

Statistische Physik

Bei der Beschreibung physikalischer Systeme haben wir bisher mikroskopische Theorien kennengelernt.

(i) klassische Mechanik (deterministisch)

Lagrange- und Hamilton-Formalismus

exakte Lösung beschränkt auf wenige Freiheitsgrade

(selbst 3-Körper-Problem schon nicht mehr exakt lösbar)

→ Beschreibung von Gasen + Festkörpern mit $10^{20} - 10^{23}$ Freiheitsgraden mittels Lösung der Bewegungsgleichungen hoffnungslos

(ii) Quantenmechanik

statistische Theorie: Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten, bei einer Messung ein bestimmtes Ergebnis zu bekommen.

Lösung der Schrödinger-Gleichung für 10^{20} wechselwirkende Freiheitsgrade ebenfalls hoffnungslos.

Ziel der statistischen Physik ist die Erklärung der makroskopischen Eigenschaften (Druck, spezifische Wärme, Leitfähigkeiten etc.) von Vielteilchensystemen, ausgehend von einer mikroskopischen Beschreibung, insbesondere von solchen Begriffen wie "Wärme", "Temperatur", "thermisches Gleichgewicht" etc., die zwar von Menschen erfahr- und beobachtbar sind, aber in den mikroskopischen Theorien bisher nicht vorkommen.

Zunächst mag dieser Versuch hoffnungslos aussehen. Es stellt sich aber heraus, daß der scheinbare Nachteil, viele ($\sim 10^{20}$) Freiheitsgrade beschreiben zu wollen, hier tatsächlich ein Vorteil ist: Für das makroskopische Verhalten kommt es nicht auf die Details der vielen schnellen Variablen an – nur die langsamen Variablen, insbesondere die Erhaltungsgrößen, spielen eine wichtige Rolle.

A Entropie

Wir beginnen mit zwei Beispielen.

Beispiel 1: Zwei-dimensionales Gittergas ($\rightarrow$ Computer-Simulation)

Beobachtung: Das Gittergas expandiert. Bei höherer Teilchenzahl auf der linken Seite bewegen sich mehr Teilchen von links nach rechts als umgekehrt. Die umgekehrte Bewegung ist zwar möglich aber weniger wahrscheinlich (d.h. kommt bei der Wiederholung des Experiments weniger häufig vor.).

In diesem Beispiel ist die Bewegung der Teilchen auffällig.

Das System expandiert von den meisten Anfangsbedingungen aus.

Grund: Die Zahl der Konfigurationen mit (zu etwa) gleicher Zahl Teilchen in rechter und linker Hälfte ist sehr viel höher als die Zahl der Konfigurationen mit ungleicher Zahl.

Das können wir berechnen: N Teilchen auf M Gitterpositionen

Wieviele Möglichkeiten gibt es, N -mal aus M Gitterpunkten zu wählen?

→ erstes Teilchen M Möglichkeiten

→ zweites Teilchen $M(M-1)$ Möglichkeiten

$$\hookrightarrow \Omega = \frac{M!}{(M-N)! N!} = \binom{M}{N}$$

↑ Faktor $\frac{1}{N!}$ da Teilchen kein Label 1, 2, ... tragen

$$M = 100, N = 50$$

$$\begin{pmatrix} M \\ N \end{pmatrix} = 10^{29}$$



$$M = 75, N = 50$$

$$\binom{M}{N} = 5 \cdot 10^{19}$$



$$M = 50, N = 50$$

$$\begin{pmatrix} M \\ N \end{pmatrix} = I$$



Wenn alle Kombinationen gleich häufig auftreten, die Dynamik also nicht einzelne Konfigurationen auszeichnet, dann finden wir (in wiederholten Experimenten)

- alle Teilchen in der linken Hälfte in 10^{-29} der Fälle
- alle Teilchen im linken $\frac{3}{4}$ des Gitters in $\frac{5 \cdot 10^{19}}{10^{29}} \approx 5 \cdot 10^{-10}$ der Fälle

Dynamik, die in einer seltenen Konfiguration startet, führt (in einer großen Zahl der Fälle) zu einem Zustand mit großer Zahl an Konfigurationen.

Also etwa startend aus Zustand 1: alle Teilchen in der linken Hälfte

Zustand 2: alle Teilchen im linken $\frac{3}{4}$ des Gitters

⋮

Beispiel 2: Rubik's cube (Zauberwürfel)

Anfangs geordneten Würfel durch die Reihen geben; jede(r) macht einen Zug. Warum verliert der Würfel seine Eigenschaft, dass die Seiten jeweils die gleiche Farbe haben, sehr schnell?

Grund: Es gibt sehr viele Konfigurationen des Würfels, aber nur wenige haben (alle) Seiten in der gleichen Farbe.

Ein 3×3 Würfel mit 6 Farben hat

→ Zahl der Vertauschungen der 12 Kantenwürfel

→ Jeder der 12 Kantenwürfel hat 2 Konfigurationen

$$8! \cdot 3^8 \cdot 12! \cdot 2^{12} = 519\,024\,039\,293\,878\,272\,000 \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ Konfigurationen}$$

→ Jeder der 8 Eckenwürfel kann 3 Konfigurationen annehmen

→ Zahl der Vertauschungen der 8 Eckenwürfel

Die Zahl der Konfigurationen, die sich ohne Auseinandernehmen des Würfels realisieren lässt, ist um einen Faktor $3 \times 2 \times 2 = 12$ kleiner

↳ insgesamt $\Omega \approx 4 \cdot 10^{19}$ Konfigurationen.

Tritt jede Konfiguration gleich häufig auf, so finden wir den "perfekten Würfel" in nur $\frac{1}{4 \cdot 10^{19}}$ Konfigurationen.

Analog lässt sich berechnen, wie häufig eine perfekte Seite, zwei perfekte Seiten usw. auftreten: Zahl der Konfigurationen mit 1, 2, ... perfekten Seiten geteilt durch Gesamtzahl der Konfigurationen

$$\frac{\Omega_{\text{eine Seite}}}{\Omega_{\text{gesamt}}} \longrightarrow \text{Häufigkeit des Zustands "eine Seite perfekt"}$$

Beginnen wir in einem Zustand mit niedrigem Ω (z.B. perfekter Würfel $\Omega=1$) so führt eine Dynamik, die keine Konfiguration auszeichnet (z.B. zufällige Züge) rasch zu einem Zustand mit hohem Ω .

