, entgegen unserer Konvention aus Abschnitt 2.2, Q_1 und Q_2 positiv gezählt.

- $D \rightarrow A$: Adiabatische Kompression, Erwärmung auf T_1 .

Das System entnimmt dem heisseren Reservoir die Wärmemenge Q_1 und gibt die (kleinere!) Wärmemenge Q_2 an das kältere Reservoir ab. Da sich das System nach einem Umlauf in dem gleichen Zustand wie zu Beginn befindet, hat sich seine Energie nicht geändert. Die Differenz der beiden Wärmemengen steht also als vom System geleistete Arbeit $W = Q_1 - Q_2$ zur Verfügung. Einer Vorstellung von Carnot folgend, die vermutlich von der Beschäftigung mit Wasserkraftwerken beeinflusst war, “fällt” die Wärme vom heisseren in das kältere Reservoir und wird dabei teilweise in Arbeit umgewandelt⁸.

Wir analysieren jetzt den Prozess quantitativ, und nehmen dazu an, dass die Arbeits-substanz ein ideales Gas ist. Entlang der Isothermen ist der Druck gemäss (1.1) gegeben durch $P_{1,2}(V) = Nk_B T_{1,2}/V$, sodass die beiden Wärmemengen sich zu

$$Q_1 = \int_{V_A}^{V_B} P_1(V) dV = Nk_B T_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = Nk_B T_1 \ln(V_B/V_A), \quad Q_2 = Nk_B T_2 \ln(V_C/V_D) \quad (2.14)$$

berechnen lassen. Da die Zustände B, C und A, D jeweils auf einer Adiabaten liegen, gilt ausserdem

$$P_1(V_B)V_B^\gamma = Nk_B T_1 V_B^{\gamma-1} = P_2(V_C)V_C^\gamma = Nk_B T_2 V_C^{\gamma-1} \quad \text{und} \quad T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}. \quad (2.15)$$

Daraus folgt $V_B/V_A = V_C/V_D$ und damit als zentrales Ergebnis

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (2.16)$$

Diese Beziehung kann auch als *Definition* der absoluten Temperatur aufgefasst werden.

Der *Wirkungsgrad* des Prozesses, definiert als der in Arbeit umgewandelte Bruchteil der zugeführten Wärmemenge Q_1 , ist somit

$$\eta_C = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.17)$$

Betreibt man den Prozess im umgekehrten Umlaufsinn ($A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B$), so erhält man eine *Wärmepumpe*, die Wärme unter Aufwand von Arbeit vom kälteren in das heissere Reservoir transportiert.

Die grosse Bedeutung des Carnot-Prozesses leitet sich aus den folgenden beiden Eigenschaften her:

- Der Carnot-Prozess ist **optimal**: Für jeden anderen Kreisprozess K mit Wirkungsgrad η gilt $\eta \leq \eta_C$.

Beweis: Wir schalten den Kreisprozess K in Serie mit einem Carnot-Prozess, der als Wärmepumpe betrieben wird. Der Prozess K entnimmt dem heissen Reservoir die Wärmemenge Q'_1 , produziert die Arbeit W und gibt die Wärmemenge $Q'_2 = Q'_1 - W$ an das kalte Reservoir ab. Die Arbeit W treibt den Carnot-Prozess, der somit die Wärmemenge Q_2 dem

⁸Dass die Wärme niemals spontan vom kälteren in das heissere Reservoir fliesst, wird im folgenden noch eine wichtige Rolle spielen.

kalten Reservoir entzieht und die Menge $Q_1 = Q_2 + W$ dem heissen Reservoir zuführt. Wenn der Wirkungsgrad von K grösser ist als η_C , also $\eta = 1 - Q'_2/Q'_1 > \eta_C = 1 - Q_2/Q_1$, so folgt daraus $Q'_1 < Q_1$ und $Q'_2 < Q_2$. Das bedeutet, dass *insgesamt* dem kalten Reservoir die Wärmemenge $Q_2 - Q'_2$ entzogen, und dem warmen Reservoir *ohne äusseren Arbeitsaufwand* zugeführt wird. Ein solcher Vorgang widerspricht der Erfahrung, die in der folgenden Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik (nach Rudolf Clausius) zusammengefasst wird:

Es ist nicht möglich, durch einen Kreisprozess Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper zu übertragen, ohne weitere Veränderungen der Welt zu verursachen. **2.HS/I**

Damit ist die Behauptung bewiesen. Aus der Optimalität des Carnot-Prozesses folgt insbesondere auch, dass es einen Arbeit leistenden Kreisprozess ohne Temperaturdifferenz nicht geben kann: Wenn $T_1 = T_2$ ist $\eta = 0$. Eine Maschine, die zyklisch Arbeit leistet, und dabei lediglich *einem* Reservoir Wärme entzieht, nennt man ein Perpetuum mobile zweiter Art⁹. Ein äquivalente Formulierung des 2. Hauptsatzes ist deshalb

Es ist nicht möglich, ein Perpetuum mobile 2. Art zu konstruieren. **2.HS/II**

- Der Carnot-Prozess ist **universell**: Jeder andere *reversible* Kreisprozess hat den gleichen Wirkungsgrad η_C .

Beweis: Ein Wirkungsgrad grösser als η_C ist durch die Optimalität des Carnot-Prozesses bereits ausgeschlossen. Wäre der Wirkungsgrad des zweiten Prozesses kleiner als η_C , so könnten wir ihn rückwärts laufen lassen (er ist ja reversibel!) und kämen ebenfalls zu einer Verletzung des 2. Hauptsatzes.

2.4 Entropie und zweiter Hauptsatz

Die bisher entwickelte Theorie lässt die folgenden Fragen unbeantwortet:

- Beschreibung von Wärmeaustausch durch eine Zustandsgrösse:** Was ändert sich am Zustand eines Systems (neben seiner Energie), wenn ihm Wärme zugeführt wird?
- Reversibilität/Irreversibilität:** Welche Zustände eines abgeschlossenen Systems lassen sich durch reversible Prozesse verbinden?
- Lassen sich die Gleichgewichtsbedingungen bei thermischem oder mechanischem Kontakt durch ein **Extremalprinzip** begründen?

Diese drei Fragen (und viele mehr) werden beantwortet durch eine neue, extensive Zustandsgrösse, die **Entropie** S . Das Wort wurde 1865 von Clausius eingeführt¹⁰. Es leitet sich her vom griechischen $\tau\rho\omicron\pi\eta$ für Umwandlung.

⁹Ein Perpetuum mobile 1. Art ist eine Maschine, die Arbeit leistet, ohne Wärme zu verbrauchen, in Verletzung des 1. Hauptsatzes.

¹⁰R. Clausius: *Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie*. Ann. Phys. Chem. 125 (1865), 353 – 400.

Wir **definieren** die Entropiedifferenz zwischen zwei Zuständen A, B durch

$$S(B) - S(A) = \int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.18)$$

wobei das Integral über einen reversiblen Weg von A nach B auszuführen ist. Damit S eine Zustandsgrösse ist, muss das Integral wegunabhängig sein, d.h. für zwei beliebige Wege (1) und (2) von A nach B muss gelten

$$\int_{A \rightarrow B}^{(1)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{A \rightarrow B}^{(2)} \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.19)$$

Benutzt man Weg (1) von A nach B und Weg (2) zurück von B nach A , erhält man einen geschlossenen Weg. Das Kreisintegral über den geschlossenen Weg ist dann gerade die Differenz der beiden Seiten von (2.19). Damit (2.19) für beliebige zwei Wege gilt, muss also das Kreisintegral über *jeden geschlossenen reversiblen Weg* verschwinden,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (2.20)$$

Diese Bedingung ist ganz analog zur Bedingung der Wirbelfreiheit für ein Vektorfeld, das sich als Gradient eines Potentials schreiben lässt.

Für den Spezialfall des Carnot'schen Kreisprozesses ist die Bedingung (2.20) erfüllt. Dort wird dem System auf den Isothermen T_1 und T_2 die Wärme Q_1 und Q_2 zu- bzw. abgeführt, sodass wegen der fundamentalen Beziehung (2.16) gilt

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (2.21)$$

Nun können wir jeden reversiblen Kreisprozess beliebig genau durch Carnot-Prozesse annähern, indem wir die PV -Ebene mit einem feinmaschigen Netz von Isothermen und Adiabaten überziehen. Das Kreisintegral in (2.20) wird dann angenähert durch eine Summe über die Beiträge der Carnot-Prozesse, die wegen (2.16) alle verschwinden. Damit ist gezeigt, dass (2.20) für jeden reversiblen Kreisprozess erfüllt ist, und somit die Entropie durch (2.18) wohl definiert ist.

Zur Festlegung des absoluten Wertes von S nehmen wir den absoluten Nullpunkt $T = 0$ als Referenzpunkt. Dort gilt, gemäss dem **3. Hauptsatz der Thermodynamik**¹¹

$$S|_{T=0} = 0. \quad (2.22)$$

Zusammen legen (2.18) und (2.22) die Entropie als Zustandsgrösse fest, und beantworten die oben formulierte Frage a.). Die differentielle Form von (2.18) lautet

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{reversible Prozesse}). \quad (2.23)$$

¹¹Der 3. Hauptsatz wurde 1906 von W. Nernst in einer etwas schwächeren Form aufgestellt: Er besagte nur, dass *Entropieänderungen* bei isothermen Prozessen für $T \rightarrow 0$ verschwinden. Die Formulierung (2.22) stammt von Max Planck.

Diese Beziehung drückt einen bemerkenswerten mathematischen Sachverhalt aus: Durch Multiplikation mit $1/T$ wird aus der Grösse δQ die, wie in Abschnitt 2.2 besprochen, *kein* Differential einer Zustandsgrösse ist, das Differential der Zustandsgrösse S . Gleichung (2.23) hat somit einen ähnlichen Stellenwert wie die Beziehung $\delta W = -PdV$ für die mechanische Arbeit.

Es ist zu betonen, dass (2.18) und (2.23) für *reversible* Zustandsänderungen gelten. Um zu sehen, was mit der Entropie bei irreversiblen Prozessen passiert, betrachten wir nochmals die Prozesse (i), (ii) und (iii) aus Abschnitt 2.2. Der irreversible Prozess (ii) (adiabatisches Rühren) führt vom Zustand A zum Zustand B . Alternativ können wir auf dem Umweg über den Zustand C reversibel von A nach B gelangen. Entlang der Adiabaten von A nach C [Prozess (i)] wird dem System keine Wärme zugeführt, die Entropie bleibt also konstant. Bei der isothermen Expansion von C nach B hingegen [Prozess (iii)] wird eine Wärmemenge Q_{CB} bei konstanter Temperatur T zugeführt. Somit gilt

$$S(B) - S(A) = (S(C) - S(A)) + (S(B) - S(C)) = S(B) - S(C) = \frac{Q_{CB}}{T} > 0. \quad (2.24)$$

Die Entropie steigt beim irreversiblen Rühren an, obwohl dem System keine Wärme hinzugefügt wurde. Wir schliessen daraus, dass für irreversible Prozesse die Beziehung (2.23) zu

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{irreversible Prozesse}) \quad (2.25)$$

abgeändert werden muss. Zusammen stellen (2.23) und (2.25) den **2. Hauptsatz der Thermodynamik** in allgemeiner, differentieller Form dar. Speziell für abgeschlossene Systeme gilt $\delta Q = 0$, und aus (2.23) und (2.25) folgt, dass stets

$$dS \geq 0 \quad (\text{abgeschlossene Systeme}), \quad (2.26)$$

in Worten:

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann nur zunehmen. **2.HS/III**

Fasst man das gesamte Universum als abgeschlossenes System auf, so folgt die Formulierung

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu. **2.HS/IV**

die im 19. Jahrhundert erhebliche Ängste vor dem drohenden *Wärmetod* weckte; damit ist der Zustand maximaler Entropie gemeint, eine traurige, strukturlose Suppe, die man sich als Endziel aller Entwicklung nur ungern vorstellen möchte.

Die Eigenschaft der Entropie, bei irreversiblen Prozessen in einem abgeschlossenen System zuzunehmen, liefert uns die Antwort auf Frage b.):

Zwei Zustände A , B eines abgeschlossenen Systems lassen sich durch einen reversiblen Prozess verbinden, falls $S(A) = S(B)$. Falls $S(A) > S(B)$, so existiert ein irreversibler Prozess von B nach A , aber nicht von A nach B .

Die Entropie induziert in diesem Sinne eine *Ordnungsrelation* auf der Menge der Zustände¹². Auch die Antwort auf Frage c.) deutet sich schon an: Wenn die Entropie eines abgeschlossenen Systems nur zunehmen kann, muss sie im Gleichgewichtszustand maximal sein. Darauf kommen wir in Abschnitt 2.6 zurück.

Vorher zeigen wir noch, wie aus der allgemeinen Formulierung des 2. Hauptsatzes folgt, dass Wärme spontan stets vom heisseren zum kälteren System fliesst (Formulierung **2.HS/I**). Wir betrachten zwei Systeme mit Temperaturen T_1 und T_2 , die in thermischen Kontakt gebracht werden. Wenn eine Wärmemenge δQ von dem System 1 an das System 2 abgegeben wird, so ändert sich die Entropie des Gesamtsystems gemäss

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (2.27)$$

Da das Gesamtsystem abgeschlossen ist, muss $dS \geq 0$ gelten, und somit $\delta Q > 0$ wenn $T_1 > T_2$ und $\delta Q < 0$ wenn $T_1 < T_2$.

2.5 Gibbs'sche Fundamentalform und chemisches Potential

Wir kombinieren jetzt die Beziehung (2.23) mit dem 1. Hauptsatz in differentieller Form, Gl.(2.9), und erhalten

$$dS = \frac{1}{T}(dE - \delta W) = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV. \quad (2.28)$$

Um zu verstehen, was das bedeutet, schreiben wir die Definition des Differentials der Entropie auf, wobei wir $S = S(E, V, N)$ als Funktion der extensiven Zustandsvariablen E , V und N auffassen:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) dN. \quad (2.29)$$

In der Thermodynamik schreibt man partielle Ableitungen auch gern in der Form

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (2.30)$$

um deutlich zu machen, welche Variablen bei der partiellen Ableitung konstant gehalten werden; dies ist aber eigentlich überflüssig, wenn klar ist, von welchen anderen Variablen die abgeleitete Funktion noch abhängt. Jedenfalls können wir aus dem Vergleich von (2.28) und (2.29) die partiellen Ableitungen von S nach E und V ablesen,

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}. \quad (2.31)$$

Die Teilchenzahl N wurde bei den bisherigen Überlegungen konstant gehalten ($dN = 0$). Wir definieren jetzt das **chemische Potential** μ über die Beziehung

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad (2.32)$$

¹²Die Rolle der Entropie als Ordnungsrelation kann zur Grundlage ihrer Konstruktion gemacht werden, s. E.H. Lieb und J. Yngvason, *A Fresh Look at Entropy and the Second Law of Thermodynamics*, Physics Today, April 2000, S. 32.

und erhalten damit

$$dS = \frac{1}{T}(dE + PdV - \mu dN). \quad (2.33)$$

Diese Beziehung kann nach dE aufgelöst werden, und liefert dann die **Gibbs'sche Fundamentalform**

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \quad (2.34)$$

Hier wird die innere Energie $E = E(S, V, N)$ als Funktion von S , V und N aufgefasst. Die Entropie $S(E, V, N)$ kann nach E aufgelöst werden, falls $\partial S / \partial E > 0$, d.h. bei positiver absoluter Temperatur, was i.a. gegeben ist¹³. Die Gibbs'sche Fundamentalform stellt die verschiedenen Beiträge zur Änderung der inneren Energie zusammen. Wärme ($\delta Q = TdS$) und mechanische Arbeit ($\delta W = -PdV$) wurden bereits ausführlich diskutiert; zusätzlich sehen wir, dass das chemische Potential μ ein Mass für die Änderung der inneren Energie beim Hinzufügen von Teilchen ist.

2.6 Das Gleichgewicht als Zustand maximaler Entropie

Der 2. Hauptsatz besagt, dass die Entropie in einem abgeschlossenen System zunimmt, bis alle möglichen irreversiblen Prozesse abgelaufen sind. Wenn das System den GWZ erreicht hat, ist die Entropie also maximal; genauer:

Im Gleichgewicht nimmt die Entropie den mit allen vorhandenen Nebenbedingungen verträglichen maximalen Wert an.

Wir wollen nun zeigen, wie sich aus diesem *Extremalprinzip* die in Abschnitt 2.1 formulierten Gleichgewichtsbedingungen ableiten lassen.

- (i) **Thermischer Kontakt:** Die beiden Teile des Gefäßes tauschen Energie aus bei konstanter Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$. Die Entropie ist *additiv*, d.h. die Entropie S des Gesamtsystems ist die Summe der Entropien S_1 und S_2 der Teilsysteme:

$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E - E_1, V_2, N_2). \quad (2.35)$$

Hier wurde die Nebenbedingung $E_2 = E - E_1$ bereits eingebaut. Die Energie soll so auf die Teilsysteme verteilt werden, dass die Gesamtentropie maximal ist. Wir fordern also

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0 \quad (2.36)$$

und somit $T_1 = T_2$, wie erwünscht.