Zur Definition von Ω haben wir bestimmte Konfigurationen (etwa alle Konfigurationen mit einer perfekten Seite, ...) zusammengefasst zu einer "makroskopischen Beschreibung": Würfel zu $\frac{1}{6}$ gelöst, ...

In der statistischen Physik betrachten wir Vielteilchensysteme, die sehr viele unterschiedliche Konfigurationen annehmen können. Jede einzelne Konfiguration beschreibt dabei das System auf mikroskopischer Ebene und wird daher auch als Mikrozustand bezeichnet.

Beispiele:

- klassisches Vielteilchensystem mit N Teilchen
 - ↳ verallgemeinerte Koordinaten $q = (q_1, \dots, q_{3N})$ und Impulse $p = (p_1, \dots, p_{3N})$ + Hamiltonfunktion $H(q, p)$

Wir betrachten stets zeitunabhängige, abgeschlossene Systeme

- quantenmechanische Vielteilchensysteme
 - ↳ Eigenzustände $|\psi\rangle$ des Hamilton-Operators

$$H|\psi\rangle = E_\psi |\psi\rangle$$

$|\psi\rangle$ ist festgelegt durch N Quantenzahlen

$$\psi = (m_1, m_2, \dots, m_N)$$

↳ diskret, endlich oder unendlich viele Werte

Bsp.: Drehimpuls $|e, m\rangle$ $e = 0, 1, 2, 3, \dots$ $-e \leq m \leq e$

- Spinzustände $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ in einem Festkörper

↳ etwa Ising Spins $\uparrow, \downarrow$

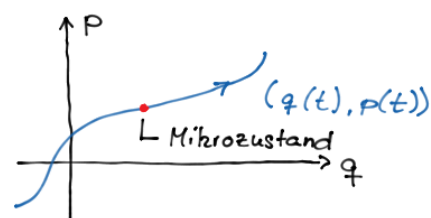
+ Wechselwirkung $H(\{s_1, \dots, s_N\})$

↳ Bsp.: $H = \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j$ Ising-Modell

Ein oft betrachtetes Beispiel wird das ideale Gas sein: N nicht-wechselwirkende Teilchen in einem Würfel der Kantenlänge L und Volumen $V = L^3$.

Der Einfachheit halber bezeichnen wir einen Mikrozustand mit $\Gamma = \{q_i, p_i\}$.

Γ ist ein Punkt im $6N$ -dimensionalen Phasenraum



Makroskopisch ist das System unter anderem durch Erhaltungsgrößen wie der Energie charakterisiert.

└ Für Systeme ohne Wechselwirkungen oder kurzreichweitigen WW gilt $E \propto N$,
d.h. die Energie pro Teilchen ist konstant $\rightarrow$ extensive Größe

Die Zahl der Mikrozustände mit Energie $E - \Delta E < E(q) \leq E$ nennen wir $\Omega(E)$

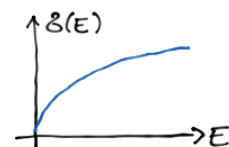
In vielen Fällen wächst Ω exponentiell mit der Zahl der Freiheitsgrade.

Daher betrachten wir für gewöhnlich den Logarithmus von $\Omega(E)$ und nennen

$$\delta(E) = \ln \Omega(E)$$

die (Boltzmann-) Entropie des Systems bei Energie E .

Die Entropie ist der zentrale Begriff der statistischen Physik.



Randnotiz: Wir haben die Abhängigkeit von ΔE unterdrückt.

Tatsächlich hängt $\delta(E)$ nur sehr schwach von ΔE ab.

Dies lässt sich durch einen Vergleich von $\delta_{\Delta E_1}(E)$ und $\delta_{\Delta E_2}(E)$ bei einer Zustandsdichte $\omega(E)$, d.h. $\Omega_{\Delta E}(E) = \omega(E) \cdot \Delta E$, zeigen lässt

$$\begin{aligned} \delta_{\Delta E_1}(E) &= \ln \Omega_{\Delta E_1}(E) \\ &= \ln(\omega(E) \Delta E_1) \\ &= \ln(\omega(E) \Delta E_2) + \ln \frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} \\ &= \underbrace{\delta_{\Delta E_2}(E)}_{\substack{\text{skaliert mit der} \\ \# \text{ Freiheitsgrade} \\ O(N)}} + \underbrace{\ln \frac{\Delta E_1}{\Delta E_2}}_{O(\ln N)} \end{aligned}$$

Energieaustausch zwischen zwei thermisch gekoppelten Systemen

Wir betrachten zwei Systeme 1 und 2, die nicht miteinander wechselwirken.

System 1 hat Energie E_1 und $\Omega_1(E_1)$ Mikrozustände

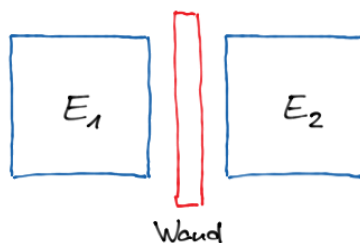
System 2 hat Energie E_2 und $\Omega_2(E_2)$ Mikrozustände

Ein Gesamtsystem aus 1 und 2 hat

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2) \quad \text{Mikrozustände.}$$

Dabei nehmen wir an, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen den Systemen 1+2 vernachlässigbar klein ist. Dies ist etwa für kurzreichweitige Interaktionen der Fall.

Jetzt bringen wir System 1 und 2 in thermischen Kontakt: Eine Wand zwischen den beiden Systemen kann Energie zwischen ihnen austauschen. Die Wand selbst ist allerdings nicht beweglich. Die Gesamtenergie des Systems $E = E_1 + E_2$ ist erhalten.



Durch den thermischen Kontakt kann sich jetzt etwa die Energie E_1 verändern. Entsprechend ändert sich dann (wegen Energieerhaltung) E_2 und entsprechend auch

$$\Omega(E_1, E) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1) .$$

Welchen Wert wird E_1 annehmen?

Wenn alle Mikrozustände unter der Dynamik des Gesamtsystems äquivalent sind (d.h. gleich häufig auftreten), dann nimmt E_1 den Wert an, bei dem

$$\boxed{\Omega(E_1, E) \text{ maximal ist.}}$$

Es soll also gelten

$$0 = \frac{\partial \Omega(E_1, E)}{\partial E_1} = \frac{d\Omega_1}{dE_1} \Omega_2(E - E_1) + \Omega_1(E_1) \frac{d\Omega_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} \stackrel{=-1}{=} \\ = \frac{d\Omega_1}{dE_1} \Omega_2(E - E_1) - \Omega_1(E_1) \frac{d\Omega_2}{dE_2}$$

$$\Leftrightarrow 0 = \frac{1}{\Omega_1(E_1)} \frac{d\Omega_1}{dE_1} - \frac{1}{\Omega_2(E_2)} \frac{d\Omega_2}{dE_2}$$

$$\rightarrow \frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{d\beta_1}{dE_1} = \frac{d\beta_2}{dE_2}}$$

Was passiert also?

Die Systeme tauschen so lange Energie aus, bis E_1 und $E_2 = E - E_1$ den Wert angenommen haben, bei dem $\Omega(E_1, E)$ bzw. $\beta(E_1, E) = \beta_1(E_1) + \beta_2(E - E_1)$ maximal ist.

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{d(\beta_1 + \beta_2)}{dt} = \frac{d\beta_1}{dE_1} \cdot \frac{dE_1}{dt} + \frac{d\beta_2}{dE_2} \cdot \frac{dE_2}{dt} = \left(\frac{d\beta_1}{dE_1} - \frac{d\beta_2}{dE_2} \right) \cdot \frac{dE_1}{dt}$$

E_1 wächst also an, wenn $\frac{d\beta_1}{dE_1} > \frac{d\beta_2}{dE_2}$ ist.

Wir interpretieren den Energieaustausch (bei sonst unveränderten Systemen 1+2) als den Austausch von Wärme.

Mikroskopisch bewegen sich z.B. die Moleküle in einem System etwas schneller und können diese zusätzliche Energie auf das andere System übertragen, ohne daß sich sonst an der Teilchenzahl oder anderen Systemparametern etwas ändert.

Wärme fließt also von einem System mit niedrigem $\frac{d\beta}{dE}$ zu einem System mit hohem $\frac{d\beta}{dE}$.

Dies motiviert uns, die absolute Temperatur zu definieren als

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{d\mathcal{S}}{dE}$$

Wärme fließt also von einem System hoher Temperatur zu einem System niedriger Temperatur. Bei $\Theta_1 = \Theta_2$ fließt keine Wärme. Man sagt, die beiden Systeme befinden sich im thermischen Gleichgewicht $E_1 = E_1^*$ mit

$$\left. \frac{d\mathcal{S}_1}{dE_1} \right|_{E_1^*} = \left. \frac{d\mathcal{S}_2}{dE_2} \right|_{E_2^* = E - E_1^*}$$

- ① Wir können natürlich eine beliebige, monotone Funktion von $\frac{d\mathcal{S}}{dE}$ als Temperatur bezeichnen. Wir werden allerdings finden, daß Θ bis auf eine Wahl der Temperaturskala mit jener Temperatur übereinstimmt, die wir anhand eines Gasthermometers bestimmen können.

$$\Theta = k_B \cdot T$$

Joules — | — Grad Kelvin

— Boltzmann Konstante
mit $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

Es ist sinnvoll, den Umrechnungsfaktor k_B auch in die Definition der Entropie aufzunehmen

$$S(E) = k_B \cdot \mathcal{S}(E) = k_B \cdot \ln \Omega(E) \quad \text{Boltzmann-Entropie}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

Die Boltzmann-Konstante k_B ist eine willkürliche Konstante (keine Naturkonstante), die sich aus den Einheiten von Energie und Temperatur ergibt. Entsprechend ist $S = k_B \cdot \ln \Omega$ die Wahl eines bestimmten Skala für die Entropie.

② Extensivität der Entropie

Betrachten wir nun zwei gleichartige Systeme (etwa 1l Gas + 1l Gas).

Die Zahl der Mikrozustände Ω hänge dabei z.B. von Energie, Volumen und Teilchenzahl ab $\Omega = \Omega(E, V, N)$

$$\text{Mit } E = E_1 + E_2 = 2E_1$$

$$V = V_1 + V_2 = 2V_1$$

$$N = N_1 + N_2 = 2N_1$$

heben wir für das Gesamtsystem

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \cdot \Omega_2(E_2, V_2, N_2)$$

$$\rightarrow \Omega(2E, 2V, 2N) = \Omega(E, V, N) \cdot \Omega(E, V, N) = [\Omega(E, V, N)]^2$$

$$\rightarrow S(2E, 2V, 2N) = 2 \cdot S(E, V, N)$$

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

Wähle nun $\lambda = \frac{1}{N}$, so daß

$$S\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = \frac{S(E, V, N)}{N} \quad \rightarrow \quad S(E, V, N) = N \cdot \underbrace{S\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, 1\right)}_{\substack{e \\ v}}$$

Die Entropie ist eine extensive Größe.

Die Temperatur hingegen ist eine intensive Größe.

$$\frac{\partial S}{\partial E} = N \cdot \underbrace{\frac{1}{N}}_{\frac{de}{dE}} \cdot \frac{\partial S(e, v, 1)}{\partial e}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = N \cdot \left(\frac{1}{N}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 S(e, v, 1)}{\partial e^2} = O\left(\frac{1}{N}\right)$$

③ Wie scharf ist das Maximum in $\Omega(E_1, E)$?