- (ii) **Volumenaustausch:** Die beiden Teile des Gefäßes sind durch eine bewegliche, aber wärmeundurchlässige Wand getrennt. Da die Bewegung der Wand Arbeit leistet, tauschen die beiden Teilsystem sowohl Volumen als auch Energie aus, d.h. wir

¹³Es gibt allerdings auch Systeme mit *negativer* absoluter Temperatur.

haben die beiden Nebenbedingungen $E = E_1 + E_2$ und $V = V_1 + V_2$ zu berücksichtigen. Die durch die Wand an den Teilsystemen geleistete Arbeit ist, wie üblich, $dE_{1,2} = -P_{1,2} dV_{1,2}$ und deshalb

$$\frac{\partial E_{1,2}}{\partial V_{1,2}} = -P_{1,2}. \quad (2.37)$$

Die Entropie des Gesamtsystems ist

$$S = S_1(E_1(V_1), V_1, N_1) + S_2(E - E_1(V_1), V - V_1, N_2). \quad (2.38)$$

Das Teilvolumen V_1 ist der einzige verfügbare Freiheitsgrad, d.h. die Bedingung maximal Entropie lautet $dS/dV_1 = 0$. Unter Benutzung der Kettenregel und von Gl.(2.37) erhalten wir

$$\frac{dS}{dV_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \frac{\partial E_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{1}{T_2} (P_1 - P_2), \quad (2.39)$$

sodass im Gleichgewicht in der Tat $P_1 = P_2$ gelten muss.

Wir haben bisher nur gefordert, dass die ersten Ableitungen von S im Gleichgewicht verschwinden müssen. Damit wirklich ein *Maximum* der Entropie vorliegt, muss ausserdem die zweite Ableitung negativ sein¹⁴. Für den Fall des thermischen Kontakts heisst das

$$\frac{d^2 S}{dE_1^2} = \frac{d}{dE_1} \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}(E_1, V_1, N_1) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E - E_1, V_2, N_2) \right) = \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} < 0. \quad (2.40)$$

Zweimaliges Ableiten von S nach E ergibt allgemein

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T(E, V, N)} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_{V, N}. \quad (2.41)$$

Nach dem bekannten Satz über die Ableitung von Umkehrfunktionen gilt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N}^{-1} = \frac{1}{C_V}. \quad (2.42)$$

Die Bedingung (2.40) bedeutet also, dass die Wärmekapazitäten der beteiligten Körper positiv sein müssen:

$$C_V > 0. \quad (2.43)$$

Dies lässt sich interpretieren als eine **Stabilitätsbedingung** für den thermischen GWZ. Um das zu verstehen, betrachten wir zwei Teilsysteme mit Temperaturen T_1 und $T_2 < T_1$ im thermischen Kontakt. Der zweite Hauptsatz fordert, dass eine positive Wärmemenge von System 1 zu System 2 fliesst [vgl. (2.27)]. Wenn $C_V > 0$, kühlt sich der heissere Körper

¹⁴Eine präzisere Bedingung wird in Abschnitt 2.8 formuliert.

ab, da ihm Wärme entzogen wird, während der kältere Körper aufgeheizt wird; die Temperaturdifferenz baut sich somit ab, und das System strebt dem GWZ ($T_1 = T_2$) zu. Wäre hingegen $C_V < 0$, würde die Temperaturdifferenz weiter zunehmen und das System käme nie ins Gleichgewicht.

Die Stabilität von Gleichgewichtszuständen wird ausgedrückt durch das **Prinzip von Le Chatelier**¹⁵

Durch eine Auslenkung aus dem thermischen Gleichgewicht verursachte spontane Prozesse laufen so ab, dass das Gleichgewicht wieder hergestellt wird.

Ähnliche Überlegungen für den Fall des mechanischen Kontakts führen auf die Stabilitätsbedingung

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0 \quad (2.44)$$

für die *isotherme Kompressibilität* κ_T . Auch diese Bedingung ist anschaulich leicht einzusehen. Wir betrachten ein durch eine bewegliche Wand in zwei Teile getrenntes Gefäß. Im GWZ herrscht in beiden Teilsystemen der gleiche Druck, $P_1 = P_2$. Komprimiert man nun das eine Teilsystem, so steigt der Druck dort an, falls $\kappa_T > 0$, und die Wand wird in die Gleichgewichtslage zurückgeschoben. Wäre hingegen $\kappa_T < 0$, so würde das komprimierte Volumen weiter abnehmen und das Teilsystem vollständig kollabieren.

2.7 Bemerkungen zum dritten Hauptsatz

Wir fassen hier einige Folgerungen aus dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik zusammen.

- (i) **Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts:** Einige Jahre nach der ersten Formulierung der 3. Hauptsatzes¹⁶ wies Nernst darauf hin, dass aus dem Verschwinden der Entropiedifferenzen bei $T=0$ die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts folgt¹⁷. Mit Unerreichbarkeit ist hier gemeint, dass es nicht möglich ist, ein System in einer endlichen Zahl von Prozeßschritten bis $T=0$ abzukühlen. Wenn dies in endlich vielen Schritten möglich wäre, müsste auch ein einziger Schritt genügen, denn ein Schritt ist stets der letzte.

Wir diskutieren das Problem hier im Rahmen der bereits bekannten isothermen und adiabatischen Prozesse für ein Gas¹⁸. Dabei ist es wichtig, sich zu erinnern, dass Adiabaten *Linien konstanter Entropie* sind. Das Gas kann durch eine adiabatische Expansion abgekühlt werden, die es vom Kreuzungspunkt der Adiabaten mit einer Isothermen der Temperatur T_1 zum Kreuzungspunkt mit einer Isothermen der Temperatur $T_2 < T_1$ bringt. Ist auf diese Weise $T_2 = 0$ zu erreichen? Die Antwort ist negativ, denn der 3. Hauptsatz (2.22) besagt ja, dass *die Isotherme $T=0$ mit*

¹⁵Henry Louis Le Chatelier (1850 – 1936), französischer Chemiker, Metallurge und Physiker.

¹⁶W. Nernst: Kgl. Ges. d. Wiss. Göttg. 1 (1906).

¹⁷W. Nernst: Ber. Kgl. Preuß. Akad., Feb. 1 (1912).

¹⁸Geeigneter wäre eigentlich eine Darstellung in der TS -Ebene, s. z.B. J. Wilks, *Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik* (Vieweg, 1963).

der Adiabaten $S=0$ zusammenfällt. Da Adiabaten sich nicht kreuzen, kann es keine andere Adiabate geben, die die Isotherme $T=0$ kreuzt und die diese mit einer Isothermen positiver Temperatur verbindet.

- (ii) **Wärmekapazitäten bei tiefen Temperaturen:** Zur Berechnung der Entropie in einem Zustand A bei positiver Temperatur $T > 0$ verbinden wir den Zustand A reversibel mit einem Zustand B bei gleichem Volumen und Temperatur $T=0$. Da $S(B)=0$, folgt

$$S(A) = \int_{B \rightarrow A} \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT, \quad (2.45)$$

denn bei konstantem Volumen ist $\delta Q = C_V dT$. Damit S endlich ist, müssen wir offensichtlich fordern, dass

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0, \quad (2.46)$$

da sonst das Integral (2.45) an der unteren Integrationsgrenze divergiert. Die Wärmekapazität muss also bei tiefen Temperaturen verschwinden, was z.B. für das klassische ideale Gas nicht zutrifft. Wir werden später sehen, dass bei tiefen Temperaturen Quanteneffekte wichtig werden, die dafür sorgen, dass (2.46) erfüllt ist. Hier (wie auch bei der statistischen Definition der Entropie in Kapitel 3) wirft die Quantenmechanik ihren Schatten voraus.

2.8 Zusammenfassung: Die Struktur der Thermodynamik

Im Rückblick lässt sich die gesamte Thermodynamik zusammenfassen in einigen Aussagen über die Eigenschaften der Entropie $S(E, V, N)$:

- (i) **Die Entropie ist extensiv, und sie ist eine Funktion der extensiven Zustandsgrößen.** Daraus folgt, dass $S(E, V, N)$ *homogen ersten Grades* ist, d.h.

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N) \quad (2.47)$$

für jeden beliebigen Faktor λ . Dies ist der mathematische Ausdruck dafür, dass die Entropie bei Vergrößerung oder Verkleinerung der Stoffmenge um den Faktor λ sich um den gleichen Faktor ändert.

- (ii) **Gleichgewichtszustände maximieren S .**
- (iii) Die **intensiven Zustandsgrößen** sind partielle Ableitungen von S :

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}. \quad (2.48)$$

- (iv) Die zweiten Ableitungen von S definieren **thermodynamische Responsegrößen**, wie z.B. die Wärmekapazität C_V und die isotherme Kompressibilität κ_T :

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V}, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_T = -\frac{1}{TV \kappa_T}. \quad (2.49)$$

- (v) Die **Stabilität der thermodynamischen Gleichgewichtszustände** erfordert, dass die Matrix der zweiten Ableitungen von S (*Hesse-Matrix*) negative Eigenwerte hat. Daraus folgt $C_V > 0$ und $\kappa_T > 0$.
- (vi) S **verschwindet bei** $T = (\partial S / \partial E)^{-1} = 0$.

3 Die Boltzmann'sche Entropie

3.1 Mikrozustände und Makrozustände

Die Beschreibung eines Vielteilchensystems durch wenige makroskopische Freiheitsgrade (vgl. Kapitel 1) ist hochgradig entartet, denn es gibt i.a. sehr viele Konfigurationen der mikroskopischen Freiheitsgrade (**Mikrozustände**, im folgenden auch MiZ), die mit einer Konfiguration makroskopischer Freiheitsgrade (einem **Makrozustand**, MaZ) verträglich sind. So gibt es z.B. sehr viele Möglichkeiten, die Positionen $\{\vec{r}_i\}$ von N klassischen Teilchen auf ein Volumen V , oder die Gesamtenergie E auf die kinetischen und potentiellen Energien der Teilchen zu verteilen. Um diese Entartung zu quantifizieren, definieren wir den Entartungsgrad eines MaZ durch

$$\Omega(E, V, N) = \text{Anzahl der MiZ von } N \text{ Teilchen im Volumen } V \text{ mit Gesamtenergie } E$$

Ω wird auch als *mikrokanonische Zustandssumme* bezeichnet¹⁹. Summiert wird über alle MiZ, die mit den gegebenen makroskopischen Freiheitsgraden verträglich sind, und jeder solche MiZ erhält das gleiche Gewicht = 1:

$$\Omega(E, V, N) = \sum_{\text{MiZ mit } (E, V, N)} 1. \quad (3.1)$$

Die Boltzmann'sche Entropie ist dann einfach definiert durch

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N). \quad (3.2)$$

Es stellen sich zwei Fragen:

- **Wie zählt man Mikrozustände?**

Das Zählen ist für diskrete Quantenzustände einfacher zu realisieren als für klassische MiZ, die durch kontinuierliche Orts- und Impulsvariablen beschrieben werden. Insofern lässt sich die statistische Mechanik etwas natürlicher auf der Quantentheorie als auf der klassischen Mechanik aufbauen. Dies wird in Abschnitt 3.2 an einem Beispiel illustriert.

- **Warum ist die Definition (3.2) sinnvoll, d.h. was hat sie mit der thermodynamischen Entropie zu tun?**

¹⁹Die Sinnfälligkeit dieser Bezeichnung erschliesst sich in Abschnitt 4.2.

Eine erste Antwort auf die zweite Frage ergibt sich aus einer einfachen Betrachtung der räumlichen Freiheitsgrade des idealen Gases. Um die verschiedenen Möglichkeiten, N Teilchen im Volumen V zu platzieren, abzählen zu können, denken wir uns das Volumen in M Zellen mit Volumen $v_0 = V/M$ unterteilt. Der MiZ des Systems sei festgelegt, wenn von jedem Teilchen bekannt ist, in welcher Zelle es sich befindet. Jedes Teilchen hat $M = V/v_0$ MiZ, das System insgesamt somit $(V/v_0)^N$ MiZ, und wir schliessen

$$\Omega \sim (V/v_0)^N \Rightarrow S(E, V, N) = Nk_B \ln(V/v_0) + \text{Funktionen von } E, N. \quad (3.3)$$

Durch Ableitung nach V folgt daraus

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk_B}{V}, \quad (3.4)$$

also die korrekte thermische Zustandsgleichung. Wir können auch eine Verbindung mit der thermodynamischen Definition von S herstellen, indem wir das Volumen isotherm um dV expandieren. Bei der isothermen Expansion ändert sich die Energie des idealen Gases nicht, sodass die vernachlässigten Impulsfreiheitsgrade keine Rolle spielen. Der erste Hauptsatz ergibt $dE = \delta Q - PdV = 0$, also $\delta Q = PdV$. Die Entropieänderung berechnet sich aus (3.3) zu

$$dS = S(V + dV) - S(V) = Nk_B \ln(1 + dV/V) = \frac{Nk_B}{V} dV = \frac{PdV}{T} = \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.5)$$

in voller Übereinstimmung mit der thermodynamischen Definition (2.23).

3.2 Die Entropie des klassischen idealen Gases

Um die MiZ abzählen zu können, gehen wir hier von quantenmechanischen Überlegungen aus. Wir vernachlässigen aber die Symmetrie der Wellenfunktionen (also die Unterscheidung von Bosonen und Fermionen), und benutzen Näherungen, die nur für grosse Energien (also hohe Temperaturen) gültig sind. Eine vollständige Behandlung der idealen Quantengase wird auf Kapitel 5 verschoben.

Wir betrachten N unabhängige quantenmechanische Teilchen der Masse m , die in einen Kubus der Kantenlänge L eingesperret sind. Die Energie des Systems ist rein kinetisch,

$$E = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m}, \quad (3.6)$$

wobei die Summe über die $3N$ Impulskomponenten $p_j = \hbar k_j$ der N Teilchen verläuft. Das Verschwinden der Wellenfunktionen bei $x, y, z = 0$ und L erzwingt die Bedingung $k_j L = n_j \pi$ an die Wellenzahlen, wobei $n_j = 1, 2, 3, \dots$. Der MiZ des Systems kann also durch einen $3N$ -dimensionalen Vektor $\vec{n} = (n_1, n_2, \dots, n_{3N})$ aus natürlichen Zahlen charakterisiert werden, und die zugehörige Energie ist

$$E(\vec{n}) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \sum_{j=1}^{3N} n_j^2. \quad (3.7)$$

Bevor wir uns der Berechnung von Ω zuwenden, betrachten wir die verwandte *Zustands-Zählfunktion*

$$\Phi(E, V, N) = \text{Anzahl der MiZ mit Energie } E(\vec{n}) \leq E.$$

Die Bedingung $E(\vec{n}) \leq E$ lässt sich schreiben als

$$\sum_{j=1}^{3N} n_j^2 \leq n_{\max}^2 = \frac{2mL^2 E}{\hbar^2 \pi^2}. \quad (3.8)$$

Ist E gross, sodass $n_{\max} \gg 1$, können wir die n_j als kontinuierliche Variablen behandeln. Dann definiert die Ungleichung (3.8) das Innere einer Kugel vom Radius $n_{\max}$ in einem $3N$ -dimensionalen Raum. Da alle n_j positiv sein sollen, umfasst Φ nur das Volumen eines (von 2^{3N}) Quadranten diese Kugel. Damit folgt

$$\Phi(E, V, N) = 2^{-3N} v_{3N}(n_{\max})^{3N}, \quad (3.9)$$

wobei v_d das Volumen der d -dimensionalen Einheitskugel bezeichnet. Der allgemeine Ausdruck lautet

$$v_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(1 + d/2)} \quad (3.10)$$

mit

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt. \quad (3.11)$$

Die *Gamma-Funktion* (3.11) kann als Verallgemeinerung der Fakultät aufgefasst werden. Für natürliche Zahlen n ist $\Gamma(n+1) = n!$, und für allgemein x gilt $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$. Spezielle Werte sind $\Gamma(1) = \Gamma(2) = 1$ und $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$.

Unter der Annahme, dass $3N$ gerade ist, können wir in v_{3N} $\Gamma(1 + 3N/2)$ durch die Fakultät ersetzen, und erhalten

$$\Phi(E, V, N) = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \left(\frac{mL^2 E}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2}. \quad (3.12)$$

An dieser Stelle machen wir eine weitere Anleihe bei der Quantenmechanik: Wir berücksichtigen näherungsweise die Ununterscheidbarkeit der Teilchen, indem wir (3.12) durch die Anzahl $N!$ der Permutationen von N Teilchen teilen,

$$\Phi \rightarrow \frac{\Phi}{N!}. \quad (3.13)$$

Wie schon J.W. Gibbs (vor der Erfindung der Quantenmechanik) wusste, ist dieser Schritt nötig, um am Ende eine extensive Entropiefunktion zu erhalten, die die Homogenitätsrelation (2.47) erfüllt. Zur Auswertung der Fakultäten in (3.12) und (3.13) für grosse N benutzen wir die Stirling'sche Formel in der einfachen Form

$$N! \approx (N/e)^N. \quad (3.14)$$

Damit erhalten wir schliesslich das Endergebnis

$$\Phi(E, V, N) = \left(\frac{m}{3\pi \hbar^2} \right)^{3N/2} e^{5N/2} \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{E}{N} \right)^{3N/2}. \quad (3.15)$$

Nun wollten wir ursprünglich statt der Zählfunktion Φ die Zahl Ω der MiZ berechnen, die *exakt* die Energie E haben. Leider wird es aber für endliche N i.a. gar keinen MiZ geben, der eine vorgegebene Energie E genau trifft. Wir müssen deshalb die Forderung an die MiZ etwas aufweichen, und in der Summe (3.1) alle MiZ in einer dünnen *Energieschale* um E berücksichtigen, die also die Bedingung $E - \Delta E \leq E(\vec{n}) \leq E$ erfüllen. Wir werden sehen, dass es auf die Dicke ΔE der Energieschale (glücklicherweise) nicht ankommt. Damit können wir schreiben

$$\Omega(E, V, N) = \Phi(E, V, N) - \Phi(E - \Delta E, V, N) = \Phi(E, V, N) \left[1 - (1 - \Delta E/E)^{3N/2} \right]. \quad (3.16)$$

Wegen der enormen Grösse von N ist der Faktor $(1 - \Delta E/E)^{3N/2}$ für praktisch jeden endlichen Wert von $\Delta E/E$ vernachlässigbar kleine, sodass in sehr guter Näherung $\Omega(E, V, N) \approx \Phi(E, V, N)$. Dies ist ein Ausdruck der geometrischen Tatsache, dass in sehr hochdimensionalen Räumen eine dünne Kugelschale fast das gesamte Volumen der Kugel enthält. Die Entropie folgt also durch logarithmieren von (3.15),

$$S(E, V, N) = k_B N \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{E}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (3.17)$$

Dies ist tatsächlich eine homogene Funktion, was ohne die Korrektur (3.13) nicht der Fall wäre. Durch Ableiten von (3.17) nach V und E erhalten wir die vertrauten Zustandsgleichungen,

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk_B}{V} = \frac{P}{T} \Rightarrow PV = Nk_B T, \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3Nk_B}{2E} = \frac{1}{T} \Rightarrow E = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (3.19)$$

Wir fassen die wichtigsten Schritte dieser etwas länglichen Rechnung zusammen:

- Die Energie- und Volumenabhängigkeit von Ω ist von der Form

$$\Omega \sim V^N E^{3N/2}. \quad (3.20)$$

Der erste Faktor kommt von der räumlichen Anordnung von N Teilchen im Volumen V [s.(3.3)], der zweite ist proportional zum Volumen der $3N$ -dimensionalen Impulskugel mit Radius $p_{\max} = (\hbar\pi/L)n_{\max} = \sqrt{2mE}$. Aus (3.20) folgt

$$S = k_B \ln \Omega = k_B N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln E \right] + \text{Funktion von } N. \quad (3.21)$$

- Die N -Abhängigkeit wird durch die Forderung nach Homogenität [s. (2.47)] bis auf eine Konstante festgelegt:

$$S(E, V, N) = k_B N \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{E}{N} \right) + \text{const.} \right]. \quad (3.22)$$

3.3 Eigenschaften der Boltzmann'schen Entropie

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Eigenschaften der thermodynamischen Entropie aus der Boltzmann'schen Definition (3.2) *für allgemeine Systeme* begründet werden.

3.3.1 Additivität und Extremaleigenschaft

Wir betrachten zwei Systeme 1 und 2 mit jeweils Ω_1 und Ω_2 MiZ. Werden diese Systeme formal zu einem System zusammengefasst, ohne dass sie die Möglichkeit haben, Energie, Volumen oder Teilchen auszutauschen (also ohne *Kontakt*), so ist die Anzahl der MiZ des Gesamtsystems einfach

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2, \quad (3.23)$$

denn zu jedem MiZ von 1 können Ω_2 MiZ von 2 ausgewählt werden. Gemäss (3.2) addieren sich dann die Entropien, $S = S_1 + S_2$. *Die Entropien unabhängiger System sind additiv*, wie es sich für eine extensive thermodynamische Zustandsgrösse gehört. Dieser Umstand ist der Grund für die Verwendung des Logarithmus in der Definition (3.2).

Wird nun der thermische Kontakt (Energieaustausch bei konstanter Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$) zwischen den beiden Systemen zugelassen, so ist die thermodynamische Entropie im neuen GWZ

$$S(E) = \max_{E_1} [S_1(E_1) + S_2(E - E_1)] \quad (3.24)$$

(vgl. Abschnitt 2.6). Zur Bestimmung der Anzahl der MiZ des Gesamtsystems müssen wir in diesem Fall über alle möglichen Werte von E_1 integrieren,

$$\Omega(E) = \int_0^E dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1), \quad (3.25)$$

denn auf dem Niveau der mikroskopischen Freiheitsgrade sind beliebige Verteilungen der Energie auf die beiden Systeme möglich.

Es ist nun zunächst nicht offensichtlich, dass (3.25) mit (3.24) über die Beziehung $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$ verträglich ist: In (3.24) wird nur ein einziger MaZ berücksichtigt, nämlich derjenige, der die Summe der beiden Entropien maximiert, während unter dem Integral (3.25) MaZ mit beliebigen Werten von E_1 auftreten. Wir müssen also zeigen, dass das Integral (3.25) durch einen einzigen MaZ (den GWZ) praktisch vollständig ausgeschöpft wird. Dazu benutzen wir die Beziehung $\Omega_{1,2} = \exp(S_{1,2}/k_B)$ und schreiben (3.25) in der Form

$$\Omega(E) = \int_0^E dE_1 \exp \left[\frac{1}{k_B} (S_1(E_1) + S_2(E - E_1)) \right] = \int_0^E dE_1 \exp \left[\frac{1}{k_B} S(E_1) \right]. \quad (3.26)$$

Der Exponent des Integranden ist maximal, wenn

$$\frac{d}{dE_1} S(E_1) = \frac{d}{dE_1} [S_1(E_1) + S_2(E - E_1)] = 0, \quad (3.27)$$

also $\partial S_1 / \partial E_1 = \partial S_2 / \partial E_2$ und damit $T_1 = T_2$ (s. Abschnitt 2.6). In diesem GWZ nimmt E_1 einen Wert E_1^{GW} an. Wir nehmen nun eine Taylor-Entwicklung von $S(E_1)$ um E_1^{GW} vor,

wobei der lineare Term wegen (3.27) verschwindet,

$$S(E_1) \approx S(E_1^{\text{GW}}) + \frac{1}{2} \frac{d^2 S}{dE_1^2} (E_1 - E_1^{\text{GW}})^2. \quad (3.28)$$

Die zweite Ableitung $d^2 S/dE_1^2$ wurde schon in Abschnitt 2.6 ausgewertet, sie ist invers proportional zu den Wärmekapazitäten der Systeme und damit von der Grössenordnung $1/N$, wobei N die Gesamtteilchenzahl bezeichnet. Einsetzen in (3.26) ergibt

$$\Omega(E) = e^{S(E_1^{\text{GW}})/k_B} \int_0^E dE_1 \exp \left[\frac{1}{2k_B} \frac{d^2 S}{dE_1^2} (E_1 - E_1^{\text{GW}})^2 \right]. \quad (3.29)$$

Der Integrand ist eine Gauss-Funktion der Breite $\sim \sqrt{N}$, während der Integrationsbereich von 0 bis E geht, mit $E \sim N$. Für grosse N ist der Integrand somit nur auf einem kleinen Teil des Integrationsbereichs von Null verschieden. Bei Verschiebung der Integrationsvariablen von E_1 zu $E'_1 = E_1 - E_1^{\text{GW}}$ kann der Integrationsbereich somit auf $(-\infty, \infty)$ ausgedehnt werden, und wir können das Integral explizit auswerten. Das Ergebnis ist von der Grössenordnung $\sqrt{N}$:

$$\Omega(E) = e^{S(E_1^{\text{GW}})/k_B} \int_{-\infty}^{\infty} dE'_1 \exp \left[\frac{1}{2k_B} \frac{d^2 S}{dE_1^2} (E'_1)^2 \right] = e^{S(E_1^{\text{GW}})/k_B} \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E_1^2}} \sim \sqrt{N} e^{S(E_1^{\text{GW}})/k_B}. \quad (3.30)$$

Das Integral (3.25) ist somit “nur” um einen Faktor $\sim \sqrt{N}$ grösser als der Integrand ausgewertet an seinem Maximum $E_1 = E_1^{\text{GW}}$. Logarithmieren beider Seiten ergibt

$$k_B \ln \Omega(E) = S(E_1^{\text{GW}}) + \frac{1}{2} \ln N + \text{const.} \quad (3.31)$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist gerade die Entropie (3.24) des GWZ, und ist von der Grössenordnung N . Der zweite Term $(1/2) \ln N$ ist im Vergleich dazu für grosse N völlig vernachlässigbar. Damit ist die Äquivalenz von (3.24) und (3.25) nachgewiesen.

3.3.2 Irreversibilität

Eines der zentralen Probleme der statistischen Physik ist die Begründung von irreversiblen Verhalten makroskopischer Systeme aus mikroskopischen Gesetzen, die (wie die Gesetze der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik) *zeitumkehrinvariant* sind, unter denen also alle Vorgänge gleichermassen vorwärts wie rückwärts in der Zeit ablaufen können. Obwohl die Lösung dieses Problems auf der Grundlage der Boltzmann’schen Entropiedefinition naheliegend und plausibel ist²⁰, wird der Ursprung des (thermodynamischen) “Zeitpfeils” bis heute kontrovers diskutiert.

In der Thermodynamik gehen irreversible Vorgänge mit einer Erhöhung der Entropie einher, und die Irreversibilität wird mit dem zweiten Hauptsatz begründet, der besagt, dass die Entropie (in einem abgeschlossenen System) nicht abnehmen kann. Um zu verstehen, warum das so ist, ist es nützlich, typische Zahlenwerte zu betrachten. Bei einer

²⁰S. z.B. J.L. Lebowitz: *Boltzmann’s entropy and time’s arrow*. Physics Today, September 1993, S. 32.

Erhöhung der Entropie um ΔS erhöht sich die Zahl der dem System zur Verfügung stehenden MiZ um den Faktor $e^{\Delta S/k_B}$. Betrachten wir als Beispiel zwei Wassertropfen von je einem Gramm Gewicht, die sich zunächst bei Temperaturen T_1 und T_2 befinden. Werden die beiden Tropfen in thermischen Kontakt gebracht, so stellt sich die gemeinsame Temperatur $T = (T_1 + T_2)/2$ ein und die Entropie des Gesamtsystems erhöht sich um²¹

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right). \quad (3.32)$$

Für $T_1 = 299.9$ K und $T_2 = 300.1$ K ergibt dies eine Entropieerhöhung um $\Delta S = 4.2 \times 10^{-7}$ J/K, und die Zahl der MiZ erhöht sich um den Faktor

$$e^{\Delta S/k_B} = e^{3 \times 10^{16}} = 10^{1.3 \times 10^{16}}. \quad (3.33)$$

Das ist eine unvorstellbar grosse Zahl. Selbst moderate Entropieerhöhungen entsprechen bei makroskopischen Systemen einer *enormen* Zunahme der Anzahl der verfügbaren MiZ. Daraus folgt unmittelbar die Irreversibilität solcher Vorgänge: Die MiZ des Anfangszustands machen einen verschwindend kleinen Bruchteil der im neuen GWZ verfügbaren MiZ aus, sodass das System praktisch keine Chance hat, jemals in den Anfangszustand zurückzukehren. In einem Bild von Baierlein²² ist der Anfangszustand eine Oase in der weiten Wüste der MiZ des Endzustands, in die das System wie ein orientierungsloser Wanderer niemals²³ zurückfindet.

Dieses Argument ist weitgehend unabhängig von der tatsächlichen Dynamik des Systems. Es zeigt aber auch, dass die Zunahme der Entropie (und damit der 2. Hauptsatz) eine *statistischer Effekt* ist: Eine Rückkehr in den Anfangszustand ist nicht unmöglich, aber sie ist *extrem* unwahrscheinlich. Die Umkehrung irreversibler Vorgänge wird umso wahrscheinlicher, je kleiner das System ist. Bei Systemen, die nur noch aus wenigen Molekülen bestehen, wie sie z.B. in der Zellbiologie und in der Nanotechnologie vorkommen, sind Abweichungen vom 2. Hauptsatz durchaus beobachtbar.

3.3.3 Dritter Hauptsatz und die Restentropie von Eis

Die Formulierung (2.22) des dritten Hauptsatzes besagt in der Boltzmann'schen Interpretation, dass das System bei der tiefsten erreichbaren Energie E_0 , der *Grundzustandsenergie*, einen eindeutigen (Grund-)Zustand besitzt: $\Omega(E_0) = 1$. Dies ist für viele Systeme der Fall, es gibt aber durchaus Ausnahmen. In solchen Fällen gibt das Verhalten der Entropie bei tiefen Temperaturen Einblick in die Freiheitsgrade des Systems, die auch für $T \rightarrow 0$ nicht vollständig einfrieren.

Als Beispiel betrachten wir hier das Problem der Restentropie von Eis²⁴. Man beobachtet, dass die Entropie von Eis bei tiefen Temperaturen einem positiven Wert

$$\frac{S}{Nk_B} \rightarrow 0.41, \quad T \rightarrow 0 \quad (3.34)$$

²¹S. Aufgabe 18.

²²R. Baierlein, *Thermal Physics* (Cambridge University Press, 1999), S. 28.

²³Genauer: Die Rückkehrzeit ist so enorm gross, dass sie für alle praktischen Zwecke als unendlich angenommen werden kann.

²⁴L.K. Runnels, *Ice*. Scientific American, Dezember 1966, S. 118.

zustrebt; hier bezeichnet N die Zahl der H_2O -Moleküle. Die Anzahl der MiZ verhält sich also wie $\Omega = \Omega_0^N$, wobei $\Omega_0 \approx e^{0.41} \approx 1.51$ die Zahl der MiZ pro Molekül darstellt.

Eine mögliche Interpretation dieses Verhaltens ergibt sich aus der Kristallstruktur von Eis. Im Eiskristall hat jedes O-Atom vier Nachbarn, und die H-Atome sitzen auf den Verbindungen zwischen je zwei O-Atomen. Wegen der bevorzugten Länge der O-H-Bindung gibt es für jedes H-Atom zwei energetisch praktisch gleichwertige Positionen, in denen der Abstand zum näheren O-Atom $0.95 \text{ \AA}$ und zum weiter entfernten O-Atom $1.81 \text{ \AA}$ beträgt.

Wären die beiden Positionen wirklich vollständig gleichwertig, würden sich für die beiden einem O-Atom zugeordneten H-Atome insgesamt $\Omega_0 = 2 \times 2 = 4$ mögliche MiZ ergeben, was viel grösser ist, als der experimentell ermittelte Wert. Eine Einschränkung an die möglichen Platzierungen der H-Atome ergibt die von Bernal und Fowler 1933 vorgeschlagene *Eisregel*. Sie besagt, dass von den 4 ein O-Atom umgebenden H-Atome jeweils zwei auf der näheren und zwei auf der weiter entfernten Position platziert werden müssen. Auf diese Weise erhält jedes O-Atom eine Umgebung, die der Umgebung im H_2O -Molekül so weit wie möglich entspricht. Von den 16 Möglichkeiten, 4 H-Atome um ein O-Atom zu platzieren, bleiben deshalb nur 6 übrig, und die Zahl der MiZ reduziert sich auf

$$\Omega_0 = \frac{6}{16} \times 4 = \frac{3}{2}, \quad (3.35)$$

in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

Dieses Argument, das auf Linus Pauling zurückgeht, ist nicht exakt, denn es vernachlässigt, dass die Platzierung der H-Atome um ein O-Atom einen Einfluss auf die möglichen Platzierungen um die benachbarten O-Atome hat. Eine vollständige Lösung dieses Problems ist bis heute nicht gelungen; der exakte Wert von Ω_0 muss aber innerhalb der Schranken $1.5065 \leq \Omega_0 \leq 1.5068$ liegen. Ordnet man die O-Atome statt auf dem dreidimensionalen Wurtzit-Gitter in einem zweidimensionalen Quadratgitter an, so gilt²⁵ $\Omega_0 = (4/3)^{3/2} \approx 1.5396 \dots$

4 Kanonische und grosskanonische Verteilungen

In seiner bisher dargestellten Form ist der Formalismus der statistischen Physik anwendbar auf *abgeschlossene* Systeme, deren Energie zeitlich konstant ist. Tatsächlich hat man es aber oft mit Systemen zu tun, die durch den Kontakt mit einem Wärmereservoir bei konstanter Temperatur gehalten werden. Die Energie eines solchen Systems ist nicht konstant, sondern weist Schwankungen auf, die im ersten Abschnitt dieses Kapitels untersucht werden sollen. In den nachfolgenden Abschnitten wird dann der *kanonische* Formalismus zur statistischen Behandlung von Systemen bei konstanter Temperatur entwickelt. Der letzte Abschnitt verallgemeinert die Theorie auf Systeme, die auch Teilchen mit ihrer Umgebung austauschen.

²⁵E.H. Lieb: *Residual entropy of square ice*. Physical Review **162**, 162 (1967).

4.1 Energieschwankungen

Wir betrachten zwei Systeme 1 und 2, die sich in thermischem Kontakt befinden. Die Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$ ist konstant, die Energie E_1 von System 1 ist aber wegen des Energieaustauschs mit System 2 Schwankungen unterworfen; sie wird zu einer zufälligen Grösse, die durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(E_1)$ zu charakterisieren ist. Zur Bestimmung von $P(E_1)$ gehen wir aus vom **Grundpostulat der statistischen Physik**:

Ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht hält sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem seiner zugänglichen Mikrozustände auf.