Wir entwickeln dazu $S(E)$ nahe E^* in Potenzen von $\eta = E - E^*$

$$S(E) = S(E^*) + \underbrace{\frac{dS}{dE}}_{\frac{1}{T}} \bigg|_{E^*} \eta + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{d^2S}{dE^2}}_{-\lambda} \bigg|_{E^*} \eta^2 + \dots$$

Für die Entropie des Gesamtsystems haben wir dann

$$\underbrace{k_B \ln(\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2))}_{S_1(E_1) + S_2(E_2)} = k_B \ln(\Omega_1(E_1^*) \cdot \Omega_2(E_2^*)) + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \eta - \frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) \eta^2$$

$\frac{dS_2}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} \cdot \frac{dE_2}{dE_1}$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{dS_1}{dE_1} \bigg|_{E_1^*} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{dS_2}{dE_2} \bigg|_{E_2^*}$$

$$\lambda_1 = - \frac{d^2S_1}{dE_1^2} \bigg|_{E_1^*} \quad \lambda_2 = - \frac{d^2S_2}{dE_2^2} \bigg|_{E_2^*}$$

Im thermischen Gleichgewicht verschwindet der lineare Term.

Um nun ein Maximum bei E_1^* zu erhalten, muß gelten

$$\frac{d^2S}{dE^2} < 0 \quad (\text{d.h. } S(E) \text{ ist konkav})$$

Ist nun die Wahrscheinlichkeit $P(E_1)$ von E_1 proportional zu $\Omega(E_1, E)$

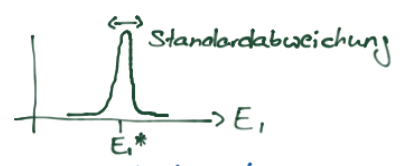
dann haben wir $\ln P(E_1) \simeq \ln P(E_1^*) - \frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) \eta^2 / k_B$

$$\rightarrow P(E_1) \simeq P(E_1^*) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) \cdot (E_1 - E_1^*)^2 / k_B\right)$$

Die Fluktuationen von ΔE_1 folgen (wenn sie klein sind) einer Gauß-Verteilung.

Die Varianz dieser Fluktuationen ist $\frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2} = \frac{1}{\underbrace{\left| \frac{d^2S_1}{dE_1^2} \right|}_{O(1/N)} + \underbrace{\left| \frac{d^2S_2}{dE_2^2} \right|}_{O(1/N)}} \propto N$

$$\rightarrow \frac{\text{Standardabweichung von } \Delta E_1}{E_1^*} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$



E_1 fluktuiert nur sehr wenig im Vergleich zu seinem Mittelwert, d.h.

$\Omega(E_1, E)$ hat ein sehr scharfes Maximum bei E_1^* .

Grund: $\Omega_1(E_1)$ steigt sehr schnell mit E_1 an (exponentiell!),

$\Omega_2(E - E_1)$ fällt sehr schnell mit E_1 ab.

- ④ Als Spezialfall wollen wir die Situation betrachten, in der eines der beiden Systeme sehr viel größer ist als das andere (aber selbst das kleinere System ist immer noch makroskopisch).

Beispiel: Bioflasche im Badensee

Gesamtenergie: $E_1 + E_2 = E$

$$\begin{aligned}
 k_B \ln \Omega &= \underbrace{k_B \ln \Omega_1(E_1)}_{\text{kleines System}} + \underbrace{k_B \ln \Omega_2(E-E_1)}_{\text{großes System}} = S_1(E_1) + S_2(E-E_1) \\
 &\approx S_1(E_1) + S_2(E) - \left. \frac{\partial S_2}{\partial E} \right|_E \cdot E_1 \\
 &= S_1(E_1) - \frac{E_1}{T} + \text{Konstante}
 \end{aligned}$$

Das Maximum $\max_{E_1} (S_1(E_1) - \frac{E_1}{T})$ ergibt die Gesamtentropie von System 1 und einem Wärmebad der Temperatur T . Hierbei kann T als fester Parameter aufgefaßt werden.

$S_1(E_1) - E_1/T$ hängt dann nur von E_1 und der entsprechenden Temperatur ab, beschreibt aber das Gesamtsystem von System 1 und dem Wärmebad 2. Das große System 2 ist durch seine Temperatur T ausreichend charakterisiert. System 2 ist ein Wärmebad oder besser Temperaturreservoir, da bei Austausch von Energie mit System 1 seine Temperatur unverändert bleibt.

$T(E-E_1) \approx T(E)$ für alle E_1 , die System 1 annehmen kann.

Volumenaustausch zwischen zwei mechanisch gekoppelten Systemen

Bei unseren bisherigen Betrachtungen zur Zahl der Mikrozustände $\Omega(E)$ haben wir bislang primär eine Abhängigkeit von der Energie beschrieben. Nun wollen wir weitere Parameter des Vielteilchensystems betrachten, deren Änderung wie im Falle der Energie zu einer Änderung der Zahl der Mikrozustände und damit auch der Entropie führt.

Für ein Gas nicht-wechselwirkender Teilchen betrachten wir als zusätzliche Parameter typischerweise das Volumen V und die Teilchenzahl N .

└ Für ein Quantengas freier Teilchen in 1d betrachten wir zusätzlich

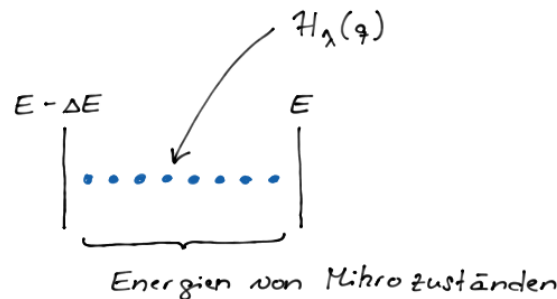
$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi \cdot n_i}{L} \right)^2 \quad \text{mit Impuls-Quantisierung } k = \frac{\pi n}{L}$$

$$\rightarrow E = E_{\vec{n}}(L) \quad \text{mit } \vec{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \vdots \\ n_N \end{pmatrix}$$

Wir wollen im folgenden zunächst die Änderung der Entropie unter Änderung eines freien Parameters betrachten und dann fragen, wie die Entropie-Änderung zwei mechanisch gekoppelte Systeme beeinflusst.