Da das Gesamtsystem abgeschlossen ist, ergibt sich $P(E_1)$ einfach durch Abzählen des Bruchteils derjenigen MiZ, in denen System 1 die Energie E_1 hat:

$$P(E_1) = \frac{\text{Anzahl der MiZ des Gesamtsystems mit Energie } E_1 \text{ in System 1}}{\text{Anzahl aller MiZ des Gesamtsystems}} =$$

$$= \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)}{\int_0^E dE'_1 \Omega_1(E'_1)\Omega_2(E - E'_1)}.$$

In Abschnitt 3.3.1 wurde gezeigt, dass $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$ eine Gauss-Funktion mit Maximum E_1^{GW} ist. Damit folgt

$$P(E_1) \sim \exp \left[\frac{1}{2k_B} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E_1^2} \right)_{E_1=E_1^{\text{GW}}} (E_1 - E_1^{\text{GW}})^2 \right] \quad (4.1)$$

und die zweite Ableitung der Entropie nach der Energie ergibt sich gemäss Gl.(2.40, 2.41, 2.42) zu

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E_1^2} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{1}{C_V^{(1)}} + \frac{1}{C_V^{(2)}} \right), \quad (4.2)$$

wobei $C_V^{(1)}$ und $C_V^{(2)}$ die Wärmekapazitäten der beiden Systeme sind. Wenn das System 2 sehr viel grösser ist als System 1, sodass $C_V^{(2)} \gg C_V^{(1)}$ und System 2 als Wärmereservoir für System 1 wirkt, so gilt $\partial^2 S / \partial E_1^2 \approx -1/(T^2 C_V^{(1)})$, und die richtig normierte Verteilung von E_1 ergibt sich aus (4.1) zu

$$P(E_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V^{(1)}}} \exp \left[-\frac{(E_1 - E_1^{\text{GW}})^2}{2k_B T^2 C_V^{(1)}} \right]. \quad (4.3)$$

Die Verteilung hängt nur von den Eigenschaften des Systems 1 und von der Temperatur T ab, und ist ansonsten unabhängig von den Eigenschaften des Systems 2 (des Reservoirs). Insbesondere ist die Varianz der Energie gegeben durch

$$\langle (E_1 - E_1^{\text{GW}})^2 \rangle = k_B T^2 C_V^{(1)}. \quad (4.4)$$

In dieser Beziehung steht links ein Mass für die Schwankung einer extensiven Grösse (der Energie), und die rechte Seite ist proportional zur zugehörigen thermodynamischen

Responsegrösse C_V . Es ist sehr interessant und wichtig, dass Schwankungsgrössen, die eigentlich nur einer statistischen Theorie zugänglich sind, durch thermodynamische Grössen ausgedrückt werden können. Wie wir in Abschnitt 4.7 sehen werden, verknüpft eine ähnliche Beziehung die Schwankungen der Teilchenzahl mit der isothermen Kompressibilität. Da die Varianz einer zufälligen Grösse stets positiv ist, impliziert eine solche Beziehung insbesondere die Positivität der entsprechenden Responsegrösse [im Fall von (4.4) die der Wärmekapazität], wie sie die Stabilitätsbedingungen aus Abschnitt 2.6 verlangen.

Wie gross sind die Schwankungen der Energie? Da sowohl E_1^{GW} als auch $C_V^{(1)}$ proportional zur Teilchenzahl N_1 des Systems 1 sind, ergibt sich für die relative Schwankung (ausgedrückt durch das Verhältnis der Standardabweichung von E_1 zum Mittelwert)

$$\frac{\sqrt{\langle (E_1 - E_1^{\text{GW}})^2 \rangle}}{E_1^{\text{GW}}} \sim \frac{1}{\sqrt{N_1}}. \quad (4.5)$$

Speziell für das ideale Gas gilt $E_1^{\text{GW}} = \frac{3}{2}Nk_B T$ und $C_V^{(1)} = \frac{3}{2}N_1 k_B$, sodass die rechte Seite von (4.5) gleich $\sqrt{2/3N_1}$ ist. Für ein makroskopisches System mit $N_1 \sim 10^{24}$ Teilchen sind die relativen Schwankungen von der Grössenordnung 10^{-12} , und damit meist völlig vernachlässigbar. Aus diesem Grund können wir in der thermodynamischen Beschreibung einem makroskopischen System scharfe Werte der Energie und anderer extensiver Grössen zuordnen, obwohl das System im Austausch mit Reservoiren steht.

4.2 Die kanonische Verteilung

Wir betrachten wieder ein System (“System 1”) in Kontakt mit einem Wärmereservoir (“System 2”), stellen aber eine etwas andere Frage als im vorigen Abschnitt. Während wir dort die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(E_1)$ der Energie E_1 des Systems untersucht haben, fragen wir jetzt:

Mit welcher Wahrscheinlichkeit $P^{(n)}$ befindet sich das System in einem bestimmten MiZ n mit Energie $E_1^{(n)}$?

Da der Zustand des Systems festgelegt ist, ist die Anzahl der MiZ des Gesamtsystems, die mit der Bedingung “*Das System befindet sich im MiZ n* ” verträglich sind, einfach gleich der Anzahl $\Omega_2(E - E_1^{(n)}, N_2)$ der MiZ des Reservoirs. Unter Verwendung des Grundpostulats aus Abschnitt 4.1 können wir also schreiben

$$P^{(n)} = \frac{\Omega_2(E - E_1^{(n)}, N_2)}{\Omega(E, N_1 + N_2)}. \quad (4.6)$$

Hier wurde die Abhängigkeit von Ω und Ω_2 von der Teilchenzahl mit angeschrieben, um zu betonen, dass Ω die Anzahl der MiZ des Gesamtsystems, und Ω_2 diejenige des Reservoirs angibt. Der Nenner in (4.6) ist unabhängig von $E_1^{(n)}$. Gemäss der Definition der Boltzmann’schen Entropie lässt sich der Zähler schreiben als

$$\Omega_2(E - E_1^{(n)}, N_2) = \exp[S_2(E - E_1^{(n)}, N_2)/k_B], \quad (4.7)$$

und da das System sehr viel kleiner ist als das Reservoir, und somit $E_1^{(n)} \ll E$, kann die Entropie um $E_1^{(n)} = 0$ entwickelt werden:

$$S_2(E - E_1^{(n)}) \approx S_2(E) - E_1^{(n)} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = S_2(E) - \frac{E_1^{(n)}}{T}, \quad (4.8)$$

denn $(\partial S_2 / \partial E_2)^{-1}$ ist die Temperatur des Reservoirs, die wir einfach mit T bezeichnen. Höhere Terme in der Taylor-Entwicklung können wegen $N_1 \ll N_2$ vernachlässigt werden. Damit folgt

$$P^{(n)} = \frac{1}{Z} e^{-E_1^{(n)} / k_B T}, \quad (4.9)$$

wobei der Faktor

$$Z = \sum_n e^{-E_1^{(n)} / k_B T} \quad (4.10)$$

dafür sorgt, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P^{(n)}$ normiert ist. Die Wahrscheinlichkeit $P^{(n)}$ hängt vom Zustand n nur über dessen Energie ab, und die Eigenschaften des Reservoirs gehen in (4.9) und (4.10) nur über die Temperatur T ein.

Nach J.W. Gibbs bezeichnet man $P^{(n)}$ als *kanonische Verteilung*, und Z als *kanonische Zustandssumme*. Wie Ω in Gl.(3.1) ist Z eine Summe über die MiZ des Systems, im Gegensatz zu Gl.(3.1) wird aber in (4.10) über *alle* MiZ summiert, und jeder MiZ wird gewichtet mit dem *Boltzmann-Faktor* $e^{-E_1^{(n)} / k_B T}$. Dieser Faktor ist ≈ 1 für MiZ mit Energien $E_1^{(n)} \ll k_B T$, und $\ll 1$ für MiZ mit Energien $E_1^{(n)} \gg k_B T$. Die Summe (4.10) ist also im wesentlichen beschränkt auf MiZ mit Energien, die kleiner sind als die *thermische Energie* $k_B T$, die bei der Temperatur T zur Anregung des Systems zur Verfügung steht.

Zur Entschlackung der Notation führen wir die Abkürzung

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad (4.11)$$

für das Inverse der thermischen Energie ein. Wir unterdrücken im folgenden auch den Index "1", um die Eigenschaften des Systems zu kennzeichnen, und bezeichnen die Energie des MiZ n des Systems einfach mit E_n . Damit ist der Boltzmann-Faktor $e^{-\beta E_n}$, die kanonische Zustandssumme

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad (4.12)$$

und die kanonische Verteilung

$$P_{\text{kan}}^{(n)}(E_n) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}. \quad (4.13)$$

Der Zusatz "kan" dient dazu, die kanonische Verteilung von anderen möglichen Wahrscheinlichkeitsverteilungen zu unterscheiden (s. Abschnitt 4.3).

Die Zustandssumme Z ist nicht einfach nur ein Normierungsfaktor, sondern hat auch eine zentrale thermodynamische Bedeutung. Darauf kommen wir in Abschnitt 4.4 zurück. Hier erläutern wir zunächst eine bequeme Methode, um Mittelwert und Varianz der kanonischen Verteilung zu berechnen. Der Mittelwert von $P_{\text{kan}}^{(n)}$ ist

$$\langle E_n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (4.14)$$

Wir erhalten also den Mittelwert einfach durch Ableitung von $\ln Z$ nach β . Die folgende Rechnung zeigt, dass die zweite Ableitung von $\ln Z$ nach β die Varianz der kanonischen Verteilung ergibt:

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} - \langle E_n \rangle^2 = \langle (E_n - \langle E_n \rangle)^2 \rangle. \quad (4.15)$$

Durch Kombination der Beziehungen (4.15) und (4.14) erhalten wir

$$\langle (E_n - \langle E_n \rangle)^2 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_n \rangle = -\frac{\partial E}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = k_B T^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 C_V, \quad (4.16)$$

also gerade die Beziehung (4.4). Hier ging ein, dass die mittlere Energie $\langle E_n \rangle$ (genau wie E_1^{GW} in Abschnitt 4.1) mit der thermodynamischen inneren Energie E zu identifizieren ist.

4.3 Die Entropie der kanonischen Verteilung

Um die Brücke von der kanonischen Verteilung zur Thermodynamik zu schlagen, müssen wir die Entropie S durch die $P^{(n)}$ ausdrücken. Dazu wenden wir die Boltzmann'sche Definition auf das abgeschlossene *Gesamtsystem* an, das aus System + Reservoir besteht. Seine Entropie ist $S_G = k_B \ln \Omega_G$, wobei Ω_G die Anzahl der MiZ des Gesamtsystems bezeichnet. Zur Bestimmung von Ω_G unterteilen wir das Gesamtsystem gedanklich in M identische Teilsysteme, wobei $M \gg 1$. Dann ist jedes Teilsystem viel kleiner als das Gesamtsystem, und für jedes Teilsystem wirken die übrigen $M - 1$ Teilsysteme als Wärmereservoir. Wir wissen, dass die Wahrscheinlichkeit, Teilsystem ν in einem MiZ n anzutreffen, durch die kanonische Verteilung $P^{(n)} = (1/Z) e^{-\beta E_n}$ gegeben ist, unabhängig von ν . Für grosse M werden wir also typischerweise $m^{(n)}$ Teilsysteme im MiZ n finden, wobei gemäss dem Gesetz der grossen Zahl

$$m^{(n)} \approx M P^{(n)} \quad (4.17)$$

gilt.

Wir suchen die Anzahl Ω_G der MiZ der Gesamtsystems, die verträglich sind mit der Bedingung, dass sich jeweils $m^{(n)}$ der Teilsysteme im MiZ n befinden. Einfache kombinatorische Überlegungen zeigen, dass diese Zahl durch einen *Multinomialkoeffizienten* gegeben ist,

$$\Omega_G(M, m^{(1)}, m^{(2)}, m^{(3)}, \dots) = \frac{M!}{\prod_n m^{(n)}!}. \quad (4.18)$$

Für grosse M benutzen wir zur Auswertung der Fakultäten die Stirling-Formel (3.14), und erhalten

$$\ln \Omega_G \approx M \ln M - M - \sum_n [m^{(n)} \ln(m^{(n)}) - m^{(n)}] = M \ln M - \sum_n m^{(n)} \ln(m^{(n)}), \quad (4.19)$$

da ja $\sum_n m^{(n)} = M$. Einsetzen von (4.17) liefert

$$\ln \Omega_G \approx M \ln M - M \sum_n P^{(n)} \ln(P^{(n)} M) = -M \sum_n P^{(n)} \ln(P^{(n)}), \quad (4.20)$$

und die Entropie des Gesamtsystems ist

$$S_G = k_B \ln \Omega G = -M k_B \sum_n P^{(n)} \ln(P^{(n)}). \quad (4.21)$$

Da alle Teilsysteme identisch sind, ist das gerade $M \times$ die Entropie eines Teilsystems, die sich damit zu

$$S = -k_B \sum_n P^{(n)} \ln(P^{(n)}) \quad (4.22)$$

ergibt. Dieser Ausdruck ist offensichtlich unabhängig von der Form der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P^{(n)}$. Er wurde 1948 von C. Shannon aus informationstheoretischen Überlegungen abgeleitet. In der Informationstheorie ist die Entropie einer Wahrscheinlichkeitsverteilung ein Mass für die mit der Verteilung verbundenen Unkenntnis oder *Ignoranz*.

Wir können die Boltzmann'sche Entropiedefinition als Spezialfall des allgemeinen Ausdrucks (4.22) auffassen. Das Grundpostulat aus Abschnitt 4.1 besagt ja, dass die Wahrscheinlichkeit, ein abgeschlossenes System in einem bestimmten MiZ n anzutreffen, unabhängig von diesem MiZ ist. Deshalb gilt für abgeschlossene Systeme

$$P^{(n)} = P_{\text{mikro}}^{(n)} = \frac{1}{\Omega}, \quad (4.23)$$

da es ja insgesamt Ω MiZ gibt. Dies ist die Definition der *mikrokanonischen Verteilung*. Einsetzen von (4.23) in (4.22) ergibt in der Tat

$$S = -k_B \sum_n \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = k_B \ln \Omega, \quad (4.24)$$

denn die Summe über n hat genau Ω identische Terme.

4.4 Freie Energie und thermodynamische Potentiale

Wir setzen jetzt in (4.22) die kanonische Verteilung (4.13) ein, und erhalten

$$S = -k_B \sum_n P_{\text{kan}}^{(n)} (-\beta E_n - \ln Z) = \frac{E}{T} + k_B \ln Z, \quad (4.25)$$

wobei wieder der Mittelwert $\langle E_n \rangle$ mit der thermodynamischen inneren Energie E identifiziert wurde. Diese Gleichung kann in die Form

$$-k_B T \ln Z = E - TS \equiv F(T, V, N) \quad (4.26)$$

gebracht werden, und definiert dann die **(Helmholtz'sche) freie Energie** $F(T, V, N)$. Die freie Energie bildet die Grundlage der Thermodynamik von Systemen, die durch Kontakt mit einem Reservoir bei konstanter Temperatur gehalten werden. Die Gleichgewichtszustände solcher Systeme *minimieren* die freie Energie.

Die freie Energie ist eine Funktion der extensiven Variablen V und N , und der intensiven Variablen T . Das Differential von F ergibt sich aus (4.26) und aus der Gibbs'schen Fundamentalform (2.34) zu

$$dF = dE - T dS - S dT = -P dV - S dT + \mu dN. \quad (4.27)$$

Die partiellen Ableitungen von F sind somit

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (4.28)$$

Mathematisch gesehen ist $F(T, V, N)$ die *Legendre-Transformierte* der inneren Energie $E(S, V, N)$, aufgefasst als Funktion der extensiven Zustandsgrößen S , V und N (s. Abschnitt 2.5), bezüglich der Entropie S . Eine Legendre-Transformation ersetzt ganz allgemein eine unabhängige Variable einer Funktion (in diesem Fall die Entropie S) durch die Ableitung der Funktion nach dieser Variablen (in diesem Fall die Temperatur $T = \partial E / \partial S$), und zwar so, dass dabei keine Information verloren geht, die Transformation also auch wieder umgekehrt werden kann²⁶. Da die Ableitungen der Energie nach den extensiven Zustandsgrößen S , V und N die intensiven Zustandsgrößen T , $-P$ und μ sind (s. Abschnitt 2.5), ersetzt eine solche Transformation stets eine extensive Zustandsgröße durch die zugehörige intensive Kontrollgröße (vgl. Abschnitt 2.1).

Die Legendre-Transformationen von $E(S, V, N)$ erzeugen verschiedene **thermodynamische Potentiale**. Die wichtigsten Beispiele sind

- **Die freie Energie** $F(T, V, N) = E - TS$, in der die Entropie S durch die Temperatur $T = \partial E / \partial S$ ersetzt wird; sie dient zur thermodynamischen Beschreibung von Systemen bei fester Temperatur und festem Volumen.
- **Die Enthalpie** $H(S, P, N) = E + PV$, in der das Volumen V durch den Druck $P = -\partial E / \partial V$ ersetzt wird; sie dient zur Beschreibung von abgeschlossenen Systemen bei festem Druck.
- **Die freie Enthalpie** $G(T, P, N) = E - TS + PV$, in der S und V durch T und P ersetzt werden; sie dient zur Beschreibung von Systemen bei fester Temperatur und festem Druck.

4.5 Kanonische Behandlung des klassischen idealen Gases

Wir wollen nun den kanonischen Formalismus auf das Standardbeispiel des klassischen idealen Gases anwenden. Wie in Abschnitt 3.2 benutzen wir quantenmechanische Begriffe nur, um die Zustände des Systems bequem abzählen zu können, vernachlässigen aber die mit der Symmetrie der Wellenfunktion verbundenen statistischen Effekte. Diese Näherung, die bei hohen Temperaturen gültig ist, wird auch *semiklassisch* genannt; wir kommen darauf in Abschnitt 4.6 zurück.

Wir betrachten zunächst den allgemeinen Fall von N unabhängigen, identischen Teilchen, denen Einteilchen-Quantenzustände mit Energien ϵ_k zur Verfügung stehen; der Index $k = 1, 2, 3, \dots$ bezeichnet die Zustände, der Index $\nu = 1, 2, \dots, N$ die Teilchen. Für *unterscheidbare* Teilchen ist der MiZ des Systems spezifiziert, wenn für jedes Teilchen ν der Einteilchen-Zustand k_ν angegeben wird, in dem es sich befindet. Der MiZ des Systems

²⁶In der klassischen Mechanik führt eine Legendre-Transformation von der Lagrange-Funktion $\mathcal{L}(q, \dot{q})$ zur Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(q, p) = p\dot{q} - L$. Dabei wird die (verallgemeinerte) Geschwindigkeit $\dot{q}$ durch den Impuls $p = \partial \mathcal{L} / \partial \dot{q}$ ersetzt.

kann somit durch ein N -Tupel $n = \{k_1, k_2, \dots, k_N\}$ beschrieben werden, und die Energie eines solchen MiZ's ist

$$E_n = \sum_{\nu=1}^N \epsilon_{k_\nu}. \quad (4.29)$$

Die kanonische Zustandssumme des Systems lässt sich dann wie folgt auswerten:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{k_1} \sum_{k_2} \dots \sum_{k_N} \exp[-\beta(\epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \dots + \epsilon_{k_N})] = \left(\sum_k e^{-\beta \epsilon_k} \right)^N = Z_1^N, \quad (4.30)$$

wobei

$$Z_1 = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k} \quad (4.31)$$

die *Einteilchen-Zustandssumme* bezeichnet. Wie in (3.13) wird die Ununterscheidbarkeit der Teilchen (zumindest näherungsweise²⁷) berücksichtigt, indem die Zustandssumme für unterscheidbare Teilchen durch $N!$ dividiert wird. Damit erhalten wir das zentrale Ergebnis

$$Z \approx \frac{Z_1^N}{N!} \quad (4.32)$$

für unabhängige Teilchen. Im Gegensatz zu der relativ aufwändigen Rechnung in Abschnitt 3.2 genügt es im kanonischen Fall, die Einteilchen-Zustandssumme Z_1 zu berechnen.

Wie in Abschnitt 3.2 betrachten wir quantenmechanische Teilchen der Masse m , die in einem Kubus der Kantenlänge L eingesperrt sind. Die Einteilchen-Energien sind $\epsilon_{\vec{k}} = (\hbar^2/2m)|\vec{k}|^2$, wobei die erlaubten Wellenvektoren von der Form $\vec{k} = (\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$ mit positiven, ganzzahligen Komponenten $n_{x,y,z}$ sind. Damit ist die Einteilchen-Zustandssumme

$$Z_1 = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right] = \left(\sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \right] \right)^3. \quad (4.33)$$

Im klassischen Grenzfall, also bei hinreichend hohen Temperaturen und/oder grossen L , kann die unendliche Reihe durch ein Integral ersetzt werden, das sich leicht auswerten lässt:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \right] \approx \int_0^{\infty} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \right] dn = \frac{L}{\lambda_{\text{th}}}. \quad (4.34)$$

Hier bezeichnet

$$\lambda_{\text{th}} = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\text{B}}T} \right)^{1/2} \quad (4.35)$$

die *thermische de Broglie-Wellenlänge*. Die kinetische Energie eines Teilchens mit Impuls $p = h/\lambda_{\text{th}}$ ist $p^2/2m = \hbar^2/(2m\lambda_{\text{th}}^2) = \pi k_{\text{B}}T$, also von der Grössenordnung der thermischen

²⁷Eine ausführliche Diskussion der Näherung (4.32) findet sich bei R. Baierlein, *Thermal Physics* (Cambridge University Press, 1999), S. 103, sowie in *American Journal of Physics* **65**, 314 (1997).

Energie $k_B T$. Aus (4.33) und (4.34) folgt $Z_1 = V/\lambda_{\text{th}}^3$, und die freie Energie des idealen Gases ergibt sich unter Verwendung von (4.32) und (3.14) zu

$$F \approx -k_B T \ln \left(\frac{Z_1^N}{N!} \right) \approx -k_B T \left[N \ln \left(\frac{V}{\lambda_{\text{th}}^3} \right) - N \ln N + N \right] = -k_B T N \left[\ln \left(\frac{V}{N \lambda_{\text{th}}^3} \right) + 1 \right]. \quad (4.36)$$

Ableitung dieses Ausdrucks nach T ergibt gemäss (4.28)

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B N \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (4.37)$$

Dies ist die *Sackur-Tetrode-Gleichung* für die Entropie eines idealen Gases, die zuerst 1911 hergeleitet wurde.

Ersetzt man in (4.37) die Temperatur T mittels der kalorischen Zustandsgleichung $E = (3/2)Nk_B T$ durch die Energie E , so erhält man den Ausdruck (3.17) für die Entropie eines idealen Gases bei konstanter Energie. Die beiden Herangehensweisen – die *mikrokanonische* Methode von Abschnitt 3.2 und die hier durchgeführte *kanonische* Rechnung – führen also auf das gleiche Ergebnis für die thermodynamische Entropie. Dies gilt entsprechend auch für alle anderen thermodynamischen Grössen, und ist letztlich auf die in Abschnitt 4.1 diskutierte Vernachlässigbarkeit der Schwankungen in makroskopischen Systemen zurückzuführen.

4.6 Der klassische Gleichverteilungssatz

Der Ausdruck (4.33) für die Einteilchen-Zustandssumme lässt sich wie folgt als Integral über klassische Freiheitsgrade schreiben: Wir ersetzen zunächst in (4.33) die Summen durch Integrale,

$$Z_1 = \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right], \quad (4.38)$$

substituieren $n_{x,y,z}$ durch die Impulskomponenten $p_{x,y,z} = \hbar k_{x,y,z} = (\hbar \pi / L) n_{x,y,z}$, deren Integrationsbereich dann auf $(-\infty, \infty)$ erweitert werden kann,

$$Z_1 = \left(\frac{L}{2\pi \hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z \exp \left[-\beta \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right], \quad (4.39)$$

und schreiben schliesslich den Faktor L^3 als Integral über die Ortskoordinaten x, y, z des Teilchens,

$$Z_1 = \left(\frac{1}{2\pi \hbar} \right)^3 \int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \int_{-\infty}^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z \exp \left[-\beta \frac{1}{2m} |\vec{p}|^2 \right]. \quad (4.40)$$

Damit wird Z_1 zu einem Integral des Boltzmann-Faktors $\exp[-\beta E_{\text{kin}}]$ über die klassischen Orte und Impulse (den klassischen *Phasenraum*), multipliziert mit dem Faktor $(2\pi \hbar)^{-3}$. Dieser Faktor dient einerseits dazu, die Zustandssumme dimensionslos zu machen, andererseits definiert er auch eine kleinste Zellengrösse im klassischen Phasenraum: Wegen

der Unschärferelation gibt es ungefähr einen Zustand pro Phasenraumzelle der Grösse $\Delta x \Delta p_x \approx h$.

Der Ausdruck (4.40) lässt sich leicht verallgemeinern auf ein beliebiges klassisches N -Teilchen-System, dessen mechanische Eigenschaften durch eine Energiefunktion

$$\mathcal{E}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (4.41)$$

der klassischen Orts- und Impulskoordinaten charakterisiert werden. Für ein solches System ist die *semiklassische* kanonische Zustandssumme definiert durch

$$Z_{\text{sk}} = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^3 \int d^{3N} \vec{r} \int d^{3N} \vec{p} e^{-\beta \mathcal{E}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)}. \quad (4.42)$$

Die Bezeichnung “semiklassisch” bezieht sich auf die Tatsache, dass (4.42) neben den klassischen Freiheitsgraden auch ein quantenmechanisches Element, nämlich den Faktor $(2\pi\hbar)^{-3}$ enthält. Für ununterscheidbare Teilchen wäre ausserdem ein Faktor $1/N!$ hinzuzufügen. Da es uns für die folgenden Überlegungen nur auf die Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme ankommt, werden wir unterscheidbare Teilchen annehmen²⁸ und auf diesen Faktor verzichten (dies wird auch durch den Index i bei den Teilchenmassen in (4.41) angedeutet; Teilchen mit unterschiedlichen Massen sind natürlich unterscheidbar).

Als Modellsystem betrachten wir die Energiefunktion

$$\mathcal{E}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 |\vec{r}_i - \vec{r}_i^{(0)}|^2 \quad (4.43)$$

mit $0 \leq M \leq N$. Sie beschreibt N Teilchen, von denen M harmonisch an ihre Ruhelagen $\vec{r}_i^{(0)}$ gebunden sind; die restlichen $N - M$ Teilchen sind frei, und in einem Kubus der Kantenlänge L eingesperrt. Dieses (zugegebenermassen etwas künstliche) Modell interpoliert zwischen den Grenzfällen $M=0$ eines freien, idealen Gases, und $M=N$ eines harmonischen Kristalls. Wir lassen zu, dass die Teilchen unterschiedliche Massen und auch unterschiedliche Schwingungsfrequenzen haben. Die Auswertung der Zustandssumme verläuft wie folgt:

$$\begin{aligned} Z_{\text{sk}} &= \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^3 \left(\prod_{i=1}^M \int d^3 \vec{r}_i e^{-\beta m_i \omega_i^2 |\vec{r}_i - \vec{r}_i^{(0)}|^2 / 2} \right) \left(\prod_{i=M+1}^N \int_0^L dx_i \int_0^L dy_i \int_0^L dz_i \right) \times \\ &\times \left(\prod_{i=1}^N \int d^3 \vec{p}_i e^{-\beta |\vec{p}_i|^2 / (2m_i)} \right) \equiv (2\pi\hbar)^{-3} I_1 \times I_2 \times I_3. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Wir betrachten hier, wie schon bemerkt, nur die Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme. Der Faktor I_2 ist offensichtlich $I_2 = L^{3(N-M)}$ und unabhängig von T . Die Faktoren

²⁸Ob auch bei unterscheidbaren klassischen Teilchen ein Faktor $1/N!$ vor die semiklassische Zustandssumme zu schreiben ist, wird bis heute in der Literatur kontrovers diskutiert; s. R.H. Swendsen, *Statistical Mechanics of Classical Systems with Distinguishable Particles*, Journal of Statistical Physics **107**, 1143 (2002); J.F. Nagle, *Regarding the Entropy of Distinguishable Particles*, Journal of Statistical Physics **117**, 1047 (2004).

I_1 und I_3 sind Produkte von eindimensionalen Gauss'schen Integralen, von denen jedes von der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-C\beta x^2} \sim \beta^{-1/2} \quad (4.45)$$

und somit proportional zu $T^{1/2}$ ist. Damit folgt $I_1 \sim T^{3M/2}$, $I_3 \sim T^{3N/2}$ und insgesamt

$$Z_{\text{sk}} \sim T^{(3N+3M)/2} = T^{\nu/2}, \quad (4.46)$$

wobei $\nu = 3N + 3M$ die Anzahl der mikroskopischen, klassischen Freiheitsgrade ist, die quadratisch in die Energie eingehen. Die innere Energie des Systems folgt dann gemäss

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{sk}} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\nu}{2} \ln \beta = \frac{\nu}{2} k_B T. \quad (4.47)$$

Damit haben wir den **klassischen Gleichverteilungssatz** bewiesen²⁹:

Jeder klassische Freiheitsgrad, der quadratisch in die mechanische Energie eingeht, trägt $k_B T/2$ zur inneren Energie des Systems bei.

Für das ideale Gas mit $\nu = 3N$ quadratischen Impulsfreiheitsgraden ergibt sich das bekannte Ergebnis $E = (3/2)Nk_B T$ und die Wärmekapazität $C_V = \partial E / \partial T = (3/2)Nk_B$; für den harmonischen Kristall mit $\nu = 6N$ erhält man stattdessen die *Dulong-Petit'sche Regel* $C_V = 3Nk_B$. Für molekulare Gase gehen die Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade der Moleküle quadratisch in die Energie ein, und tragen entsprechend (zumindest bei hohen Temperaturen) zur Wärmekapazität bei.

4.7 Die grosskanonische Verteilung

In diesem Abschnitt soll der Formalismus zur Beschreibung von Systemen mit variabler Teilchenzahl entwickelt werden. Er wird sich insbesondere bei der Behandlung der idealen Quantengase in Kapitel 5 als nützlich erweisen.

Ähnlich wie in Abschnitt 4.2 betrachten wir ein System ("System 1") in Kontakt mit einem Reservoir ("System 2"), mit dem das System Energie und Teilchen austauschen kann. Die Gesamtenergie $E = E_1 + E_2$ und die Gesamtteilchenzahl $N = N_1 + N_2$ sind erhalten. Wir stellen wieder die Frage:

Mit welcher Wahrscheinlichkeit $P^{(n)}$ befindet sich das System in einem bestimmten MiZ n mit Energie $E_1^{(n)}$ und Teilchenzahl $N_1^{(n)}$?

Wie in 4.2 ist auch hier $P^{(n)}$ proportional zur Anzahl der MiZ des Reservoirs,

$$P^{(n)} \sim \Omega_2(E - E_1^{(n)}, N - N_1^{(n)}) = \exp[k_B^{-1} S_2(E - E_1^{(n)}, N - N_1^{(n)})]. \quad (4.48)$$

Da $E_1^{(n)} \ll E$ und $N_1^{(n)} \ll N$, kann die Entropie in erster Ordnung entwickelt werden,

$$S_2(E - E_1^{(n)}, N - N_1^{(n)}) \approx S_2(E, N) - E_1^{(n)} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} - N_1^{(n)} \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = S_2(E, N) - \frac{E_1^{(n)}}{T} + \frac{\mu N_1^{(n)}}{T}, \quad (4.49)$$

²⁹Ein alternativer, und vielleicht etwas einfacherer Beweis findet sich bei R. Baierlein, *Thermal Physics*, S. 314.

wobei T und μ die Temperatur und das chemische Potential des Reservoirs (und damit auch des Systems) bezeichnen [s. (2.31) und (2.32)]. Wir kombinieren (4.48) und (4.49) und erhalten die **grosskanonische Verteilung**

$$P_{\text{gk}}^{(n)} = \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_1^{(n)} - \mu N_1^{(n)})} \quad (4.50)$$

mit der **grosskanonischen Zustandssumme**

$$Y = \sum_n e^{-\beta(E_1^{(n)} - \mu N_1^{(n)})}. \quad (4.51)$$

Die Verbindung zur Thermodynamik wird wieder über den allgemeinen Ausdruck (4.22) für die Entropie hergestellt,

$$S = -k_B \sum_n P_{\text{gk}}^{(n)} \ln(P_{\text{gk}}^{(n)}) = -k_B \sum_n P_{\text{gk}}^{(n)} (-\beta E_1^{(n)} + \beta \mu N_1^{(n)} - \ln Y) = \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} + k_B \ln Y, \quad (4.52)$$

und analog zur freien Energie in Abschnitt 4.4 definieren wir als neue Zustandsgrösse das **grosskanonische Potential**

$$J(T, V, \mu) \equiv -k_B T \ln Y = E - TS - \mu N. \quad (4.53)$$

Das grosskanonische Potential ist die Legendre-Transformierte von $E(S, V, N)$ bezüglich S und N .

Analog zum kanonischen Fall lassen sich Mittelwert und Varianz der Teilchenzahl durch Ableitungen von $\ln Y$ nach μ darstellen. Es gilt³⁰

$$\langle N_n \rangle = \frac{1}{Y} \sum_n N_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} = \frac{1}{Y} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} Y = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Y \quad (4.54)$$

und

$$\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Y = -\frac{1}{Y^2} \left(\frac{\partial Y}{\partial \mu} \right)^2 + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial \mu^2} = \beta^2 (\langle N_n^2 \rangle - \langle N_n \rangle^2). \quad (4.55)$$

Damit folgt für die Varianz der Teilchenzahl

$$(\langle N_n^2 \rangle - \langle N_n \rangle^2) = (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Y = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N_n \rangle. \quad (4.56)$$

Mit Hilfe von thermodynamischen Relationen lässt sich zeigen, dass die Ableitung der Teilchenzahl nach dem chemischen Potential proportional zur isothermen Kompressibilität κ_T ist,

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \frac{N^2}{V} \kappa_T. \quad (4.57)$$

³⁰Im folgenden bezeichnen wir Energie und Teilchenzahl des Systems im MiZ n wieder einfach mit E_n und N_n .

Aus (4.56) und (4.57) folgt, dass die Varianz $(\Delta N)^2$ der Teilchenzahl eines Systems mit seiner Kompressibilität über die Beziehung

$$(\Delta N)^2 = \frac{N^2}{V} k_B T \kappa_T \quad (4.58)$$

verknüpft ist, die die gleiche Struktur hat wie die Beziehung (4.4, 4.16) für die Energieschwankungen: Links steht ein Mass für die Schwankung einer extensiven Zustandsgrösse, rechts die entsprechende Responsegrösse. Da die Varianz gemäss (4.58) proportional zur Teilchenzahl ist, sind die relativen Schwankungen der Teilchenzahl von der Grössenordnung $\Delta N/N \sim 1/\sqrt{N}$; und wie in Abschnitt 4.1 können wir auch hier von der Beziehung (4.58) auf die (aus Stabilitätsgründen erforderliche) Positivität von κ_T schliessen.