Zustandsdichte und externe Parameter

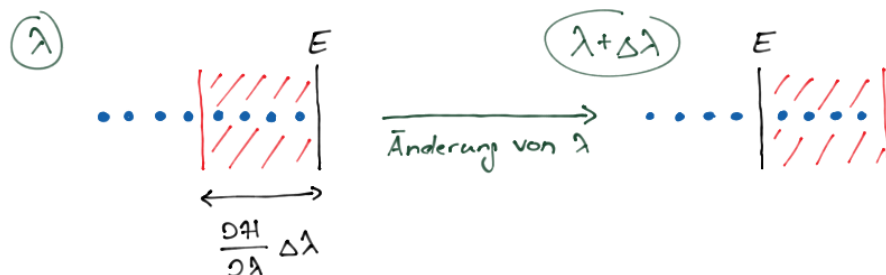
Die Energie $\mathcal{H}_\lambda(q)$ eines Mikrozustandes hänge von einem zusätzlichen freien Parameter λ ab.



Ändert sich dieser Parameter λ zu $\lambda + \Delta\lambda$, so ändert sich die Energie von $\mathcal{H}_\lambda(q)$ zu $\mathcal{H}_\lambda(q) + \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(q)}{\partial \lambda} \cdot \Delta\lambda$.

Wir können nun fragen, wieviele Mikrozustände durch diese Änderung $\Delta\lambda$ eine der beiden Energiegrenzen bei E und $E - \Delta E$ durchqueren.

Einfaches Beispiel: Alle Mikrozustände q haben den gleichen Wert von $\frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(q)}{\partial \lambda}$.



Alle Mikrozustände bewegen sich um $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda$ nach rechts, so daß all jene Zustände, die weniger als $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda$ von E entfernt sind, diese Energiegrenze passieren.

Als nächsten Schritt wollen wir berücksichtigen, daß nicht alle Mikrozustände denselben Wert von $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}$ haben. Wir müssen also zwischen Mikrozuständen mit unterschiedlichen Werten von $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}$ unterscheiden und definieren daher

$$\Omega_\gamma(E, \lambda)$$

als Zahl der Mikrozustände q mit $E - \Delta E < \mathcal{H}_\lambda(q) \leq E$ und $\gamma < \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(q)}{\partial \lambda} \leq \gamma + \Delta\gamma$ (Die Abhängigkeit von ΔE und $\Delta\gamma$ ist dabei impliziert.)

Es gilt

$$\Omega(E, \lambda) = \sum_\gamma \Omega_\gamma(E, \lambda)$$

Dies ist eine Summe über Intervalle der Breite $\Delta\gamma$.

Die Zahl der Mikrozustände mit $\frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} = \gamma$, welche die obere Grenze passieren ist

$$\underbrace{\frac{\Omega_\gamma(E, \lambda)}{\Delta E}}_{\text{Zahl der Zustände pro Energie-Intervall = "Zustandsdichte"}} \cdot \underbrace{\gamma \cdot \Delta \lambda}_{\text{Energie-Intervall}} = \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda$$

Die Gesamtzahl der Mikrozustände, welche die obere Grenze passieren, ist dann

$$\nu(E) = \sum_{\gamma} \frac{\Omega_{\gamma}(E, \lambda)}{\Delta E} \cdot \gamma \cdot \Delta \lambda$$

$$\equiv - \frac{\Omega(E, \lambda)}{\Delta E} \cdot \bar{\gamma} \cdot \Delta \lambda$$

$$\text{mit } \bar{\gamma} = \bar{\gamma}_{\lambda}(E) = - \frac{1}{\Omega(E, \lambda)} \cdot \sum_{\gamma} \Omega_{\gamma}(E, \lambda) \gamma$$

Intuitives Bild: Regentropfen bewegen sich mit Geschwindigkeit v .

Pro Zeiteinheit treffen $\rho(v) \cdot v$ Tropfen auf eine gegebene Fläche.

Integration über v gibt dann die Gesamtzahl der Tropfen.



Um nun zu sehen, wie sich die Gesamtzahl der Mikrozustände im Intervall $[E - \Delta E, E]$ verändert, müssen wir mit $\nu(E - \Delta E)$ vergleichen

$$\frac{\partial \Omega(E, \lambda)}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda = \underbrace{\nu(E - \Delta E)}_{\text{Einführung links}} - \underbrace{\nu(E)}_{\text{Ausfluss rechts}} \approx - \frac{\partial \nu}{\partial E} \cdot \Delta E = + \frac{\partial}{\partial E} (\Omega(E, \lambda) \cdot \bar{\gamma}) \cdot \Delta \lambda$$

$$\rightarrow \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial E} (\Omega(E, \lambda) \cdot \bar{\gamma}(E, \lambda)) = \frac{\partial \Omega}{\partial E} \cdot \bar{\gamma} + \Omega \cdot \frac{\partial \bar{\gamma}}{\partial E}$$

Teilen wir beide Seiten durch $\Omega(E, \lambda)$ und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Omega = \frac{\partial \beta(E, \lambda)}{\partial \lambda} \\ &= \frac{\partial \beta(E, \lambda)}{\partial E} \cdot \bar{\gamma} + \frac{\partial \bar{\gamma}(E, \lambda)}{\partial E} \end{aligned}$$

Wir wissen schon, daß β und E extensiv zu der Teilchenzahl N sind.

$$\text{Ebensolches gilt für } \bar{\gamma} = - \sum_{\gamma} \underbrace{\frac{\Omega_{\gamma}(E, \lambda)}{\Omega(E, \lambda)}}_{P_{\gamma}(E, \lambda)} \cdot \underbrace{\gamma}_{\frac{\partial E}{\partial \lambda} \text{ extensiv!}} < N \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \bar{\gamma}}{\partial E} \text{ ist intensiv}$$

Für $N \gg 1$ dominiert also der erste, extensive Term auf der rechten Seite, d.h.