Wir bemerken noch, dass sich der Ausdruck (4.53) für das grosskanonische Potential mit Hilfe der Homogenitätsrelation (2.47) für die Entropie vereinfachen lässt. Wir leiten beide Seiten von (2.47) nach dem Skalenfaktor λ ab und setzen $\lambda = 1$:

$$\frac{d}{d\lambda} S(\lambda E, \lambda V, \lambda N)|_{\lambda=1} = E \frac{\partial S}{\partial E} + V \frac{\partial S}{\partial V} + N \frac{\partial S}{\partial N} = S(E, V, N), \quad (4.59)$$

Einsetzen der Ausdrücke für die partiellen Ableitungen von S führt auf die **Euler-Relation**

$$E = TS - PV + \mu N, \quad (4.60)$$

und somit gilt $J = -PV$.

5 Ideale Quantengase

In diesem Kapitel werden wir erstmals über die Beschränkung auf das klassische ideale Gas hinausgehen. Abweichungen vom Verhalten des klassischen idealen Gases können zwei Ursachen haben:

- **Wechselwirkungen zwischen den Atomen/Molekülen.** Interatomare/intermolekulare Kräfte sind i.a. abstossend bei kleinen Abständen und anziehend bei grossen Abständen. Das Wechselwirkungspotential $\mathcal{V}(r)$ zwischen zwei Teilchen im Abstand $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = r$ besitzt deshalb ein Minimum bei einem Abstand r_0 , der den bevorzugten Teilchenabstand darstellt. Bei tiefen Temperaturen bzw. hohen Drücken führt ein solches Potential zur Ausbildung von *kondensierten (= flüssigen oder festen) Phasen*, bei denen der Teilchenabstand in der Nähe von r_0 liegt.
- **Quanteneffekte.** Um zu sehen, wann diese wichtig werden, schreiben wir die Sackur-Tetrode-Gleichung (4.37) für die Entropie des idealen Gases in der Form

$$S(T, V, N) = k_B N [\ln(v/\lambda_{\text{th}}^3) + 5/2], \quad (5.1)$$

wobei $v = V/N$ das *Volumen pro Teilchen* bezeichnet; der mittlere Teilchenabstand ist dann $v^{1/3}$. Man erkennt an Hand von (5.1), dass die Entropie für $v < e^{-5/2} \lambda_{\text{th}}^3$ *negativ* wird. Das ist physikalisch unsinnig, denn gemäss der Boltzmann'schen Definition ist S proportional zum Logarithmus der Zahl Ω der dem System zur Verfügung stehen MiZ, und diese Zahl kann nicht kleiner als 1 werden.

Wir schliessen daraus, dass die Annahmen, die uns zu dem Ausdruck (5.1) geführt haben, ungültig werden, wenn der mittlere Teilchenabstand vergleichbar wird mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge λ_{th} ; wegen $\lambda_{\text{th}} \sim T^{-1/2}$ [s. (4.35)] ist diese Bedingung bei tiefen Temperaturen und hohen Dichten erfüllt. In diesem Bereich werden Quanteneffekte (d.h. *statistische Abstossung* bei Fermionen, und *statistische Anziehung* bei Bosonen) wichtig.

In realen Systemen überlagern sich i.a. Wechselwirkungs- und Quanteneffekte, in der theoretischen Behandlung lassen sie sich aber klar trennen. In diesem Kapitel betrachten wir **ideale Quantengase**, d.h. wir berücksichtigen die Quanteneffekte in vollem Umfang, nehmen aber weiterhin an, dass die Teilchen im Gas nicht wechselwirken.

5.1 Besetzungszahlen

Wir betrachten unabhängige (= nicht-wechselwirkende) quantenmechanische Teilchen, deren Einteilchen-Quantenzustände $k = 1, 2, \dots$ mit Energien ϵ_k zur Verfügung stehen. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen ist der MiZ des Gesamtsystems vollständig festgelegt durch die Angabe der **Besetzungszahlen**

$$n_k \equiv \text{Anzahl der Teilchen im Zustand } k.$$

Der MiZ (den wir in diesem Abschnitt mit ψ bezeichnen) lässt sich also darstellen als (endlicher oder unendlicher) Vektor von Besetzungszahlen,

$$\psi = \{n_1, n_2, \dots\} \quad (5.2)$$

und die Energie E_ψ und Teilchenzahl N_ψ des MiZ sind gegeben durch

$$E_\psi = \sum_k n_k \epsilon_k, \quad N_\psi = \sum_k n_k. \quad (5.3)$$

Fermionen und Bosonen unterscheiden sich durch die möglichen Werte der n_k :

- Für **Fermionen** sind wegen dem Pauli-Prinzip die einzigen erlaubten Werte $n_k = 0$ und 1.
- Für **Bosonen** kann n_k beliebige nichtnegative Werte annehmen, bis zur Gesamtteilchenzahl des Systems.

Die kanonische Behandlung eines Systems mit fester Teilchenzahl N wird erheblich erschwert durch die Nebenbedingung $N_\psi = N$, die bei der Summation über alle MiZ berücksichtigt werden muss. Es ist deshalb sehr vorteilhaft, den grosskanonischen Formalismus zu benutzen. Die grosskanonische Zustandssumme lässt sich leicht berechnen:

$$\begin{aligned} Y &= \sum_\psi e^{-\beta(E_\psi - \mu N_\psi)} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \exp[-\beta(\sum_k n_k \epsilon_k - \mu \sum_k n_k)] = \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \left(\prod_k e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)} \right) = \prod_k \left(\sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)} \right) \equiv \prod_k Y_k, \end{aligned} \quad (5.4)$$

wobei Y_k die grosskanonische Zustandssumme zum Einteilchen-Zustand k bezeichnet. Ähnlich zum kanonischen Fall [s. Gl.(4.30)] lässt sich auch die grosskanonische Zustandssumme in Faktoren zerlegen (sie *faktoriisiert*), allerdings mit dem Unterschied, dass sich die Faktoren hier nicht auf die einzelnen Teilchen, sondern auf die Einteilchen-Zustände beziehen. Das grosskanonische Potential lässt sich entsprechend als Summe schreiben,

$$J = -k_B T \ln Y = -k_B T \sum_k \ln Y_k = \sum_k J_k, \quad (5.5)$$

mit $J_k = -k_B T \ln Y_k$. Das (bislang unbestimmte) chemische Potential wird am Ende der Rechnung über die (mittlere) Gesamtteilchenzahl festgelegt, die sich gemäss (4.54) durch Ableitung von J ergibt,

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \sum_k \langle n_k \rangle, \quad (5.6)$$

wobei

$$\langle n_k \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mu} J_k \quad (5.7)$$

die mittlere Besetzungszahl im Zustand k ist. Wir berechnen im folgenden $\langle n_k \rangle$ für Fermionen und Bosonen.

- **Fermionen:** Die möglichen Besetzungszahlen sind $n_k = 0$ und 1 . Es folgt

$$Y_k = 1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}, \quad J_k = -k_B T \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}), \quad (5.8)$$

und somit

$$\langle n_k \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}) = \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1}. \quad (5.9)$$

Dies ist die **Fermi-Dirac-Verteilung**. Sie besagt, dass Zustände mit Energien $\epsilon_k \ll \mu$ stets besetzt sind ($\langle n_k \rangle \approx 1$), Zustände mit $\epsilon_k \gg \mu$ stets unbesetzt ($\langle n_k \rangle \approx 0$). Für $\epsilon_k = \mu$ ist $\langle n_k \rangle = 1/2$.

- **Bosonen:** Die möglichen Besetzungszahlen sind $n_k = 0, 1, 2, \dots$. Zur Berechnung von Y_k muss in diesem Fall eine geometrische Reihe summiert werden,

$$Y_k = \sum_{n=0}^{\infty} [e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}]^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}, \quad J_k = k_B T \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}), \quad (5.10)$$

und damit

$$\langle n_k \rangle = -k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}) = \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}. \quad (5.11)$$

Dies ist die **Bose-Einstein-Verteilung**. Damit die Besetzungszahlen positiv sind, muss $\mu < \epsilon_k$ für alle Einteilchen-Zustände k erfüllt sein. Bezeichnen wir die *Einteilchen-Grundzustandsenergie* mit ϵ_0 , so folgt als Konsistenzbedingung für Bosonen

$$\mu < \epsilon_0 \equiv \min_k \{\epsilon_k\}. \quad (5.12)$$

Wir werden in Abschnitt 5.3 sehen, dass im Grenzfall $\mu \rightarrow \epsilon_0$ das Phänomen der *Bose-Einstein-Kondensation* eintritt, bei dem ein endlicher Bruchteil aller Teilchen im Grundzustand kondensiert.

Die Verteilungen (5.9) und (5.11) lassen sich zusammenfassen in der Form

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1} \quad \text{mit } + \text{ für Fermionen und } - \text{ für Bosonen.} \quad (5.13)$$

Wir erinnern uns, dass sich Fermionen und Bosonen auch in der ursprünglichen quantenmechanischen Definition “nur” um ein Vorzeichen unterscheiden: Die fermionische Vielteilchen-Wellenfunktion ist antisymmetrisch, die bosonische Wellenfunktion ist symmetrisch unter der Vertauschung zweier Teilchen. Wie wir in den folgenden Abschnitten sehen werden, führt der unscheinbare Unterschied im Vorzeichen in (5.13) aber zu grundlegend verschiedenen physikalischen Eigenschaften der entsprechenden idealen Gase.

5.2 Das ideale Fermi-Gas

5.2.1 Grundzustand ($T = 0$)

Bei $T = 0$ ($\beta = \infty$) entartet die Fermi-Dirac-Verteilung (5.9) zu einer Stufenfunktion,

$$\langle n_k \rangle = \begin{cases} 1 & : \epsilon_k < \mu \\ 0 & : \epsilon_k > \mu. \end{cases} \quad (5.14)$$

Das ist leicht einzusehen: Um eine möglichst niedrige Gesamtenergie zu erreichen, werden die Einteilchen-Zustände mit zunehmender Energie nacheinander aufgefüllt, beginnend mit dem Einteilchen-Grundzustand mit Energie ϵ_0 . Wegen des Pauli-Prinzips passt in jeden Zustand nur ein Teilchen; um alle N Teilchen unterzubringen, müssen alle Zustände bis zu einer Maximalenergie besetzt werden, die auch als **Fermi-Energie** ϵ_F bezeichnet wird:

$$\mu(T = 0) = \epsilon_F \quad \text{für Fermionen.} \quad (5.15)$$

Die *Fermi-Kante* bei $\epsilon_k = \epsilon_F$ trennt die besetzten von den unbesetzten Zuständen.

Um die Fermi-Energie zu berechnen, spezifizieren wir die Einteilchen-Zustände wieder als Zustände eines freien quantenmechanischen Teilchens der Masse m , eingesperrt in einem Kubus der Kantenlänge L (wie in den Abschnitten 3.2 und 4.5). Die Einteilchen-Energien sind $\epsilon_{\vec{k}} = (\hbar^2/2m)|\vec{k}|^2$ mit den erlaubten Wellenvektoren $\vec{k} = (\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$ mit positiven ganzzahligen $n_{x,y,z}$. Die Zustände mit $\epsilon_{\vec{k}} \leq \epsilon_F$ bilden einen Quadranten einer dreidimensionalen Kugel (der *Fermi-Kugel*) im Raum der Vektoren $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$ mit dem Radius

$$n_{\max} = \sqrt{\frac{2mL^2\epsilon_F}{\hbar^2\pi^2}}, \quad (5.16)$$

ganz analog zur $3N$ -dimensionalen Impulskugel in Abschnitt 3.2 [s. Gl.(3.8)]. Der Wert von $n_{\max}$ ergibt sich aus der Forderung, dass die Zahl der Zustände im Quadranten der Impulskugel gleich der Teilchenzahl N sein muss,

$$N = (2s+1) \times \frac{1}{8} \times \frac{4\pi}{3} n_{\max}^3 = \frac{2s+1}{6\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{2/3} V. \quad (5.17)$$

Hier ist $2s+1$ die Zahl der Spinzustände pro Impulzustand für ein Teilchen mit Spin s , der Faktor $1/8$ berücksichtigt die Einschränkung auf den Quadranten $n_{x,y,z} > 0$, und $V = L^3$.

Im folgenden nehmen wir Teilchen mit Spin $1/2$ an (z.B. Elektronen oder Protonen), sodass $2s + 1 = 2$. Die Auflösung von (5.17) nach ϵ_F führt dann auf

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3} \equiv \frac{p_F^2}{2m}, \quad (5.18)$$

wobei wieder das Volumen pro Teilchen $v = V/N$ benutzt wurde. Die Form des Ausdrucks für ϵ_F sollte aus der Quantenmechanik vertraut sein: Da $v^{1/3}$ den mittleren Abstand zwischen den Teilchen darstellt, ist $\epsilon_F \sim (\hbar^2/2m)v^{-2/3}$ proportional zur quantenmechanischen *Einschlussenergie*, die nötig ist, um ein Teilchen in einem Volumen der linearen Abmessung $v^{1/3}$ einzusperren; allerdings wird hier die Bewegungsfreiheit des Teilchens nicht durch äussere Wände, sondern (aufgrund des Pauli-Prinzips) durch die anderen Teilchen eingeschränkt.

Die letzte Beziehung in (5.18) definiert den *Fermi-Impuls* p_F . Entsprechend lässt sich die *Fermi-Geschwindigkeit*

$$v_F = p_F/m \quad (5.19)$$

und die *Fermi-Temperatur*

$$T_F = \epsilon_F/k_B \quad (5.20)$$

definieren. Den Ausdrücken (5.18) und (5.20) entnimmt man, dass die thermische de Broglie-Wellenlänge bei $T = T_F$ den Wert $\lambda_{th} \approx 1.15 v^{1/3}$ annimmt, sie ist also etwa gleich dem mittleren Teilchenabstand. In Einklang mit den Vorüberlegungen zu Beginn dieses Kapitels sehen wir, dass Quanteneffekte das Verhalten bei Temperaturen $T \ll T_F$ dominieren; in diesem Bereich nennt man das Fermi-Gas *entartet*.

Um die thermodynamischen Zustandsgleichungen des Fermi-Gases bei $T = 0$ ableiten zu können, brauchen wir zunächst einen Ausdruck für die innere Energie E . Da die Energie pro Teilchen maximal gleich der Fermi-Energie ist, erwarten wir eine Beziehung von der Form

$$E = \alpha \epsilon_F N, \quad (5.21)$$

wobei α eine Konstante zwischen 0 und 1 ist. Der Wert von α folgt aus der Mittelung von $\epsilon_{\vec{k}}$ über die Impulskugel, er lässt sich aber auch durch die folgende thermodynamische Überlegung festlegen: Da $\epsilon_F \sim N^{2/3}$, ist (5.21) von der Form $E = C N^{5/3}$, mit einer Konstanten C , die unabhängig von der Teilchenzahl ist. Aus der thermodynamischen Definition des chemischen Potentials [s. Gl. (2.34)] folgt dann³¹

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \frac{\partial}{\partial N} C N^{5/3} = \frac{5}{3} \frac{E}{N} = \frac{5}{3} \alpha \epsilon_F. \quad (5.22)$$

Da wir andererseits wissen, dass das chemische Potential bei $T = 0$ gleich ϵ_F sein muss [Gl.(5.15)], folgt $\alpha = 3/5$ und also

$$E = \frac{3}{5} \epsilon_F N. \quad (5.23)$$

³¹Hier wie auch bei der Beziehung (5.24) benutzen wir, dass bei $T = 0$ zugleich $S = 0$ gilt; da der Grundzustand des Fermi-Gases eindeutig ist, erfüllt es den dritten Hauptsatz der Thermodynamik.

Die Volumenabhängigkeit von E ergibt sich aus der von ϵ_F , $E \sim V^{-2/3}$. Damit folgt für den Druck des idealen Fermi-Gases

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F. \quad (5.24)$$

Wegen der statistischen Abstossung zwischen Fermionen herrscht auch bei $T = 0$ ein endlicher Druck. Wir bemerken noch, dass die Beziehung

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (5.25)$$

zwischen Druck und *Energiedichte* E/V auch für das klassische ideale Gas gilt (wie man leicht nachprüft); sie ist tatsächlich für jedes nichtrelativistische ideale Gas aus massiven Teilchen richtig.