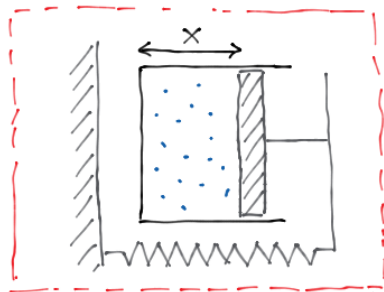
$$\boxed{\frac{\partial \beta}{\partial \lambda} = \frac{\partial \beta}{\partial E} \cdot \bar{\gamma} = \frac{1}{\Theta} \cdot \bar{\gamma}}$$

$\bar{\gamma} = - \frac{\partial E}{\partial \lambda}$ kann als durchschnittliche Energieänderung des Systems durch Änderung des Parameters λ interpretiert werden – eine Art Kraft, wie wir im nächsten Beispiel sehen.

Mechanisch gekoppelte Systeme

Wir wollen ein System mit $\Omega_1(E_1, \lambda)$ Zuständen betrachten.

Beispiel: Wir betrachten ein Gas und der Parameter $\lambda = x$ beschreibt die Position eines Kolben mit linearer Feder $E_F = \frac{1}{2} kx^2$.



Der Kolben sei mechanisch beweglich und reibungsfrei. Er ist aber wie die Wände undurchlässig für Teilchen oder Wärme.

Gesamtsystem
Energie E

Das Gesamtsystem besitzt die Gesamtenergie $E = E_1 + E_F$.

Die Gesamtzahl der Mikrozustände ist

$$\Omega_1(E_1, x)$$

Die Feder als mechanisches System hat nur einen Mikrozustand.

Welcher Wert von x entspricht der größten Zahl von Mikrozuständen?

$$0 = \frac{d \ln \Omega_1}{dx} = \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \cdot \frac{\partial E_1}{\partial x} + \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial x} = \frac{1}{\Theta} \left(-kx + \bar{\gamma} \right)$$

$$\frac{\partial E_1}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (E - E_F) = -kx$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{\Theta} \quad \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = \frac{1}{\Theta} \cdot \bar{\gamma} \quad (\text{siehe oben})$$

Es wird also ein mechanisches Gleichgewicht erreicht für $\bar{\gamma} = +kx$.

Denn: Die Entropie $\mathcal{S}(E_1, x) = \mathcal{S}(E_1(x), x) = \ln \Omega(E_1(x), x)$ fällt mit x ab (Volumenverkleinerung führt zu kleinerer Entropie, siehe oben).

Andererseits wächst $\mathcal{S}$ für größeres E_1 (denn $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E_1} = \frac{1}{\Theta} > 0$), was aber auch einem abfallenden x entspricht ($E_1 = E - \frac{1}{2} kx^2$). Gegenläufige Effekte!

Dementsprechend hat $\Omega_1(E, (x), x)$ wieder ein scharfes Maximum im Gleichgewicht.

- ① Mikroskopisch entsteht diese Kraft durch die Kollision vieler Gasteilchen mit dem Kolben. Durch Bewegung des Kolbens ändern sich die Impulse (und Energien) der Teilchen, da sie mit einem sich bewegenden Kolben kollidieren.

② Wir können

$$\bar{\gamma} = - \sum_{\gamma} \underbrace{\frac{\Omega_{\gamma}(E, x)}{\Omega(E, x)}}_{P_{\gamma}(E, x)} \gamma = - \frac{\overline{\partial E(x)}}{\partial x}$$

als Kraft des Gases, welche auf den Kolben wirkt, interpretieren.

Damit haben wir $-\frac{\overline{\partial E(x)}}{\partial x} = \bar{\gamma} = \Theta \cdot \frac{\partial \mathcal{S}(E, x)}{\partial x} = T \cdot \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x}$

③ Schreiben wir nun $A \cdot dx = dV$ (Volumenänderung bei Fläche A des Kolbens) und bezeichnen die entsprechende Kraft als Druck p (Kraft pro Fläche)

$$p = T \cdot \frac{\partial \mathcal{S}(E, V)}{\partial V}$$

Wir finden also eine Analogie zwischen thermischem und mechanischem Gleichgewicht.

Thermisches Gleichgewicht: Zwei Systeme mit gleichem $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E}$ sind in therm. Gleichgewicht $\rightarrow$ kein Energiefluß

Mechanisches Gleichgewicht: System mit $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} = p \cdot \frac{1}{T}$ ist in mechanischem Gleichgewicht $\rightarrow V$ ändert sich nicht.

Zusammenfassung:

Aus der Zahl der Mikrozustände einer bestimmten Energie hatten wir die Entropie definiert. Diese Größe bestimmt wie ein System Energie mit einem zweiten System austauscht (z.B. via Wärmeaustausch oder Energieänderung durch Änderung eines Systemparameters). Annahme dabei ist, daß sich die Energien der einzelnen Teilsysteme so ändert, daß die Entropie des Gesamtsystems maximiert wird.

Wir werden diese Annahme später aus dem "grundlegenden Postulat", daß alle Mikrozustände des Gesamtsystems (zu einer Energie) gleich wahrscheinlich sind, motivieren. Diese statistische Grundlage der Entropie ist Thema des nächsten Vorlesungsabschnitts.

Zuvor wollen wir aber die Entropie von einem konkreten Systemen berechnen.

Das ideale Gas

Wir wollen die Entropie eines idealen Gases auf zwei Arten berechnen – sowohl klassisch als auch quantenmechanisch.

In beiden Fällen betrachten wir N nicht-wechselwirkende Teilchen der Masse m in einem kubischen Behälter mit Kantenlänge L und Volumen $V = L^3$.