Wir geben zwei Beispiele für stark entartete Fermi-Gase an:

- **Leitungselektronen in Metallen.** Obwohl Elektronen über die Coulomb-Kraft stark miteinander wechselwirken, ist diese Wechselwirkung durch die positiv geladenen Ionen im Festkörper weitgehend abgeschirmt, weshalb viele Eigenschaften der Leitungselektronen durch das Modell des idealen Fermi-Gases recht gut beschrieben werden können. In den meisten Metallen trägt jedes Atom ein Leitungselektron bei, sodass der mittlere Abstand zwischen den Elektronen gleich dem atomaren Gitterabstand ist. Für Natrium z.B. ergibt sich aus $v^{1/3} \approx 3.4 \text{ \AA}$ gemäss (5.18) und (5.20) die Vorhersage einer Fermi-Temperatur von $T_F \approx 36000 \text{ K}$ und einer Fermi-Geschwindigkeit von $v_F \approx 1.1 \times 10^6 \text{ m/s}$; dies stimmt recht gut mit der experimentell gemessenen Fermi-Temperatur von 29000 K überein. Der hohe Wert der Fermi-Temperatur bedeutet, dass das Gas der Leitungselektronen etwa bei Zimmertemperatur ($T = 300 \text{ K}$) entartet ist ($T \ll T_F$), und sich im wesentlichen wie bei $T = 0$ verhält. Da die Fermi-Geschwindigkeit noch weit unterhalb der Lichtgeschwindigkeit liegt, ist die Behandlung der Elektronen als nichtrelativistische Teilchen gerechtfertigt.
- **Weisse Zwerge** sind Sterne mit Massen zwischen etwa 20 % und 140 % der Sonnenmasse und Radien, die dem Erdradius vergleichbar sind. Bei derart hohen Dichten ist die Materie vollständig ionisiert, und die Elektronen bilden ein Fermi-Gas mit einer Fermi-Temperatur von etwa $T_F \approx 10^9 \text{ K}$. Da dies die physikalische Temperatur $T \approx 10^7 \text{ K}$ des Sterns um zwei Grössenordnungen übersteigt, ist das Fermi-Gas entartet. Aus dem Gleichgewicht zwischen dem Fermi-Druck (5.24) der Elektronen und der Gravitationskraft lässt sich der Sternradius R bestimmen, der überraschenderweise mit der Masse M des Sterns gemäss $R \sim M^{-1/3}$ *abnimmt*³². Mit zunehmender Sternmasse nimmt die Dichte des Elektronengases, und damit die Fermi-Geschwindigkeit, weiter zu, bis das Fermi-Gas relativistisch wird und die in diesem Abschnitt hergeleiteten Ausdrücke nicht mehr gültig sind. Es stellt sich heraus, dass das *relativistische* Fermi-Gas den Stern gegen den Gravitationsdruck nicht stabilisieren kann. Jenseits der *Chandrasekhar-Grenze* von etwa 1.4 Sonnenmassen kollabiert

³²Die Rechnung findet sich bei R. Baierlein, *Thermal Physics*, S. 194.

der Stern zu einem Neutronenstern (der als entartetes Neutronen-Gas beschrieben werden kann) oder zu einem schwarzen Loch.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass das Pauli-Prinzip Fermionen bei tiefen Temperaturen zu einem Verhalten zwingt, das sich drastisch von der klassischen Vorstellung eines Systems am absoluten Nullpunkt unterscheidet: Abhängig von der Dichte des Gases können die Teilchen hohe Geschwindigkeiten erreichen, und üben einen erheblichen Druck aus, in etwa einem klassischen Gas bei $T \approx T_F$ vergleichbar.

5.2.2 Endliche Temperaturen ($0 < T \ll T_F$)

Bei $T > 0$ wird die Fermi-Kante (5.14) etwas “aufgeschmolzen”, d.h. einige Teilchen werden von besetzten Zuständen unterhalb ϵ_F in unbesetzte Zustände oberhalb von ϵ_F angeregt. Die Anregungsenergie $\Delta\epsilon$ ist von der Grössenordnung der thermischen Energie $k_B T$. Die entsprechende Erhöhung der inneren Energie E lässt sich leicht abschätzen: Ein Bruchteil $\Delta\epsilon/\epsilon_F$ der N Teilchen wird um $\Delta\epsilon$ angeregt, somit ist

$$E(T) - E(T=0) \approx \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_F} \right) N \Delta\epsilon \approx \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} N, \quad (5.26)$$

mit $E(T=0) = (3/5)N\epsilon_F$. Entscheidend an (5.26) ist die quadratische Temperaturabhängigkeit. Da nur die thermisch angeregten Teilchen zur Wärmekapazität des Systems beitragen, folgt daraus

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \approx k_B N (T/T_F) \quad (5.27)$$

d.h. die Wärmekapazität verschwindet *linear* in der Temperatur. Die genaue Rechnung liefert auch den numerischen Vorfaktor in der Beziehung (5.27),

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} k_B N (T/T_F) \quad \text{für } T \ll T_F. \quad (5.28)$$

Diese Gleichung ermöglicht die experimentelle Bestimmung der Fermi-Temperatur des Elektronengases in einem Metall, indem das Verhältnis C_V/T gegen T aufgetragen wird. Für $T \rightarrow 0$ verschwindet der Beitrag der Gitterschwingungen³³, und es bleibt als Achsenabschnitt die Grösse $(\pi^2/2)k_B N/T_F$. Bei $T \approx T_F$ ist C_V gemäss (5.28) von der Grössenordnung Nk_B , vergleichbar mit der Wärmekapazität $(3/2)Nk_B$ des klassischen idealen Gases, die bei hohen Temperaturen ($T \gg T_F$) erreicht wird.

5.3 Das ideale Bose-Gas

5.3.1 Bose-Einstein-Kodensation

Wir beginnen wieder mit der Analyse der Grundzustands ($T=0$). Bei Bosonen ist es klar, dass sich bei $T=0$ alle N Teilchen im Einteilchen-Grundzustand befinden. Für freie

³³Der Beitrag der Gitterschwingungen zur Wärmekapazität ist proportional zu T^3 , s. 5.4.

Teilchen im Kubus der Kantenlänge L ist der Wellenvektor des Einteilchen-Grundzustands $\vec{k}_0 = (\pi/L)(1,1,1)$ und die entsprechende Grundzustandsenergie ist

$$\epsilon_0 = \epsilon_{\vec{k}_0} = \frac{3\hbar^2\pi^2}{2mL^2}. \quad (5.29)$$

Der Wert des chemischen Potential bei $T=0$ wird festgelegt durch die Forderung, dass die Besetzungszahl n_0 des Grundzustands für $\beta \rightarrow \infty$ gleich der Gesamtteilchenzahl N werden muss,

$$n_0 \equiv \langle n_{\vec{k}_0} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_0 - \mu)} - 1} = N. \quad (5.30)$$

Daraus folgt $\mu = \epsilon_0 - k_B T \ln(1 + 1/N) \approx \epsilon_0 - k_B T/N$ für grosse N , und somit $\mu \rightarrow \epsilon_0$ für $T \rightarrow 0$. Für makroskopische Systeme (grosse L) ist ϵ_0 sehr klein, und wir schliessen

$$\mu(T=0) = 0 \text{ für Bosonen.} \quad (5.31)$$

Betrachten wir nun andererseits das Verhalten des chemischen Potentials bei hohen Temperaturen. Dort verhält sich das Bose-Gas wie ein klassisches ideales Gas. Der Ausdruck (4.36) für die freie Energie liefert dann

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \ln(v/\lambda_{\text{th}}^3). \quad (5.32)$$

Das chemische Potential ist im klassischen Bereich ($v \gg \lambda_{\text{th}}^3$) *negativ*, und nimmt mit zunehmender Temperatur weiter ab. Damit stellt sich die folgende Frage:

Verschwindet das chemische Potential des idealen Bose-Gases in einem ganzen Temperaturintervall $0 \leq T \leq T_B$, oder nur exakt bei $T=0$?

Für $T > 0$ ist das chemische Potential aus der Gleichung

$$n_0 + \sum_{\vec{k}: \epsilon_{\vec{k}} > \epsilon_0} \langle n_{\vec{k}} \rangle = N \quad (5.33)$$

zu bestimmen. Da wir wissen, dass bei $T=0$ $n_0 = N$ gilt, haben wir vorsorglich die Besetzungszahl des Grundzustands von der Summe über die angeregten Zustände ($\epsilon_{\vec{k}} > \epsilon_0$) getrennt.

Wir müssen untersuchen, in welchem Temperaturbereich die Gleichung (5.33) durch $\mu=0$ gelöst wird. Dazu nähern wir die Summe über die angeregten Zustände³⁴ wieder durch ein Integral über einen Quadranten der Impulskugel an, und setzen im Ausdruck (5.11) für die Besetzungszahlen $\mu=0$:

$$\sum_{\vec{k}: \epsilon_{\vec{k}} > \epsilon_0} \langle n_{\vec{k}} \rangle \approx \frac{1}{8} \left(\frac{L}{\pi} \right)^3 \int d^3\vec{k} (e^{\beta\hbar^2|\vec{k}|^2/2m} - 1)^{-1} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1}, \quad (5.34)$$

³⁴Wir nehmen hier an, dass es nur einen Einteilchen-Zustand pro Impulszustand gibt, die Bosonen also keinen Spin haben ($s=0$).

mit der Substitution $x = \sqrt{\hbar^2/(2mk_B T)}k$. Das bestimmte Integral über x ist *endlich*, und hat einen numerischen Wert von etwa 1.157. Damit können wir schreiben

$$\sum_{\vec{k}: \epsilon_{\vec{k}} > \epsilon_0} \langle n_{\vec{k}} \rangle|_{\mu=0} \approx 2.612 \times (V/\lambda_{\text{th}}^3). \quad (5.35)$$

Der Anteil der angeregten Teilchen nimmt mit zunehmender Temperatur zu, bis er bei der *Bose-Temperatur* T_B die Gesamtteilchenzahl N ausschöpft. Wir setzen (5.35) gleich N und lösen nach der Temperatur auf. Das Ergebnis

$$T_B \approx 6.626 \times \frac{\hbar^2}{2mk_B v^{2/3}} \quad (5.36)$$

ist von genau der gleichen Form wie die Fermi-Temperatur (5.20); in der Tat gilt³⁵ $T_F/T_B \approx 1.44$. Dies war zu erwarten, da sowohl T_F als auch T_B durch die Bedingung $v/\lambda_{\text{th}}^3 \approx 1$ charakterisiert sind.

Die Gleichung (5.33) wird also im Bereich $0 \leq T \leq T_B$ durch $\mu = 0$ gelöst. In diesem Temperaturintervall ist die Besetzungszahl des Grundzustands $n_0 = N - 2.612(V/\lambda_{\text{th}}^3) \geq 0$. Um einen schöneren Ausdruck für n_0 zu bekommen, bemerken wir, dass die Zahl (5.35) der angeregten Teilchen von der Form $CT^{3/2}$ ist, und dass er bei $T = T_B$ gleich N wird. Damit folgt $C = T_B^{-3/2}N$, und deshalb

$$n_0 = N[1 - (T/T_B)^{3/2}]. \quad (5.37)$$

Für $T < T_B$ ist der Einteilchen-Grundzustand durch eine *makroskopische* Zahl von Teilchen besetzt, denn n_0 ist vergleichbar mit N . Dies ist das 1925 von Albert Einstein vorhergesagte Phänomen der **Bose-Einstein-Kondensation** (BEK); die Teilchen im Grundzustand werden als *Kondensat* bezeichnet. Das Kondensat zeigt als *makroskopisches* System quantenmechanische Eigenschaften, wie man sie sonst nur von Atomen oder Molekülen kennt. Die Möglichkeit, diesen aussergewöhnlichen Zustand der Materie im Labor herzustellen, hat die Forschung in den letzten zehn Jahren, seit der experimentellen Realisierung von BEK in Gasen von Alkali-Atomen (s. Abschnitt 5.3.3), enorm beflügelt.

5.3.2 Thermodynamische Eigenschaften in der kondensierten Phase

Um die Thermodynamik des idealen Bose-Gases untersuchen zu können, benötigen wir zunächst einen Ausdruck für die innere Energie E . Wir beschränken uns auf die kondensierte Phase ($T < T_B$), da das Verhalten für $T > T_B$ zumindest qualitativ nicht wesentlich von dem des klassischen idealen Gases abweicht.

Da die Grundzustandsenergie ϵ_0 so klein ist, tragen nur die Teilchen in den angeregten Zuständen zu E bei. Wenn wir annehmen, dass jedes angeregte Teilchen einen Beitrag von der Grössenordnung der thermischen Energie $k_B T$ liefert, erhalten wir die Abschätzung

³⁵Bei gleicher Teilchenmasse und gleicher Dichte! Die Fermi-Temperatur von Elektronen in einem Metall ist um viele Grössenordnungen höher als die Bose-Temperatur eines atomaren Gases (s. Abschnitt 5.3.3), weil die Elektronen viel leichter und ihre Dichte viel höher ist als die der Gasatome.

$E \sim (k_B T)(V/\lambda_{\text{th}}^3) \sim VT^{5/2}$. Die genaue Rechnung bestätigt dieses Argument. Die Summation über die angeregten Zustände ergibt, analog zu (5.34,5.35),

$$E = \sum_{\vec{k}: \epsilon_{\vec{k}} > \epsilon_0} \epsilon_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \approx \frac{V}{2\pi^2} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1} \approx$$

$$\approx 2.013 \times k_B T (V/\lambda_{\text{th}}^3) = 0.771 \times k_B T (N - n_0). \quad (5.38)$$

Jedes angeregte Teilchen trägt also $0.771 k_B T$ zur inneren Energie, etwa halb so viel wie der Beitrag pro Teilchen in einem klassischen idealen Gas. Die Wärmekapazität des Gases ergibt sich durch Ableitung von (5.38) nach der Temperatur. Da $E \sim T^{5/2}$, gilt

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{5}{2} \frac{E}{T} \approx 1.93 \times k_B (N - n_0) \sim T^{3/2}. \quad (5.39)$$

Im Gegensatz zum *linearen* Verhalten der Wärmekapazität des Fermi-Gases [s. (5.28)] verschwindet sie beim Bose-Gas proportional zu $T^{3/2}$. Bei $T = T_B$ ist $n_0 = 0$ und somit $C_V \approx 1.93 k_B N$. Dieser Wert ist *grösser* als die Wärmekapazität $(3/2)k_B N$ des klassischen idealen Gases, die bei hohen Temperaturen erreicht werden muss. Wir schliessen daraus, dass die Wärmekapazität des Bose-Gases in der Nähe von $T = T_B$ ein *Maximum* durchlaufen muss. Tatsächlich liegt das Maximum genau bei T_B , und die Ableitung $\partial C_V / \partial T$ ist dort unstetig; die Unstetigkeit charakterisiert die BEK als *Phasenübergang* (s. Kapitel 6).

Den Druck des Bose-Gases bestimmen wir aus der allgemeinen Beziehung (5.25) zwischen Druck und Energiedichte. Dies ergibt

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \approx 1.342 \times \frac{k_B T}{\lambda_{\text{th}}^3} \sim T^{5/2}. \quad (5.40)$$

Entscheidend ist, dass sich der Druck für $T < T_B$ als **unabhängig vom Volumen** erweist. Die Isothermen in der PV -Ebene verlaufen unterhalb eines kritischen Volumens, das sich aus der Bedingung $T = T_B$ ergibt, *horizontal*. Infolgedessen ist die isotherme Kompressibilität in diesem Bereich

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \infty. \quad (5.41)$$

Aus der Theorie der Phasenübergänge (Kapitel 6) ist wohlbekannt, dass eine horizontale Isotherme auf die *Koexistenz* zweier Phasen verschiedener Dichten (z.B. Gas und Flüssigkeit) hinweist. In dem Koexistenzgebiet kann das System auf eine Verringerung des Volumens reagieren, indem es den Anteil der Teilchen in der dichteren Phase vergrössert, ohne dabei den Druck zu erhöhen. Dieses Bild trifft auch auf die BEK zu, mit der Besonderheit, dass die dichte Phase (das Kondensat) eine unendliche Dichte hat (in unserer Behandlung sind die Teilchen im Grundzustand ausdehnungslos), weshalb sich die horizontalen Isothermen bis $V = 0$ erstrecken³⁶.

³⁶Einstein diskutiert in der Originalarbeit von 1925, wie bei der BEK "... etwas Ähnliches eintritt wie beim isothermen Komprimieren eines Dampfes über das Sättigungsvolumen. Es tritt eine Scheidung ein; ein Teil *kondensiert*, der Rest bleibt ein *gesättigtes ideales Gas*...".

5.3.3 Physikalische Realisierungen der Bose-Einstein-Kondensation

In einem Brief an Paul Ehrenfest beschreibt Einstein 1924 sein Entdeckung der BEK, und äussert zugleich Zweifel an der physikalischen Realisierbarkeit des Phänomens: “Es ist zwar hübsch”, schreibt er sinngemäss, “aber ist es auch richtig?”. Seine Zweifel waren durchaus berechtigt, denn es sollte 80 Jahre dauern, bis die BEK in atomaren Gasen im Labor demonstriert wurde. Die wesentliche Schwierigkeit folgt schon aus dem Ausdruck (5.36) für die Bose-Temperatur: Für atomare Gase mit ihrer relativ hohen Teilchenmasse (im Vergleich z.B. zu Elektronen) findet die BEK nur bei hohen Dichten und/oder extrem niedrigen Temperaturen statt. Unter diesen Bedingungen geht jedes Gas aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Atomen in eine kondensierte (flüssige oder feste) Phase über, und kann nicht mehr als ideal behandelt werden. Hier überdecken also die zu Beginn dieses Kapitels diskutierten Wechselwirkungseffekte die Quanteneffekte bei weitem.