I. Verdünntes Quantengas

Wir beginnen mit der quantenmechanischen Betrachtung ausgehend vom Hamilton-Operator

$$\hat{H}(N, V) = \sum_{i=1}^N \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{U(\vec{q}_i)}_{\text{potentielle Energie}} \right)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad U(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x, y, z \leq L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Dieses Modell des idealen Gases vernachlässigt

- (i) Wechselwirkungen zwischen den Teilchen
(Terme $V(\vec{q}_i, \vec{q}_j)$ in $\hat{H}$)
- (ii) Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade
 $\Rightarrow$ einatomiges Gas
- (iii) innere elektronische Anregungen der Atome

Die quantenmechanische Wellenfunktion ψ verschwindet außerhalb des Volumens. Durch die Einschränkung auf ein endliches Volumen sind die Impulse quantisiert

$$p_i = \begin{pmatrix} n_i^{(x)} \\ n_i^{(y)} \\ n_i^{(z)} \end{pmatrix} \cdot \frac{\pi \hbar}{L} \quad \text{mit } n_i^{(x,y,z)} = 1, 2, \dots$$

Ein Mikrozustand r lässt sich damit durch $3N$ Impulse beschreiben

$$E_r = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_{\alpha}^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{\alpha=1}^{3N} n_{\alpha}^2$$

$n_1 = n_1^{(x)}$
 $n_2 = n_1^{(y)}$
 $\vdots$
 $\longleftarrow$ Summe über $3N$ Freiheitsgrade

Wir können nun die Zahl der Mikrozustände r mit $E_r \leq E$ berechnen

$$\bar{\Phi}(E) = \sum_{r: E_r \leq E} 1$$

und daraus $\Omega(E) = \bar{\Phi}(E) - \bar{\Phi}(E - \Delta E)$

Es gilt: $\bar{\Phi}(E) = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \cdots \sum_{n_{3N}=1}^{\infty} 1$
 $E_r \leq E$

$$\approx \int_0^{\infty} dn_1 \int_0^{\infty} dn_2 \cdots \int_0^{\infty} dn_{3N} 1$$

$E_r \leq E$

$$= \frac{1}{2^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} dn_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dn_{3N} 1$$

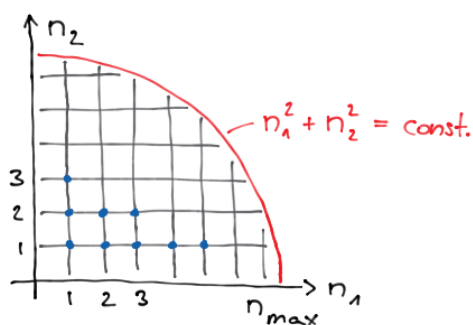
$E_r \leq E$

wenn nun typischerweise viele Werte von n beitragen, d.h. $p^{\text{typisch}} = \frac{\pi \hbar}{L} \cdot n^{\text{typisch}} \gg \frac{\pi \hbar}{L}$

$$p_i = \frac{\pi \hbar}{L} n_i$$

$$= \left(\frac{L}{2\pi \hbar} \right)^{3N} \int dp_1 \cdots \int dp_{3N} 1$$

$\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E$



Das Integral über p_i ist das Volumen einer 3N-dimensionalen Kugel mit Radius

$$R^2 = 2mE$$

$$p_{\max} = \frac{\pi \hbar}{L} n_{\max} = \sqrt{2mE}$$

Das Volumen einer Kugel mit Radius R in $3N$ Dimensionen ist ($\rightarrow$ Übung)

$$V_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} R^{3N} \approx \left(\frac{\pi}{3/2e} \cdot \frac{R^2}{N} \right)^{3N/2}$$

$N! \approx \left(\frac{N}{e} \right)^N$

Bevor wir alles zusammenfassen, müssen wir in einem letzten Schritt berücksichtigen, daß die N Teilchen ununterscheidbar sind. Wir haben dies bislang nicht berücksichtigt und etwa "Teilchen 1 in Zustand 1 und 2 in 2" und "1 in 2 und 2 in 1" als 2 Mikrozustände gezählt, obwohl es sich bei nicht unterscheidbaren Teilchen um einen Zustand handelt.

Eine einfache Korrektur besteht darin $\bar{\Phi}$ durch $N!$ zu teilen. Dabei macht man allerdings einen Fehler, wenn zwei Teilchen im selben Zustand sind (was schon korrekt als ein Mikrozustand gezählt wird). Bei hohen Energien (und vielen Mikrozuständen) passiert dies selten; bei niedrigen Energien werden wir später neue Effekte finden, die davon abhängen, wie Teilchen sich im selben Zustand verhalten und ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt.

$$\bar{\Phi}(E) = \frac{1}{N!} \quad \bar{\Phi}'(E) = \left(\frac{e}{N}\right)^N \cdot \left(\frac{L}{2\pi h}\right)^{3N} \cdot \left(\frac{\pi}{3/2e} \cdot \frac{2mE}{N}\right)^{3N/2}$$

$$\ln \bar{\Phi}(E) = \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{E}{N}\right) + N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{e^{2/3} \pi 2m}{3/2e \cdot h^2} \right)$$

$$= \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{E}{N}\right) + N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \left(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right)$$

Sackur - Tetrode
Gleichung

Damit können wir die Zustandsdichte $\Omega(E) = \bar{\Phi}(E) - \bar{\Phi}(E - \Delta E)$ berechnen.

$$\bar{\Phi}(E) = c' \cdot E^{3N/2}$$

$$\rightarrow \bar{\Phi}(E - \Delta E) = c' \cdot (E - \Delta E)^{3N/2} = c' \cdot \left(\frac{E - \Delta E}{E} \right)^{3N/2} \cdot E^{3N/2} = \underbrace{\left(\frac{E - \Delta E}{E} \right)^{3N/2}}_{\ll \bar{\Phi}(E)} \cdot \bar{\Phi}(E)$$

« 1 für $N \gg 1$ »

Somit

$$\mathcal{G}(E, V) = \ln \Omega(E, V) = \ln [\bar{\Phi}(E, V) - \bar{\Phi}(E - \Delta E, V)]$$

$$\approx \ln \bar{\Phi}(E, V) = \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{E}{N}\right) + N \ln \frac{V}{N} + N \cdot \ln c$$

$$\rightarrow \Omega \propto e^N$$

$\bar{\Phi}(E)$ ist wegen seines rapiden Anstiegs mit E ($\sim E^{10^{24}}$) dominiert durch die Mikrozustände am Rand des Volumens. In sehr hohen Dimensionen ist der Unterschied zwischen Oberfläche und Volumen vernachlässigbar. Dies ist auch der Grund, weshalb $\mathcal{G} = \ln \Omega$ nicht von ΔE abhängt.

Durch Ableitung nach E und V erhalten wir schließlich Gleichungen für die Temperatur T und den Druck p

$$\bullet \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = k_B \cdot \frac{3}{2} N \cdot \frac{1}{E}$$

$$\rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{kalorische Zustandsgleichung}$$

$$\bullet \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = k_B N \cdot \frac{1}{V}$$

$$\rightarrow pV = k_B \cdot NT \quad \text{thermische Zustandsgleichung}$$

II. Klassisches Gas

Ein Mikrozustand eines Systems aus N klassischen Teilchen ist durch $3N$ Positionen q_α und Impulse p_α spezifiziert. (q_α und p_α sind kontinuierlich.)

Die klassische Hamilton-Funktion für nicht-wechselwirkende Teilchen ist

$$H(q, p) = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{p_\alpha^2}{2m} \quad \text{für } 0 \leq q_\alpha \leq L, \text{ sonst } +\infty$$

Die Zahl der Mikrozustände lässt sich durch das Phasenraumvolumen mit $H(q, p) \leq E$ beschreiben

$$\Gamma_E = \underbrace{\int_0^L dq_1 \int_0^L dq_2 \cdots \int_0^L dq_{3N}}_{H(q, p) \leq E} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \int_{-\infty}^{\infty} dp_2 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{3N}}_{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E} 1 = L^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{3N} 1$$

Das Phasenraumvolumen ist allerdings dimensionsbehaftet (Dimension einer Wirkung). Um zu einer Zahl an Mikrozuständen zu kommen, benötigen wir eine (fundamentale) Einheit von Phasenraumvolumina, so daß wir Γ_E als Multiplum dieses Einheitsvolumens ausdrücken können. Aus der Unschärferelation $\Delta p \Delta q \sim h$ bietet sich an

$$\Phi'(E) = \frac{\Gamma_E}{(2\pi\hbar)^{3N}} = \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^{3N} \underbrace{\int dp_1 \cdots \int dp_{3N}}_{\sum_i p_i^2/2m \leq E} 1$$

Wir stellen fest, diese (zugegebenes Maße heuristische) Wahl führt auf dasselbe Ergebnis wie der quantenmechanische Zugang!

Das bedeutet aber auch, daß in der klassischen Rechnung ebenso ein Faktor $\frac{1}{N!}$ benötigt wird um zu einer extensiven Entropie zu gelangen.

Phänomenologisch wurde dieser Faktor von Josiah W. Gibbs eingeführt (ca. 1875).

Erklärung des $\frac{1}{N!}$ Faktors im klassischen Gas

Motivation für die Entropie war gewesen, daß die Energieverteilung zwischen zwei Teilsystemen durch $\Omega_1(E_1)$ und $\Omega_2(E_2)$ bestimmt wird

$$\Omega(E_1) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1)$$

↳ Zahl der Mikrozustände des Gesamtsystems mit E_1 in System 1

Verallgemeinerung auf Systeme mit externen Parametern, z.B. V

$$\Omega(E_1, V_1) = \Omega_1(E_1, V_1) \cdot \Omega_2(E - E_1, V - V_1)$$

Verallgemeinerung auf Systeme mit variabler Teilchenzahl

$$\Omega(E_1, N_1) = \frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} \Omega_1(E_1, N_1) \cdot \Omega_2(E - E_1, N - N_1)$$

Klassische Teilchen sind prinzipiell unterscheidbar

Gibbs Argument: Additivität der Entropie fordert Vorfaktor $\frac{1}{N!}$

$$\left. \begin{aligned} \beta_1 &= \ln C_{N_1} \Omega_1 \\ \beta_2 &= \ln C_{N_2} \Omega_2 \\ \beta &= \ln C_N \Omega \end{aligned} \right\} \beta = \beta_1 + \beta_2 - \ln \left(\frac{C_{N_1} \cdot C_{N_2}}{C_N} \right) + \ln \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

$$\rightarrow C_N = \frac{1}{N!}, \quad C_{N_1} = \frac{1}{N_1!}, \quad C_{N_2} = \frac{1}{N_2!}$$

$$= N! \cdot \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \cdot \frac{\Omega_2(E - E_1, N - N_1)}{(N - N_1)!}$$

↳ konstant

Maximierung von Ω führt auf

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \ln \left(\frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \right) = \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \left(\frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{N_2!} \right) \Bigg|_{\substack{E_2 = E - E_1 \\ N_2 = N - N_1}}$$

Eine sinnvolle Definition der Entropie ist damit

$$\beta(E, N) = \ln \frac{\Omega(E, N)}{N!}$$

konstant, wenn N konstant ist, also keine Änderung der bisherigen Ergebnisse

so daß im Gleichgewicht gilt

$$\frac{\partial \beta_1}{\partial N_1} = \frac{\partial \beta_2}{\partial N_2} \Bigg|_{N_2 = N - N_1}$$

Mit diesem $\frac{1}{N!}$ Faktor ist auch die Entropie im klassischen Falle extensiv

$$\beta(E, V) = N \cdot \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{E}{N} \right) + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \ln c \right] = N \cdot \beta \left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N} \right)$$

Bei niedrigen Temperaturen (und kleinen Energien) führt der $\frac{1}{N!}$ Faktor zu fehlerhaften Entropien, denn mit $T \rightarrow 0$ geht $\beta \rightarrow -\infty$. Tatsächlich muß bei diesen tiefen Temperaturen mit Quantenzuständen gerechnet werden, die mehrfach besetzt werden können (Bosonen).

Abschlußbemerkung: Was ist Entropie und ist sie eine physikalische Größe?

Die Entropie ist gegeben durch die Zahl der Mikrozustände mit einer Energie E (und gegebenenfalls weiteren Erhaltungsgrößen) bei bestimmten Werten der externen Systemparameter, die experimentell variiert werden können (Temperatur, Volumen, ...). Die Entropie ist also keine Eigenschaft des Systems per se, sondern eine Eigenschaft des Systems und der experimentellen Fragestellung.

Vor allem ist die Entropie keine Funktion des Mikrozustandes (wie z.B. die Energie), sondern hängt davon ab, wie wir Mikrozustände in Makrozustände einteilen.