Das erste experimentell beobachtete Phänomen, das mit der BEK in Verbindung gebracht wurde, war die **Superfluidität** von ^4He . Heike Kammerlingh-Onnes entdeckte 1924 in Leiden, dass flüssiges ^4He bei etwa 2.18 K in eine neue Phase (He II) übergeht, die sich durch eine verschwindende Viskosität auszeichnet. Fritz London schlug 1938 vor, diesen Übergang als durch Wechselwirkungen modifizierte BEK zu interpretieren. Dafür spricht, dass die Bose-Temperatur für flüssiges Helium bei etwa 3.14 K liegt, also in der Nähe der beobachteten Übergangstemperatur. Zudem zeigt die Wärmekapazität am Übergang ein Verhalten, das qualitativ der für das ideale Bose-Gas vorhergesagte Spitze bei $T = T_B$ ähnelt. Die Analogie zum Bose-Gas motivierte London zur Entwicklung seiner *Zwei-Flüssigkeiten-Theorie*, die viele Eigenschaften der Superfluidität erklärt. Die zwei Flüssigkeiten sind das (reibungslöse) Kondensat und die angeregten Teilchen, die sich wie eine “normale” Flüssigkeit verhalten. Inzwischen weiss man aber, dass die Verwandtschaft zwischen BEK und Superfluidität über eine entfernte Ähnlichkeit nicht hinausgeht – die starken Wechselwirkungen zwischen den He-Atomen in der Flüssigkeit geben dem Übergang einen qualitativ anderen Charakter als im idealen Bose-Gas.

Die experimentelle Realisierung von BEK in verdünnten Gasen gelang 1995 unabhängig voneinander den Gruppen um Carl Wieman und Eric Cornell in Boulder, Colorado, und um Wolfgang Ketterle am MIT in Cambridge, Massachusetts; Wieman, Cornell und Ketterle erhielten dafür im Jahre 2001 den Nobelpreis in Physik³⁷. Beide Gruppen benutzten Alkali-Atome (^{87}Rb bzw. Na), die in sogenannten Atomfallen durch elektromagnetische Felder eingeschlossen und mittels Laser-Doppler- und Verdampfungskühlung auf Temperaturen im Nano-Kelvin-Bereich abgekühlt wurden. Bei derart niedrigen Temperaturen ist der Gleichgewichtszustand, wie bereits erwähnt, natürlich flüssig oder fest; die Atome in der Falle befinden sich nicht im Gleichgewicht, sondern in einem *metastabilen* Zustand, und es gilt, sie zur BEK zu bringen, bevor die Wechselwirkungen zum Übergang in eine kondensierte Phase führen.

5.4 Das Photonengas

In diesem Abschnitt kommen wir auf das Problem der Hohlraumstrahlung zurück, das Max Planck im Jahre 1900 zur Formulierung seiner Quantenhypothese nötigte. Wir fol-

³⁷S. dazu Current Science **82**, 10 (2002), verfügbar unter <http://www.thp.uni-koeln.de/krug/>.

gen S.N. Bose³⁸, und behandeln das Strahlungsfeld im Hohlraum als ideales Gas von masselosen, relativistischen Teilchen.

Das Strahlungsfeld setzt sich zusammen aus elektromagnetischen Wellen mit Wellenvektoren $\vec{k}$, den zugehörigen Frequenzen $\omega = c|\vec{k}|$ und Photonenenergien $\hbar\omega$. Die zentrale Frage lautet:

Wie viele Photonen mit Wellenvektor $\vec{k}$ gibt es bei der Temperatur T ?

Der MiZ des elektromagnetischen Feldes mit $n_{\vec{k}}$ Photonen hat die Energie $\epsilon_{\vec{k}} = n_{\vec{k}}\hbar c|\vec{k}|$. Der kanonische Mittelwert der Besetzungszahl $n_{\vec{k}}$ ist somit

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{Z(\vec{k})} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n \hbar c |\vec{k}|} \quad (5.42)$$

mit der Zustandssumme

$$Z(\vec{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar c |\vec{k}|} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar c |\vec{k}|}}. \quad (5.43)$$

Damit folgt

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar c |\vec{k}|} - 1}, \quad (5.44)$$

also die Bose-Einstein-Verteilung (5.11) mit $\mu = 0$.

Warum muss das chemische Potential der Photonen verschwinden? Photonen werden von den Wänden des Hohlraums emittiert und absorbiert; ihre Anzahl ist *nicht erhalten*, d.h. es gibt (im Gegensatz zu massiven, nichtrelativistischen Teilchen) keine Möglichkeit, die Photonenzahl unabhängig von der Temperatur zu kontrollieren. Bei vorgegebenen T stellt sich die Photonenzahl so ein, dass die freie Energie des Systems minimiert wird. Das bedeutet [vgl. (4.28)]

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0. \quad (5.45)$$

Das chemische Potential verschwindet auch in der Tieftemperaturphase ($T < T_B$) des idealen Bose-Gases; auch dort ist die Zahl der *nicht-kondensierten* Teilchen eine Funktion der Temperatur, und die Gesamtteilchenzahl ist nur dann erhalten, wenn man die Teilchen im Kondensat mit berücksichtigt. Das Photonengas verhält sich also ähnlich wie die nicht-kondensierten Teilchen im idealen Bose-Gas; dem Kondensat entspricht hier der Vakuum-Zustand des elektromagnetischen Feldes, der aber physikalisch nicht beobachtbar ist.

Um das Planck'sche Strahlungsgesetz abzuleiten, schreiben wir die innere Energie des Photonengases in der Form

$$E = 2 \sum_{\vec{k}} \hbar c |\vec{k}| \langle n_{\vec{k}} \rangle \approx \frac{V}{\pi^2} \int_0^{\infty} dk k^2 \frac{\hbar c k}{e^{\beta \hbar c k} - 1}. \quad (5.46)$$

³⁸Satyendranath Bose: *Planck's Law and the Hypothesis of Light Quanta* (1924).

Der Faktor 2 vor der Summe berücksichtigt die beiden Polarisationsrichtungen des elektromagnetischen Feldes³⁹. Mit der Substitution $\omega = ck$ erhalten wir aus (5.46) eine Zerlegung der Energiedichte nach Frequenzen,

$$\frac{E}{V} = \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \quad (5.47)$$

und können somit die *spektrale Energiedichte* $u(\omega, T)$ identifizieren,

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (5.48)$$

Das ist genau das Planck'sche Strahlungsgesetz. Die Durchführung der Integration in (5.47) liefert das *Stefan-Boltzmann-Gesetz*

$$E = \frac{\pi^2}{15} V \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}. \quad (5.49)$$

Da $E \sim T^4$, ist die Wärmekapazität

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \sim T^3. \quad (5.50)$$

Diese Proportionalität gilt auch für *Phononen* (= Gitterschwingungen in Festkörpern).

Die allgemeine Beziehung (5.25) zwischen Druck und Energiedichte muss für relativistische, masselose Teilchen durch

$$P = \frac{1}{3} \frac{E}{V} \quad (5.51)$$

ersetzt werden. Damit folgt für den Strahlungsdruck des Photonengases

$$P = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \quad (5.52)$$

unabhängig vom Volumen; wie beim Bose-Gas ist die Kompressibilität infolgedessen unendlich.

Die quantitativen Unterschiede zum Bose-Gas, die sich in den Beziehungen (5.50) und (5.51) zeigen, sind auf die unterschiedlichen Energie-Impuls-Relationen in den beiden Systemen zurückzuführen. Allgemein gilt für ein Gas von nicht-wechselwirkenden Bosonen mit einer Energie-Impulsrelation von der Form $\epsilon_{\vec{k}} \sim |\vec{k}|^\gamma$

$$P = \frac{\gamma}{3} \frac{E}{V} \quad (5.53)$$

und

$$C_V \sim T^{3/\gamma} \quad \text{für } T \rightarrow 0. \quad (5.54)$$

Für nichtrelativistische, massive Teilchen ist $\gamma = 2$, für Photonen und Phononen $\gamma = 1$.

³⁹Photonen sind Teilchen mit Spin $s = 1$, und müssten somit eigentlich $2s + 1 = 3$ Einstellmöglichkeiten des Spins aufweisen. Eine Möglichkeit fällt aber weg, weil die Photonen sich stets mit Lichtgeschwindigkeit bewegen.

6 Phasenübergänge

Das Ziel dieses kurzen Kapitels ist es, anhand der van der Waals'schen Zustandsgleichung einige (auch aktuelle) Aspekte der Physik von Phasenübergängen zu beleuchten.

6.1 Die van der Waals'sche Zustandsgleichung

Das van der Waals-Gas ist ein einfaches Modell für ein reales klassisches Gas. Wie bereits in Kapitel 5 angesprochen wurde, unterscheidet sich ein reales klassisches Gas vom idealen Gas durch die Kräfte zwischen den Atomen/Molekülen, welche bei kleinen Abständen abstossend und bei grösseren Abständen anziehend sind. Diese beiden Effekte werden im van der Waals-Gas durch zwei Modifikationen der Zustandsgleichung des idealen Gases berücksichtigt:

- **Abstossung:** Wenn die Atome sich wie harte Kugel verhalten, die nicht beliebig nah zusammengebracht werden können, so reduziert sich das zur Bewegung der Atome verfügbare Volumen um den Betrag bN , wobei b das Volumen pro Atom bezeichnet. Wir nehmen also in der Zustandsgleichung die Ersetzung

$$V \rightarrow V - bN, \quad P = \frac{Nk_B T}{V} \rightarrow \frac{Nk_B T}{V - bN} \quad (6.1)$$

vor.

- **Anziehung:** Ein Atom in der Nähe der Wand des Gefässes wird von den anderen Atomen ins innere des Gases, also weg von der Wand gezogen. Durch diesen Effekt reduziert sich die Dichte an der Wand⁴⁰, und damit auch der Druck auf die Wand, gemäss

$$P = k_B T \frac{N}{V} \rightarrow k_B T \frac{N}{V} \left(1 - \frac{a}{k_B T} \frac{N}{V}\right) = P - a \left(\frac{N}{V}\right)^2. \quad (6.2)$$

Die Kombination von (6.1) und (6.2) ergibt die **van der Waals'sche Zustandsgleichung**,

$$P = \frac{Nk_B T}{V - bN} - a \left(\frac{N}{V}\right)^2, \quad (6.3)$$

die 1873 von Johannes Diderik van der Waals in seiner Dissertation aufgestellt wurde, und ihm 1910 den Nobelpreis für Physik einbrachte. Die Parameter a und b sind positive Materialkonstanten, die ein Mass für die Stärke der anziehenden Wechselwirkungen (a) bzw. die Grösse der Atome (b) darstellen.

6.2 Phasenkoexistenz und Maxwell-Konstruktion

Die Isothermen (6.3) sind bei hohen Temperaturen monoton fallend, wie beim idealen Gas. Erreicht man die *kritische Temperatur* T_c , entsteht jedoch beim kritischen Druck $P = P_c$ und dem kritischen Volumen $V = V_c$ ein Wendepunkt mit $\partial P / \partial V = 0$. Dies impliziert

⁴⁰S. R. Baierlein, *Thermal Physics*, S. 435.

gemäss (2.44) eine unendliche Kompressibilität, $\kappa_T = \infty$. Die Parameter (T_c, P_c, V_c) des kritischen Punktes sind explizit gegeben durch die Ausdrücke

$$k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3bN, \quad (6.4)$$

wie man anhand von (6.3) leicht verifiziert.

Bei Temperaturen unterhalb von T_c entsteht aus dem Wendepunkt ein Intervall mit $\partial P / \partial V > 0$, also $\kappa_T < 0$. Wie in Abschnitt 2.6 diskutiert wurde, ist ein System mit negativer Kompressibilität nicht stabil. Es kann nicht homogen bleiben, sondern zerfällt in zwei Phasen unterschiedlicher Dichte: Gas und Flüssigkeit.

Wir haben in Abschnitt 5.3 gesehen, dass die Koexistenz zweier Phasen unterschiedlicher Dichten im PV -Diagramm durch eine horizontale Isotherme beschrieben wird. Die ansteigenden Abschnitte der van der Waals-Isothermen (mit $\partial P / \partial V > 0$) müssen somit durch horizontale Teilstücke ersetzt werden⁴¹. Die Lage der horizontalen Stücke wird festgelegt durch die *Maxwell-Konstruktion*, die besagt, dass die Fläche unter der Kurve $P(V)$ bei der Ersetzung unverändert bleiben muss. Die Endpunkte der horizontalen Isotherme liegen bei den Volumina V_{fl} und V_g der flüssigen und gasförmigen Phase. Bezeichnen wir den (konstanten) Koexistenzdruck mit P_{koex} , so wird die Maxwell-Konstruktion durch die Bedingung

$$\int_{V_{fl}}^{V_g} dV [P(V) - P_{koex}] = 0 \quad (6.5)$$

ausgedrückt.

Zur Begründung von (6.5) bemerken wir zunächst, dass die Gleichgewichtsbedingung für zwei Systeme, die miteinander Teilchen austauschen können, durch die Gleichheit der chemischen Potential gegeben ist. Dies folgt aus der Definition (2.32) des chemischen Potentials und der Maximierung der Entropie, ganz analog zur Situation bei thermischem Kontakt und bei Volumenaustausch (Abschnitt 2.6). Da Flüssigkeit und Gas über ihre Grenzfläche Teilchen austauschen, lautet die Koexistenzbedingung also

$$\mu_{fl} = \mu_g. \quad (6.6)$$

Nun folgt aus der Euler-Relation (4.60) durch Bildung des Differentials auf beiden Seiten und unter Benutzung der Gibbs'schen Fundamentalform (2.34) die *Gibbs-Duhem-Relation*

$$d\mu = \frac{V}{N} dP - \frac{S}{N} dT. \quad (6.7)$$

Entlang der Isothermen verschwindet der zweite Term, sodass die Bedingung (6.6) in die Form

$$\mu_g - \mu_{fl} = \frac{1}{N} \int_{V_{fl}, P_{koex}}^{V_g, P_{koex}} V dP = 0 \quad (6.8)$$

gebracht werden kann. Man überzeugt sich leicht, dass (6.8) äquivalent ist zu (6.5).

⁴¹Aus geometrischen Gründen muss man dabei auch Teile der Isothermen mit $\partial P / \partial V < 0$ eliminieren. Sie entsprechen *metastabilen* Zuständen, wie unterkühltem Gas und überhitzter Flüssigkeit, die zwar thermodynamisch stabil sind, aber nicht den Zustand niedrigster freier Energie darstellen.

Aus (6.5) und (6.3) lassen sich die Volumina V_{fl} und V_g als Funktion des Druckes berechnen. Für $V < V_{fl}$ befindet sich das System in der flüssigen Phase, für $V > V_g$ in der Gasphase, und für $V_{fl} < V < V_g$ liegt die Koexistenz von Flüssigkeit und Gas vor. Die Phasengrenzen $V_{fl}(P)$ und $V_g(P)$ verschmelzen am kritischen Punkt; für $P > P_c$ sind Gas und Flüssigkeit *nicht mehr zu unterscheiden*. Diese bemerkenswerte Tatsache wurde 1869 von Thomas Andrews am Beispiel des CO_2 entdeckt.

6.3 Universalität und kritische Exponenten

Schreibt man den Druck P , das spezifische Volumen $v = V/N$ und die Temperatur T eines Gases in Einheiten der kritischen Parameter (6.4), so nimmt die van der Waals'sche Zustandsgleichung für alle Gase die gleiche Form an. Die Existenz einer in diesem Sinne *universellen* Zustandsgleichung, auch als *Gesetz der korrespondierenden Zustände* bezeichnet, wird empirisch bestätigt, die Form der universellen Zustandsgleichung weicht aber in der Nähe des kritischen Punktes in fundamentaler Weise von der van der Waals'schen Gleichung ab:

- Die **Koexistenzkurve** der van der Waals-Gleichung ist in der Nähe des kritischen Punktes eine Parabel, d.h. es gilt

$$V_g - V_{fl} \sim (P_c - P)^\beta \quad (6.9)$$

mit $\beta = \beta_{vdW} = 1/2$. Reale Gase zeigen stattdessen ein Potenzgesetz der Form (6.9) mit $\beta \approx 0.325$.

- Die **kritische Isotherme** des van der Waals-Gases besitzt bei $V = V_c$ einen einfachen Wendepunkt, d.h. es gilt

$$(P - P_c)|_{T=T_c} \sim |V_c - V|^\delta \quad (6.10)$$

mit $\delta = \delta_{vdW} = 3$. Experimentell findet man stattdessen $\delta \approx 4.816$.

- Die minimale Steigung der Isothermen verschwindet bei Annäherung an die kritische Temperatur linear in $T - T_c$, $\partial P / \partial V|_{V=V_c} \sim T - T_c$. Infolgedessen divergiert die **Kompressibilität** gemäss

$$\kappa_T \sim |T - T_c|^{-\gamma} \quad (6.11)$$

mit $\gamma = \gamma_{vdW} = 1$. Reale Gase zeigen aber $\gamma \approx 1.240$.

Die Beziehungen (6.9, 6.10, 6.11) definieren die *kritischen Exponenten* β , δ und γ . Sie sind nicht unabhängig, sondern durch die *Skalenrelation*

$$\delta = 1 + \gamma/\beta \quad (6.12)$$

verknüpft, die, wie man leicht nachprüft, sowohl für die van der Waals-Exponenten, als auch für die angegebenen experimentellen Werte erfüllt ist.

Die *Universalität* der kritischen Exponenten (und anderer thermodynamischer Größen und Funktionen) ist nicht auf reale Gase beschränkt; die gleichen Exponenten mit den

gleichen Zahlenwerten treten auch bei Phasenübergängen in Ferromagneten, binären Mischungen und Legierungen, und vielen anderen Systemen auf. Die Entwicklung eines theoretischen Rahmens, in dem das Phänomen der Universalität erklärt, und kritische Exponenten jenseits der van der Waals-Theorie berechnet werden können, war die zentrale Leistung der statistischen Physik in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts. Der entscheidende Durchbruch gelang um 1970, hundert Jahre nach van der Waals, mit den Arbeiten von Kenneth G. Wilson zur Renormierungsgruppe, für die er 1982 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde.