

# Thermodynamik und Statistik

Technische Universität Clausthal  
SS 1987 – SS 1999

W. Lücke



## Vorwort

In der Vorlesung *Thermodynamik und Statistik* geht es um die Beschreibung thermodynamischer Gleichgewichtszustände und in diesem Sinne eigentlich nur um Gleichgewichts-Thermodynamik. Die Art und Weise, wie thermodynamisches Gleichgewicht zustande kommt, wird nicht untersucht. Trotzdem läßt sich folgende zentrale Aussage der Thermodynamik (aus plausiblen Grundannahmen) ableiten:

Ein adiabatischer thermodynamischen Prozeß – ganz gleich, welche Art von Zwischenzuständen das System dabei durchläuft – ist nicht realisierbar, wenn die Entropie des Anfangszustandes größer als die des Endzustandes ist.

Während diese Aussage für quasistationäre Prozesse trivial ist, liegt ihre eigentliche Bedeutung in ihrer Anwendbarkeit auf irreversible Prozesse. Dies macht verständlich, daß sich thermodynamische Gleichgewichtszustände stets durch (zu gegebenen Randbedingungen) größtmögliche Entropie auszeichnen.

Leider fehlt die Zeit, um auch Transportprozesse und damit verbundenen Phänomene abzuhandeln.

### Warnung:

- Die Übungsaufgaben sind als wesentlicher Bestandteil der Vorlesung anzusehen.
- Das vorliegende Skript ist nicht zum Selbststudium gedacht.

**Literaturempfehlung:** ([Fermi, 1956](#)) ([Planck, 1954](#)) ([Huang, 1964](#)) ([Kubo, 1968](#))



# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Klassische Gleichgewichts-Thermodynamik</b>	<b>7</b>
<b>1</b>	<b>Allgemeiner Formalismus</b>	<b>9</b>
1.1	Grundbeziehungen der Thermodynamik . . . . .	9
1.1.1	Gegenstand der Thermodynamik . . . . .	9
1.1.2	Begriff der Wärmemenge . . . . .	11
1.1.3	Wärmekraftmaschinen . . . . .	13
1.1.4	Kelvinsche Temperatur-Skala . . . . .	15
1.2	Einfachste thermodynamische Systeme . . . . .	19
1.2.1	Modell-Beschreibung . . . . .	19
1.2.2	Entropie . . . . .	22
1.2.3	Thermodynamische Potentiale . . . . .	26
1.2.4	Irreversible Prozesse . . . . .	30
1.3	Komplizierte thermodynamische Systeme . . . . .	32
1.3.1	Thermodynamische Prozesse geschlossener Systeme . . . . .	32
1.3.2	Absolute Entropie . . . . .	34
1.3.3	Thermodynamisches Gleichgewicht geschlossener Systeme . . . . .	35
1.3.4	Thermodynamisches Gleichgewicht bei festen äußeren Bedingungen . . . . .	37
1.4	Zusammenfassung . . . . .	40
<b>2</b>	<b>Anwendungsbeispiele</b>	<b>43</b>
2.1	Heterogene Systeme . . . . .	43
2.1.1	Aggregatzustände . . . . .	43
2.1.2	Mehrkomponentige Systeme mit beliebig vielen Phasen . . . . .	46
2.2	Gas-Reaktionen . . . . .	47
2.2.1	Massenwirkungsgesetz . . . . .	47
2.2.2	Prinzip von Le Chatelier . . . . .	50
2.3	Verdünnte Lösungen . . . . .	52
2.3.1	Grundannahmen . . . . .	52
2.3.2	Osmotischer Druck . . . . .	54
2.3.3	Dampfdruckerniedrigung . . . . .	55

<b>II</b>	<b>Statistische (Quanten-) Mechanik</b>	<b>57</b>
<b>3</b>	<b>Allgemeiner Formalismus</b>	<b>59</b>
3.1	Quantenmechanische Grundlagen . . . . .	59
3.1.1	Zustandsbeschreibung . . . . .	59
3.1.2	Plancks Ansatz . . . . .	63
3.1.3	Die mikrokanonische Gesamtheit . . . . .	65
3.1.4	Das Gibbssche Paradoxon . . . . .	67
3.2	Die kanonische Gesamtheit . . . . .	70
3.2.1	Herleitung aus der mikrokanonischen Gesamtheit . . . . .	70
3.2.2	Konsistenzbetrachtungen . . . . .	73
3.3	Die großkanonische Gesamtheit . . . . .	75
3.3.1	Herleitung aus der kanonischen Gesamtheit . . . . .	75
3.3.2	Konsistenzbetrachtungen . . . . .	79
3.4	Zusammenfassung . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Anwendungen der Statistischen Mechanik</b>	<b>83</b>
4.1	Ideale Fermi-Gase . . . . .	83
4.1.1	Allgemeine Grundbeziehungen . . . . .	83
4.1.2	Freies Elektronengas im thermodynamischen Limes . . . . .	84
4.1.3	Näherungsweise Auswertung . . . . .	86
4.2	Ideale Bose-Gase . . . . .	91
4.2.1	Allgemeiner Formalismus . . . . .	91
4.2.2	Quantisierung des elektromagnetischen Feldes . . . . .	92
4.2.3	Hohlraumstrahlung . . . . .	96
<b>A</b>	<b>Übungsaufgaben</b>	<b>101</b>
<b>B</b>	<b>Lösungsvorschläge</b>	<b>119</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>
	<b>Index</b>	<b>151</b>

**Teil I**

**Klassische**

**Gleichgewichts-Thermodynamik**



# Kapitel 1

## Allgemeiner Formalismus

### 1.1 Grundbeziehungen der Thermodynamik

#### 1.1.1 Gegenstand der Thermodynamik

Die klassische Thermodynamik beschäftigt sich grundsätzlich mit **makroskopischen** Systemen.

Als *makroskopisches System* bezeichnet man eine (der physikalischen Realität und Fragestellung angemessene) **Idealisierung** eines physikalischen Systems als **Kontinuum**, dessen charakteristische Eigenschaften sich (von idealisierten Grenzflächen abgesehen) nur über makroskopische Raum-Zeit-Distanzen wesentlich ändern.

Das tatsächliche physikalische System  $\mathcal{S}$  kann man dadurch identifizieren, daß man zu jedem Zeitpunkt  $t$  das (makroskopische) Raumgebiet  $\mathcal{G}_{\mathcal{S}}(t)$  angibt, innerhalb dessen sich alle Substanz des Systems und sonst nichts befindet.

Vorteil einer **makroskopischen** Theorie:<sup>1</sup> **direkte** Überprüfbarkeit.

Ein (makroskopisches) System  $\mathcal{S}$  heißt **geschlossen**, wenn zu keinem Zeitpunkt chemische Substanz hinzukommt, abgezogen oder ausgetauscht wird. Andernfalls nennt man das System **offen**.

$\mathcal{S}$  heißt **homogen**, falls seine charakteristischen Kontinuumseigenschaften nicht vom Ort (innerhalb  $\mathcal{G}_{\mathcal{S}}(t)$  zum Zeitpunkt  $t$ ) abhängen.

Unter einer **Phase** (von  $\mathcal{S}$ ) versteht man ein maximales, homogenes, makroskopisches Teilsystem von  $\mathcal{S}$ .

Wenn  $\mathcal{S}$  aus mehreren (endlich vielen) Phasen besteht, nennt man  $\mathcal{S}$  **heterogen** (Beispiel:  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Unter dem (momentanen) **Zustand** von  $\mathcal{S}$  versteht man die Menge aller (momentan gemäß Modell) zuzuordnenden Eigenschaften. Den Zustand nennt man **stationär**, wenn er sich im Laufe der Zeit nicht ändert. Ändert sich der Zustand

---

Version vom 7. März 2009

<sup>1</sup>Eine mikroskopische Theorie liefert dafür u.U. ein 'tieferes' Verständnis.

während des Zeitintervalls  $[t_1, t_2]$ , so sagt man,  $\mathcal{S}$  durchlaufe (während dieses Zeitintervalls) einen **Prozeß**. Stimmen die Zustände zu Anfangs- und Endzeitpunkt überein, so spricht man von einem **Kreisprozeß**. Man sagt, zwei Systeme  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$  in gegebenen **stationären** Zuständen (nicht unbedingt TDGZ's) befinden sich miteinander im **thermischen Gleichgewicht**,<sup>2</sup> falls sich an Teilsystemen von  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  nicht dadurch Zustandsänderungen bewirken lassen, daß man sie lediglich in rein thermischen Kontakt<sup>3</sup> bringt.

Man sagt, ein System in einem stationären Zustand habe eine **einheitliche Temperatur**, wenn es sich mit sich selbst im thermischen Gleichgewicht befindet.<sup>4</sup>

Man sagt von zwei Systemen in stationären Zuständen einheitlicher Temperatur, daß sie **gleiche Temperatur** haben, wenn sie sich miteinander im thermischen Gleichgewicht befinden. Diesen Sprachgebrauch rechtfertigt:

**Axiom 1 (0. Hauptsatz der Thermodynamik)** Seien  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2, \mathcal{S}_3$  Systeme in stationären Zuständen einheitlicher Temperatur. Wenn sich sowohl  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  als auch  $\mathcal{S}_2$  und  $\mathcal{S}_3$  miteinander im thermischen Gleichgewicht befinden, dann befinden sich auch  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_3$  miteinander im thermischen Gleichgewicht.

Die Thermodynamik basiert auf folgender Beobachtung:

Teilsysteme **vollständig isolierter** makroskopischer Systeme gehen mit der Zeit stets in stationäre Zustände über.

Stationäre Zustände dieser Art bezeichnet man als **thermodynamische Gleichgewichtszustände** (TDGZ's) (Beispiel: Gas im isolierten Behälter). Man sagt,  $\mathcal{S}$  befinde sich im Gebiet  $\mathcal{G} \subset \mathcal{G}_{\mathcal{S}}$  **lokal im thermodynamischen Gleichgewicht**, wenn sich das in  $\mathcal{G}$  befindliche Teilsystem (gedanklich) zu einem makroskopischen System  $\mathcal{S}'$  ergänzen läßt, das sich in einem TDGZ befindet.

Unter einem **Temperatur-Zustand** sei stets ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand einheitlicher Temperatur verstanden.

**Thermodynamische Größen** sind solche makroskopischen Zustandsgrößen, die makroskopische Systeme in Temperatur-Zuständen (dem Modell entsprechend) charakterisieren.<sup>5</sup> Ein **thermodynamischer Prozeß** ist ein Prozeß, bei dem die Zustände zu Anfangs- und Endzeitpunkt Temperatur-Zustände sind.

Ein thermodynamischer Prozeß heißt **quasi-statisch**, wenn er so abläuft, daß zu jedem Zeitpunkt ein Temperatur-Zustand existiert, von dem sich der tatsächliche Zustand nicht wesentlich unterscheidet.

---

Version vom 7. März 2009

<sup>2</sup>Thermisches Gleichgewicht impliziert nicht thermodynamisches Gleichgewicht (z.B. sind Druck-Dichte-Variationen im Gas auch bei einheitlicher Temperatur möglich).

<sup>3</sup>Der Begriff des rein thermischen Kontaktes wird in Abschnitt 1.1.2 erklärt.

<sup>4</sup>Praktische Möglichkeiten, das zu überprüfen, ergeben sich aus dem 0. Hauptsatz.

<sup>5</sup>Auf die übliche Unterscheidung von inneren und äußeren Zustandsgrößen wollen wir verzichten.

**Hauptgegenstand der (Gleichgewichts-)Thermodynamik:**

1. Relationen zwischen den thermodynamischen Parametern.
2. Änderung der thermodynamischen Parameter bei quasi-statischen Prozessen.
3. Energie-Austausch und -Umwandlung (Wärme!) bei thermodynamischen Prozessen.

**Abschließende Bemerkung:** Im übrigen spielt auch die Geometrie des makroskopischen Systems meist keine wesentliche Rolle. Typische Ausnahme: elastische Materialien.

**1.1.2 Begriff der Wärmemenge**

Die Einwirkung zweier (makroskopischer) Systeme aufeinander (im Sinne einer Zustandsänderung) wird *direkt* genannt, wenn Systeme, die diese Einwirkung vermitteln (z.B. geeignete Zwischenwände), aus den Modellbetrachtungen ganz ausgeschlossen werden können – da sie im wesentlichen nur die Art des Kontaktes bestimmen (und in entspr. Bilanzgleichungen vernachlässigt werden können).

Man nennt zwei (makroskopische) Systeme  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$  *gegeneinander mechanisch isoliert*, wenn die Systeme nirgendwo direkt aneinander **makroskopische Arbeit** (aufgrund mechanischer oder **elektrodynamischer** Kräfte) verrichten. Man nennt sie *gegeneinander chemisch isoliert*, wenn sie untereinander in keiner Weise direkt chemische Substanz verlagern.

Man sagt, zwischen  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  bestehe *rein thermischer Kontakt*, wenn die Systeme direkt aufeinander einwirken, obwohl sie gegeneinander mechanisch und chemisch isoliert sind (Beispiel: Gasthermometer).

Erfahrungsgemäß existieren Materialien (z.B. Asbest), die thermischen Kontakt weitgehend verhindern. Falls  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  mithilfe solcher Materialien gegeneinander (hinreichend) abgeschirmt sind, sagt man, die Systeme seien gegeneinander (weitgehend) *thermisch isoliert*.

Man sagt, zwischen zwei Systemen bestehe *rein mechanischer Kontakt*, wenn sie direkt aufeinander einwirken, obwohl sie gegeneinander thermisch und chemisch isoliert sind.

Erfahrungsgemäß gilt:

**Axiom 2 (1. Hauptsatz der Thermodynamik)** Systemen in Temperatur-Zuständen läßt sich eine Zustandsgröße, die sog. **innere Energie**  $U$ , zuordnen, die formal den Charakter einer zwar unverteilter, in ihrer Gesamtheit jedoch erhaltenen Substanz hat und folgender Bedingung genügt:

Der Anteil  $\Delta U$  an innerer Energie, der einem System  $\mathcal{S}_1$  durch (direkten) rein mechanischen Kontakt von einem System  $\mathcal{S}_2$  zugeführt wird, ist stets gleich der makroskopischen Arbeit  $\Delta A$ , die  $\mathcal{S}_2$  aufgrund dieses Kontaktes an  $\mathcal{S}_1$  verrichtet:

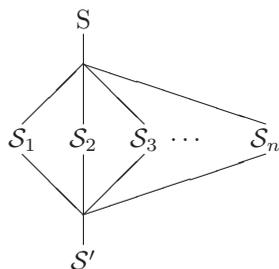
$$\Delta U = \Delta A \text{ bei rein mechanischem Kontakt.}$$

Für direkte Einwirkung von  $\mathcal{S}_1$  auf  $\mathcal{S}_2$  bezeichnet man

$$\Delta Q \stackrel{\text{def}}{=} \Delta U - \Delta A \text{ bei gegenseitiger chemischer Isolierung} \quad (1.1)$$

als die **Wärmemenge**,<sup>6</sup> die  $\mathcal{S}_1$  bei dieser Einwirkung von  $\mathcal{S}_2$  zugeführt wird (wobei  $\Delta A$  wieder die makroskopische Arbeit bezeichnet, die  $\mathcal{S}_1$  an  $\mathcal{S}_2$  verrichtet).

Vor 1824 wurde die Wärmemenge als eine Art Flüssigkeit verstanden, da sie sich hinsichtlich rein thermischer Kontakte sonst isolierter Systeme entsprechend verhält:



Die von  $\mathcal{S}$  auf  $\mathcal{S}'$  übertragene Wärmemenge ist – bei festgelegten Anfangs- und Endzuständen von  $\mathcal{S}, \mathcal{S}'$  – unabhängig von Art und Anzahl der Zwischenträger  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2, \dots$

In diesem Sinne führte man für die Wärmemenge eine eigene Einheit, die sog. **Kalorie** (cal) ein:

$$1 \text{ cal} \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} \text{diejenige Wärmemenge, die nötig ist, um 1g Wasser} \\ \text{unter Normaldruck von } 14^\circ \text{C auf } 15^\circ \text{C zu erwärmen} \end{cases} \quad (1.2)$$

Sei  $\mathcal{C}_1$  ein thermodynamischer Prozeß des Systems  $\mathcal{S}$ , der durch rein thermischen Kontakt zustande kommt, und sei  $\Delta Q_1$  die  $\mathcal{S}$  während dieses Prozesses zugeführte Wärmemenge. Dann ist es durchaus möglich, daß ein zweiter Prozeß existiert, der

<sup>6</sup>Diese Definition ist von der konkreten Wahl für  $U$  unabhängig, wenn sich – wie in der Praxis stets der Fall – je zwei Temperatur-Zustände eines geschlossenen Systems durch rein mechanische Kontakte mit der Umgebung aus einunddemselben Temperatur-Zustand (niedrigerer innerer Energie) herstellen lassen.

durch rein mechanischen Kontakt zustande kommt und trotzdem gleichen Anfangs- und Endzustand hat wie  $\mathcal{C}_1$ . In solchen Situationen gilt stets:

$$\frac{\Delta A_2}{\text{Ws}} \approx 4,185 \frac{\Delta Q_1}{\text{cal}}.$$

In diesem Sinne also:

$$\boxed{\text{cal} \hat{=} 4,185 \text{Ws}.} \quad (1.3)$$

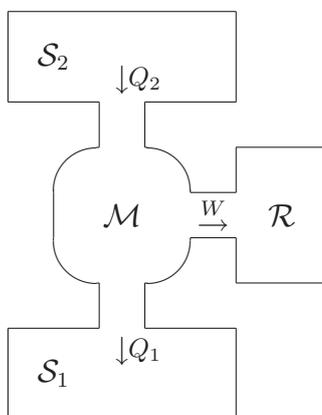
(Beispiel: Erwärmung eines Wasserbehälters einmal durch ein Reibungssystem, zum anderen durch einen Tauchsieder.)

**Abschließende Bemerkung:** Der 1. Hauptsatz verbietet ein *Perpetuum Mobile 1. Art*, d.h. ein (geschlossenes) System, das mit seiner Umgebung in rein mechanischem Kontakt steht und dabei im Mittel positive Arbeit leistet.

### 1.1.3 Wärmekraftmaschinen

Unter einem *Wärmespeicher* versteht man ein (makroskopisches) System einheitlicher Temperatur, das seinen Zustand durch rein thermischen Kontakt nicht wesentlich ändert.<sup>7</sup>

Als (thermodynamische) *Maschine*, die zwischen zwei Wärmespeichern  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$  arbeitet, bezeichnet man ein (geschlossenes) System  $\mathcal{M}$ , das bei Aufhebung sonst vollständiger Isolierung durch folgende 3 Kontakte eine (im wesentlichen) rein periodische Zustandsänderung erfährt:



1. Rein thermischer Kontakt mit einem Wärmespeicher  $\mathcal{S}_2$ , dem  $\mathcal{M}$  während jeder Periode die Wärmemenge  $Q_2 > 0$  entzieht.
2. Rein mechanischer Kontakt mit einem System  $\mathcal{R}$ , dem  $\mathcal{M}$  während jeder Periode die 'frei verfügbare mechanische Energie'  $W \geq 0$  zuführt.
3. Rein thermischer Kontakt mit einem Wärmespeicher  $\mathcal{S}_1$ , dem  $\mathcal{M}$  während jeder Periode die Wärmemenge  $Q_1 \geq 0$  zuführt.<sup>8</sup>

Nach dem 1. Hauptsatz muß dabei

$$W + Q_1 - Q_2 = 0 \quad (1.4)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>7</sup> Z.B. aufgrund eines geeigneten Durchflutungssystems.

<sup>8</sup>Die Bedingung  $Q_1 \geq 0$  würde auch automatisch aus dem 2. Hauptsatz folgen.

gelten.

Erfahrungsgemäß gilt außerdem:<sup>9</sup>

**Axiom 3 (2. Hauptsatz der Thermodynamik)** Sei  $\mathcal{M}$  eine Maschine, die zwischen den Wärmespeichern  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$  arbeitet. Dann haben entweder  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  gleiche Temperatur oder  $\mathcal{S}_2$  gibt bei rein thermischem Kontakt mit  $\mathcal{S}_1$  stets Wärme ab.<sup>10</sup>

Als **Wirkungsgrad** einer Maschine bezeichnet man den Quotienten

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \in [0, 1). \quad (1.5)$$

Unter einer **CARNOT-Maschine** versteht man eine **idealisierte** Maschine, die zwischen zwei Wärmespeichern  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$  arbeitet und folgenden drei Bedingungen genügt:

- (C1)  $0 < \eta < 1$ .
- (C2) Die Arbeitsweise der Maschine ändert sich nicht, wenn man die Wärmespeicher gegen solche gleicher Temperatur austauscht.
- (C3)  $\mathcal{M}$  läßt sich auch so als Wärmepumpe (Kühlmaschine)  $\mathcal{P}_{\mathcal{M}}$  betreiben, daß  $\mathcal{P}_{\mathcal{M}}$  periodisch arbeitend:
  1.  $\mathcal{S}_2$  die Wärmemenge  $Q_2 > 0$  zuführt,
  2.  $\mathcal{S}_1$  die Wärmemenge  $Q_1 > 0$  entzieht,
  3.  $\mathcal{R}$  die mechanische Energie  $W < 0$  entzieht.

Seien  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$  Wärmespeicher. Dann schreiben wir  $\mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_2$ , falls eine CARNOT-Maschine (als Grenzfall realer Maschinen) existiert, die zwischen  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  arbeitet.

**Satz 1.1.1 (CARNOT)** Der Wirkungsgrad  $\eta$  einer Maschine  $\mathcal{M}$ , die zwischen den Wärmespeichern  $\mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_2$  unterschiedlicher Temperatur arbeitet, kann nicht größer als der Wirkungsgrad  $\eta'$  einer CARNOT-Maschine  $\mathcal{M}'$  sein, die zwischen  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  arbeitet.<sup>11</sup>

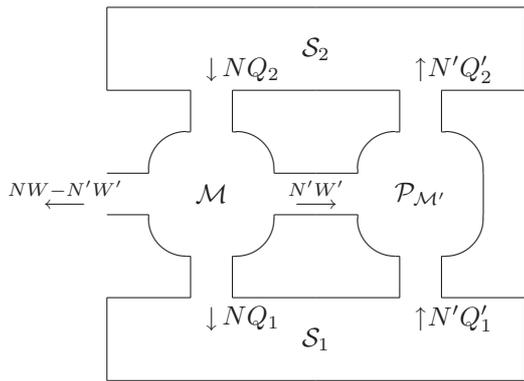
**Beweisskizze:** Im Falle  $\eta > \eta'$  sollte sich folgendermaßen ein Widerspruch zu den Hauptsätzen ergeben:

Version vom 7. März 2009

<sup>9</sup>Die hier gewählte Formulierung vermeidet die vorzeitige Verwendung des Begriffs ‘höhere Temperatur’.

<sup>10</sup>Bzgl. äquivalenter Formulierungen siehe Übungsaufgabe 4

<sup>11</sup>Eine Maschine mit Wirkungsgrad 1 (d.h.  $Q_1 = 0$ ) wäre ein sog. *Perpetuum Mobile 2. Art*.



Wenn man  $\frac{N}{N'} - \frac{W}{W'} \geq 0$  hinreichend klein wählt, gilt nach Gleichung (1.5)

$$N'Q_2' - NQ_2 = \frac{N'W'}{\eta'} - \frac{NW}{\eta} > 0,$$

und somit nach Gleichung (1.4) (1. Hauptsatz!)

$$N'Q_1' - NQ_1 > 0,$$

im Widerspruch zum 2. Hauptsatz. ■

**Folgerung 1.1.2** Der Wirkungsgrad  $\eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2)$  einer CARNOT-Maschine, die zwischen den Wärmespeichern  $\mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_2$  arbeitet, hängt einzig und allein von der Temperatur der Speicher  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$  ab.

### 1.1.4 KELVINSche Temperatur-Skala

Zur Einführung der sog. **absoluten** thermodynamischen Temperatur-Skala benötigen wir eine Reihe von Arbeitshypothesen:<sup>12</sup>

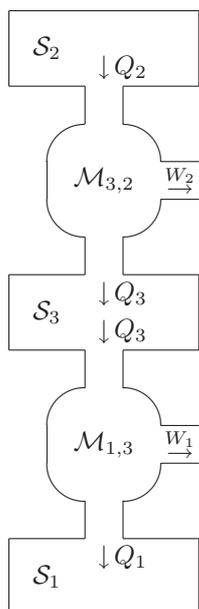
**Arbeitshypothese 1**

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_3 \\ \mathcal{S}_3 \prec \mathcal{S}_2 \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_2 \\ 1 - \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2) = (1 - \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_3))(1 - \eta(\mathcal{S}_3, \mathcal{S}_2)) \end{array} \right.$$

Version vom 7. März 2009

<sup>12</sup>Wenn man voraussetzt, daß zwischen je zwei Wärmespeichern unterschiedlicher Temperatur (in entsprechender Anordnung) eine CARNOT-Maschine arbeiten kann, **genügt Arbeitshypothese 1**. Ohne diese Voraussetzung sind auch die Arbeitshypothesen 2-5 notwendig, um die Hauptaussage von Satz 1.1.3 sicherzustellen, daß  $\sim$  eine Äquivalenzrelation ist. Tatsächlich ist aufgrund der Möglichkeit 'negativer' Temperaturen (siehe Aufgabe 23) entsprechende Vorsicht geboten.

Plausibilitätsbetrachtung:



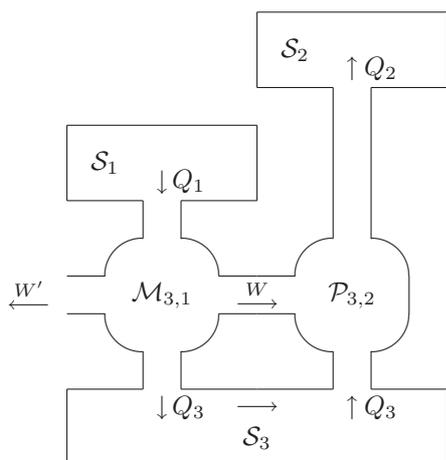
$$\frac{Q_1}{Q_2} = \left(\frac{Q_1}{Q_3}\right)\left(\frac{Q_3}{Q_2}\right)$$

$$\frac{Q_j}{Q_k} = 1 - \eta(\mathcal{S}_j, \mathcal{S}_k)$$

**Arbeitshypothese 2**

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{S}_3 \prec \mathcal{S}_1 \\ \mathcal{S}_3 \prec \mathcal{S}_2 \\ \eta(\mathcal{S}_3, \mathcal{S}_1) \prec \eta(\mathcal{S}_3, \mathcal{S}_2) \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_2 \\ 1 - \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2) = \frac{1 - \eta(\mathcal{S}_3, \mathcal{S}_2)}{1 - \eta(\mathcal{S}_3, \mathcal{S}_1)} \end{array} \right.$$

Plausibilitätsbetrachtung:

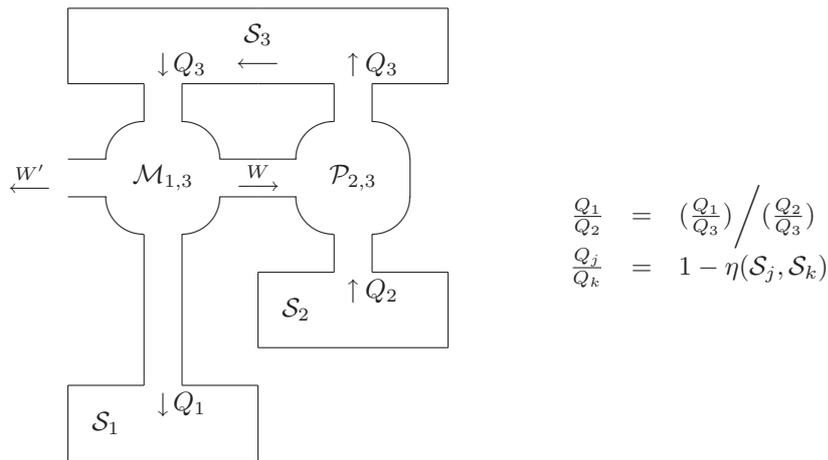


$$\frac{Q_1}{Q_2} = \left(\frac{Q_3}{Q_2}\right) / \left(\frac{Q_3}{Q_1}\right)$$

$$\frac{Q_j}{Q_k} = 1 - \eta(\mathcal{S}_j, \mathcal{S}_k)$$

**Arbeitshypothese 3**

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_3 \\ \mathcal{S}_2 \prec \mathcal{S}_3 \\ \eta(\mathcal{S}_2, \mathcal{S}_3) \prec \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_3) \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} \mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_2 \\ 1 - \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2) = \frac{1 - \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_3)}{1 - \eta(\mathcal{S}_2, \mathcal{S}_3)} \end{array} \right.$$

**Plausibilitätsbetrachtung:****Arbeitshypothese 4**

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_3 \\ \mathcal{S}_2 \prec \mathcal{S}_3 \\ \eta(\mathcal{S}_2, \mathcal{S}_3) = \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_3) \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} \text{Es existiert eine Maschine mit Wirkungs-} \\ \text{grad } 0, \text{ die zwischen } \mathcal{S}_1 \text{ und } \mathcal{S}_2 \text{ arbeitet.} \end{array} \right.$$

**Plausibilitätsbetrachtung:** Entsprechend derjenigen zu Arbeitshypothese 3.**Arbeitshypothese 5**

$$\left. \begin{array}{l} \mathcal{S}_3 \prec \mathcal{S}_1 \\ \mathcal{S}_3 \prec \mathcal{S}_2 \\ \eta(\mathcal{S}_3, \mathcal{S}_1) = \eta(\mathcal{S}_3, \mathcal{S}_2) \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} \text{Es existiert eine Maschine mit Wirkungs-} \\ \text{grad } 0, \text{ die zwischen } \mathcal{S}_1 \text{ und } \mathcal{S}_2 \text{ arbeitet.} \end{array} \right.$$

**Plausibilitätsbetrachtung:** Entsprechend derjenigen zu Arbeitshypothese 2.

Die Schreibweise  $\mathcal{S}_1 \sim \mathcal{S}_2$  soll stets besagen, daß mindestens eine der folgenden drei Aussagen richtig ist:

(T1)  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  haben gleiche Temperatur.

(T2)  $\mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_2$ .

(T3)  $\mathcal{S}_2 \prec \mathcal{S}_1$ .

Aus dem 2. Hauptsatz ergibt sich damit aufgrund o.a. Arbeitshypothesen<sup>13</sup> folgender

**Satz 1.1.3**  $\sim$  ist eine Äquivalenzrelation und im Falle  $\mathcal{S}_1 \sim \mathcal{S}_2$  gilt stets **genau eine** der Aussagen (T1) – (T3).

**Beweis** als Übungsvorschlag.

Mit der (offensichtlich konsistenten) Definition<sup>14</sup>

$$\eta(\mathcal{S}_2, \mathcal{S}_1) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 1 - 1/(1 - \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2)), & \text{falls } \mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_2 \\ 0, & \text{falls } \mathcal{S}_1 \text{ und } \mathcal{S}_2 \text{ gleiche Temperatur haben} \end{cases}$$

ergibt sich

$$\mathcal{S}_1 \sim \mathcal{S}_2 \implies 1 - \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2) = \frac{1}{1 - \eta(\mathcal{S}_2, \mathcal{S}_1)} \quad (1.6)$$

und daraus mit Arbeitshypothese 1:

**Folgerung 1.1.4** Seien  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2, \mathcal{S}_3$  Wärmespeicher mit  $\mathcal{S}_1 \sim \mathcal{S}_2 \sim \mathcal{S}_3$ . Dann gilt

$$1 - \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2) = \frac{1 - \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_3)}{1 - \eta(\mathcal{S}_2, \mathcal{S}_3)}.$$

**Beweis:** Wenn die drei Temperaturen der Speicher **nicht** paarweise verschieden sind, folgt die Behauptung sofort aus (1.6).

Im Falle  $\mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_3 \prec \mathcal{S}_2$  folgt die Behauptung direkt aus Arbeitshypothese 1 und (1.6) (angewandt auf  $\eta(\mathcal{S}_2, \mathcal{S}_3)$  statt  $\eta(\mathcal{S}_2, \mathcal{S}_1)$ ).

Die restlichen Fälle unterscheiden sich von letzterem nur durch Permutation der Indizes. Nach (1.6) bleibt aber die nachzuweisende Gleichung stets gültig, wenn man die Indizes 1,2 vertauscht oder alle drei Indizes zyklisch permutiert. ■

Unter den Voraussetzungen dieser Folgerung haben also  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  dann und nur dann gleiche Temperatur, wenn  $\eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_3) = \eta(\mathcal{S}_2, \mathcal{S}_3)$  gilt. Daher ist die **Temperatur** von

<sup>13</sup>Man beachte Fußnote 12.

<sup>14</sup>Für  $\mathcal{S}_1 \prec \mathcal{S}_2$  stimmt  $\eta(\mathcal{S}_2, \mathcal{S}_1)$  mit dem (negativen) Wirkungsgrad einer als Wärmepumpe zwischen  $\mathcal{S}_2$  als ‘unterem’ und  $\mathcal{S}_1$  als ‘oberem’ Wärmespeicher betriebenen Carnot-Maschine überein.

$$\mathcal{S} \in [\mathcal{S}_3] \stackrel{\text{def}}{=} \{\mathcal{S}' : \mathcal{S}' \sim \mathcal{S}_3\}$$

bei fest vorgegebenem  $\mathcal{S}_3$ ,  $T(\mathcal{S}_3)$  eindeutig durch den Parameter

$$\boxed{T(\mathcal{S}) \stackrel{\text{def}}{=} (1 - \eta(\mathcal{S}, \mathcal{S}_3))T(\mathcal{S}_3)} \quad (1.7)$$

festgelegt und gem. ob. Folgerung gilt **unabhängig von der Wahl für  $\mathcal{S}_3$ ,  $T(\mathcal{S}_3)$** :

$$\eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2) = 1 - \frac{T(\mathcal{S}_1)}{T(\mathcal{S}_2)} = \frac{T(\mathcal{S}_2) - T(\mathcal{S}_1)}{T(\mathcal{S}_2)}. \quad (1.8)$$

Der Wirkungsgrad einer CARNOT-Maschine stimmt also mit der **relativen absoluten Temperaturdifferenz** der entspr. Wärmespeicher überein, und ist damit zur Messung von Temperaturunterschieden im Bereich extrem niedriger  $T$ -Werte bestens geeignet!

Die sog. **KELVINSche Temperatur-Skala** ist durch den gemäß (1.7) für den Spezialfall

$$\begin{aligned} &\mathcal{S}_3 \text{ im thermischen Gleichgewicht mit H}_2\text{O im 3-Phasen-Zustand,} \\ &T(\mathcal{S}_3) \stackrel{\text{def}}{=} 273,16 \text{ K} \end{aligned} \quad (1.9)$$

definierten Temperatur-Parameter  $T$  gegeben.

Sie erfaßt natürlich nur die Temperatur derjenigen Wärmespeicher, die zur Äquivalenzklasse von  $\mathcal{S}_3$  gehören. In diesem Sinne zeigt die Erfahrung, daß man

$$\{T(\mathcal{S})/\text{K} : \mathcal{S} \sim \mathcal{S}_3\} = (0, +\infty) \quad (1.10)$$

annehmen kann. Wir wollen uns im folgenden stets auf diesen erfahrungsgemäß **stabilen** Temperaturbereich beschränken.

Der Wert  $T(\mathcal{S}_3) = 273,16 \text{ K}$  wurde gewählt, damit der Temperaturunterschied zwischen Gefrier- und Siedepunkt des Wassers unter Normaldruck 100 K beträgt.

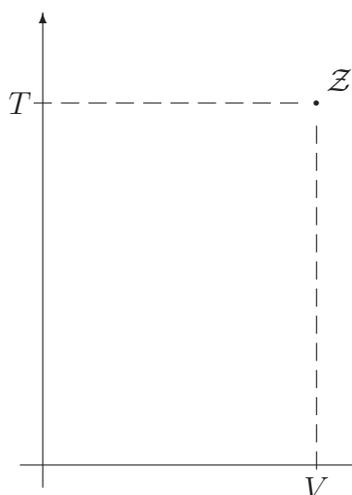
## 1.2 Einfachste thermodynamische Systeme

### 1.2.1 Modell-Beschreibung

Die einfachsten thermodynamischen Systeme sind **geschlossene** Systeme, deren Temperatur-Zustände  $\mathcal{Z}$  sich 1-1-deutig den Punkten im offenen 1. Quadranten einer  $T$ - $V$ -Ebene so zuordnen lassen, daß benachbarte Punkte annähernd gleichen Zuständen entsprechen:<sup>15</sup>

Version vom 7. März 2009

<sup>15</sup> $V$  muß nicht immer das Volumen des Systems, sondern könnte z.B. auch die Auslenkung einer Feder sein.



**Anmerkung:** Während Temperatur  $T$  und Gesamtvolumen  $V$  die Temperatur-Zustände geschlossener Systeme chemisch reiner Substanzen ‘gewöhnlich’ eindeutig charakterisieren, ist das weder für das Parameter-Paar (Druck,Volumen) noch für das Parameter-Paar (Temperatur,Druck) der Fall:

Wasser von  $4^\circ\text{C}$  unter Normaldruck dehnt sich sowohl bei Erwärmung als auch bei Abkühlung aus, so daß zu gegebenem Druck und Volumen zwei Temperaturwerte existieren können.

Falls Temperatur und Druck Werte annehmen, für die  $\text{H}_2\text{O}$  sowohl in der Dampf- als auch in der Flüssigkeitsphase existieren kann, ändert sich der Druck nicht, wenn man bei konstanter Temperatur das Volumen vergrößert (es entsteht lediglich mehr Dampf).

Quasistatische Prozesse sind dann solche Prozesse, die einfachen Bahnkurven  $\mathcal{C} = \{(T(t), V(t)) : t \in [t_1, t_2]\}$  in der  $T$ - $V$ -Ebene entsprechen. Wir betrachten hier nur solche Systeme, für die zu jeder einfachen Bahnkurve auch tatsächlich ein entsprechender quasistatischer Prozeß existiert.<sup>16</sup>

Die während eines **quasistatischen** Prozesses  $\mathcal{C}$  am System geleistete makroskopische Arbeit  $\Delta A$  sei von der Form<sup>17</sup>

$$\Delta A = \int_{\mathcal{C}} \underbrace{\mathbf{A}(T, V)}_{=dA} \cdot d \begin{pmatrix} T \\ V \end{pmatrix} \stackrel{\text{def}}{=} \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{A}(T(t), V(t)) \cdot \begin{pmatrix} \frac{d}{dt} T(t) \\ \frac{d}{dt} V(t) \end{pmatrix} dt \quad (1.11)$$

$$\text{mit } \mathbf{A}(T, V) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} 0 \\ -P(T, V) \end{pmatrix},$$

wobei die genaue (hinreichend gutartige) Zuordnung

$$T, V \longrightarrow P(T, V)$$

(*thermische Zustandsgleichung*) vom jeweiligen System abhängt.

### Anmerkungen:

- In den Anwendungen ist  $P$  i.d. Regel der Druck — also direkt meßbar.

Version vom 7. März 2009

<sup>16</sup>Ein quasistatischer Prozeß ist in der Regel nur dann realisierbar, wenn er hinreichend langsam abläuft.

<sup>17</sup>Dadurch ist die Menge der zugelassenen mechanischen Kontakte natürlich stark eingeschränkt!

- Um die Schreibweise nicht zu umständlich zu gestalten, verwenden wir ‘Vektoren’ mit Komponenten unterschiedlicher physikalischer Dimension.
- Auf einer Menge vom Maße Null i.d.  $T$ - $V$ -Ebene dürfen partielle Ableitungen von  $P$  durchaus Unstetigkeiten aufweisen.

Ebenso richtet sich die genaue Zuordnung der inneren Energie  $U$

$$T, V \longrightarrow U(T, V)$$

(*kalorische Zustandsgleichung*) nach dem jeweiligen System. Sie legt gemäß 1. Hauptsatz die während eines quasistatischen Prozesses  $\mathcal{C}$  dem System zugeführte Wärmemenge  $\Delta Q$  fest:<sup>18</sup>

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta A = \int_{\mathcal{C}} \underbrace{\mathbf{Q}(T, V)}_{=dQ} \cdot d \begin{pmatrix} T \\ V \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

$$\text{mit } \mathbf{Q}(T, V) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial T} U(T, V) \\ \frac{\partial}{\partial V} U(T, V) + P(T, V) \end{pmatrix}.$$

Einen quasistatischen Prozeß  $\mathcal{C} = \{(T(t), V(t)) : t \in [t_1, t_2]\}$  nennt man

<b>isochor:</b> <sup>19</sup>	falls	$\frac{d}{dt} V(t) = 0$	für alle $t \in [t_1, t_2]$
<b>adiabatisch:</b>	falls <sup>20</sup>	$\frac{d}{dt} Q(t) = 0$	für alle $t \in [t_1, t_2]$
<b>isotherm:</b>	falls	$\frac{d}{dt} T(t) = 0$	für alle $t \in [t_1, t_2]$
<b>isobar:</b>	falls	$\frac{d}{dt} P(T(t), V(t)) = 0$	für alle $t \in [t_1, t_2]$

Wir betrachten nur solche Systeme, für die

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial T} U(T, V) > 0} \quad (1.13)$$

gilt.<sup>21</sup> Dann folgt mit (1.12):

Version vom 7. März 2009

<sup>18</sup>Das Vektorfeld  $\mathbf{A} + \mathbf{Q}$  ist als Gradient von  $U$  natürlich konservativ. Dagegen sind aber die Einzelfelder  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{Q}$  i.d. Regel **nicht** konservativ.

<sup>19</sup>Durch isochore Prozesse wird also am System keine mechanische Arbeit verrichtet ( $dA(t) = 0$ ).

<sup>20</sup>Präzise formuliert:

$$\mathbf{Q}(T(t), V(t)) \cdot \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} T(t) \\ V(t) \end{pmatrix} = 0.$$

<sup>21</sup>Sonst ließe sich durch wechselnden rein thermischen Kontakt mit einem solchen System Wärme von einem kälteren in einen wärmeren Wärmespeicher transportieren — im Widerspruch zum 2. Hauptsatz.

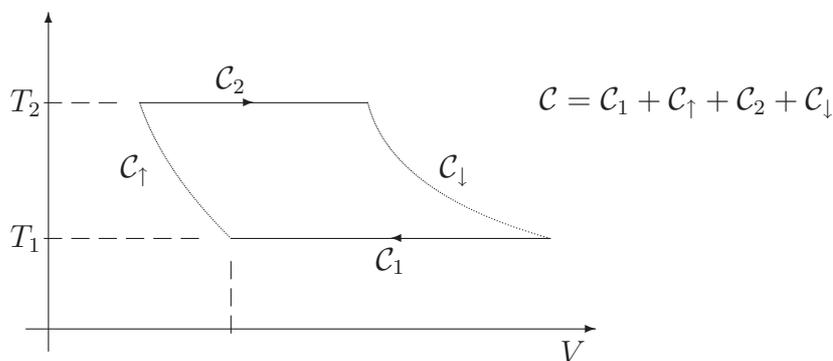
$$\mathcal{C} \text{ adiabatisch} \iff \begin{cases} \mathcal{C} = \{(T(V), V) : V \in [V_1, V_2]\} \\ \frac{dT(V)}{dV} = -\frac{\frac{\partial}{\partial V}U(T, V)|_{T=T(V)} + P(T(V), V)}{\frac{\partial}{\partial T}U(T, V)|_{T=T(V)}} \end{cases} \quad (1.14)$$

(für hinreichend gutartige Zustandsgleichungen).

Zu geg.  $(T, V)$  existiert also stets nur eine **Adiabate** durch diesen Punkt d.h. eine Linie maximaler Ausdehnung im offenen 1. Quadranten der  $T$ - $V$ -Ebene, längs derer nur adiabatistische Prozesse ablaufen können.

## 1.2.2 Entropie

Unter einem **CARNOT-Prozeß**. versteht man einen quasistatischen Kreisprozeß  $\mathcal{C}$ , der sich aus zwei isothermen Prozessen  $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2$  und zwei adiabatistischen Prozessen  $\mathcal{C}_\uparrow, \mathcal{C}_\downarrow$  so zusammensetzt, daß die Ungleichung  $\int_{\mathcal{C}} dA < 0$  gilt:



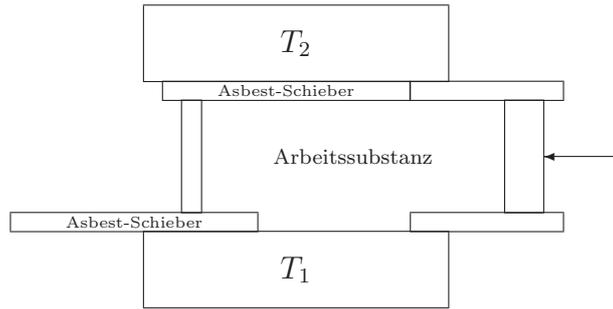
Seine Bedeutung beruht auf folgender Arbeitshypothese:

**Arbeitshypothese 6** Zu jedem CARNOT-Prozeß  $\mathcal{C}$  existiert eine CARNOT-Maschine mit

$$Q_2 = + \int_{\mathcal{C}_2} dQ, \quad T(\mathcal{S}_2) = T_2.$$

und

$$Q_1 = - \int_{\mathcal{C}_1} dQ, \quad T(\mathcal{S}_1) = T_1$$

**Plausibilitätsbetrachtung:**

Aus (1.8) und (1.5) folgt die sog. **CLAUSIUSsche Gleichung**

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \text{ für CARNOT-Maschinen} \quad (1.15)$$

und somit gemäß Arbeitshypothese 6:

$$\int_c \underbrace{\mathbf{S}(T, V) \cdot d \begin{pmatrix} T \\ V \end{pmatrix}}_{= \frac{1}{T} dQ} = 0 \text{ für CARNOT-Prozesse,} \quad (1.16)$$

$$\text{wobei } \mathbf{S}(T, V) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{T} \mathbf{Q}(T, V).$$

Wir nennen einen Punkt  $(T_0, V_0)$  (des offenen 1. Quadranten der  $T$ - $V$ -Ebene) **normal**, falls  $P$  und  $U$  in einer Umgebung von  $(T_0, V_0)$  2-mal stetig differenzierbar sind und den Bedingungen<sup>22</sup>

- (N1)  $\frac{\partial}{\partial T} P(T, V_0)|_{T=T_0} \neq 0,$   
 (N2)  $P(T_0, V_0) + \frac{\partial}{\partial V} U(T_0, V)|_{V=V_0} \neq 0$

genügen.

**Lemma 1.2.1** *Zu jedem normalen Punkt  $(T_0, V_0)$  existiert eine offene Umgebung  $\mathcal{O}$  mit folgenden Eigenschaften:*

1. *Es existiert ein (hinreichend gutartiges, lokales) Koordinatensystem für  $\mathcal{O}$ , dessen Koordinatenlinien stets auf Isothermen oder Adiabaten liegen.*
2. *Der (entsprechend orientierte) Rand jedes von vier unterschiedlichen Koordinatenlinien begrenzten Flächenstücks  $\mathcal{F} \subset \mathcal{O}$  stellt einen CARNOT-Prozeß dar.*

Version vom 7. März 2009

<sup>22</sup>Nur dann, wenn (N1) und (N2) äquivalent sind, kann  $\mathbf{S}$  konservativ sein (siehe Satz 1.2.4).

**Beweisskizze:** Nach (N2) und (1.14) laufen die Adiabaten aus jeder hinreichend kleinen Umgebung  $\mathcal{O}$  von  $(T_0, V_0)$  heraus, mit von Null verschiedener Steigung und ohne sich zu berühren. Also sind die Adiabaten zusammen mit den Isothermen zur Koordinatisierung von  $\mathcal{O}$  geeignet. Damit die erwähnten Kreisprozesse CARNOT-Prozesse sind ( $\eta > 0$ ), müssen die Bilder der zugehörigen orientierten Flächenstücke  $\mathcal{F}$  in der  $P$ - $V$ -Ebene nichtverschwindenden Flächeninhalt haben. Das folgt aber für hinreichend kleines  $\mathcal{O}$  aus (N1), wonach eine Umgebung  $(T_1, t_2) \times (V_1, V_2)$  von  $(T_0, V_0)$  mit folgender Eigenschaft existiert: Für jeweils festes  $V \in (V_1, V_2)$  ist die Abbildung  $T \mapsto P(T, V)$  über  $(T_1, T_2)$  rückeindeutig.<sup>23</sup> ■

**Folgerung 1.2.2** *Zu jedem normalen Punkt  $(T_0, V_0)$  existiert eine Umgebung, innerhalb derer  $\mathbf{S}(T, V)$  konservativ ist (sofern das Modell dem 2. Hauptsatz nicht widerspricht).*

Wir nennen ein System  $\mathcal{S}$  der in 1.2.1 betrachteten Art *schlicht*, falls es folgenden drei Bedingungen genügt:

(S1)  $\mathbf{S}(T, V)$  ist **überall** (im offenen 1. Quadranten der  $T$ - $V$ -Ebene) **stetig**.

(S2) Jedes einfache Flächenstück  $\mathcal{F}$  (im offenen 1. Quadranten der  $T$ - $V$ -Ebene) läßt sich so in einfache Flächenstücke  $\mathcal{F}_1, \dots, \mathcal{F}_n$  zerlegen, daß im Inneren der  $\mathcal{F}_j$  nur normale Punkte liegen.

(S3)  $\mathcal{S}$  widerspricht nicht dem 2. Hauptsatz.

**Folgerung 1.2.3** *Wenn  $\mathcal{S}$  schlicht ist, dann existiert eine Zustandsgröße  $S(T, V)$ , die sog. **Entropie**, die die Bedingung*

$$S(T(t_2), V(t_2)) - S(T(t_1), V(t_1)) = \int_{\mathcal{C}} \frac{1}{T} \mathbf{Q}(T, V) \cdot d \begin{pmatrix} T \\ V \end{pmatrix}$$

für jeden quasi-statischen Prozeß

$$\mathcal{C} = \{(T(t), V(t)) : t \in [t_1, t_2]\}$$

erfüllt und dadurch bis auf eine additive Konstante festgelegt ist.

**Satz 1.2.4** *Seien  $P$  und  $U$  in dem offenen Gebiet  $\mathcal{O}$  2-mal stetig differenzierbar. Dann ist  $\mathbf{S}$  in  $\mathcal{O}$  genau dann konservativ, wenn*

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial V} U(T, V) + P(T, V) = T \frac{\partial}{\partial T} P(T, V)}$$

für alle  $(T, V) \in \mathcal{O}$  gilt.

<sup>23</sup>Die Bilder der Randkurven  $\partial\mathcal{F}$  in der  $P$ - $V$ -Ebene sind also doppelpunktfrei und deshalb tragen alle Flächenanteile mit gleichem Vorzeichen zum Gesamtflächeninhalt bei.

**Beweis:** Aus

$$\mathbf{S} \stackrel{(1.16)}{=} \frac{1}{T} \mathbf{Q} \stackrel{(1.12)}{=} \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} + P \right)$$

(als unabhängige Variablen sind  $T, V$  gewählt) folgt

$$\mathbf{S} \text{ konservativ} \iff \underbrace{\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \right)}_{=\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} + P \right) \right)}_{=\frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial P}{\partial T} \right) - \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} + P \right)}$$

und somit die Behauptung. ■

### Anmerkungen:

1. Für ein schlichtes System mit  $P(T, V) = Tg(V)$  folgt also  $U = U(T)$ .
2. Für ein schlichtes System haben nach (1.14) Adiabate und Isotherme in Punkten mit  $\frac{\partial}{\partial T} P(T, V) = 0$  (nicht normal!) gleiche Tangenten.

Als (geschlossenes) **ideales Gas** bezeichnet man ein (nur angenähert lokal realisierbares) **schlichtes** thermodynamisches System, dessen innere Energie  $U$  nur von  $T$  abhängt und das dem sog. **BOYLE-MARIOTTESchen Gesetz**

$$PV = f(T) \text{ für geeignetes } f$$

genügt.<sup>24</sup>

**Folgerung 1.2.5** *Für ideale Gase ist das Produkt von Druck und Volumen stets proportional zum Parameter  $T$  der absoluten Temperatur-Skala.*

**Beweis:** Für festes  $V$  gilt

$$\frac{d}{dT} f(T) = V \frac{\partial}{\partial T} P(T, V)$$

und damit dank  $\frac{\partial}{\partial V} U(T, V) = 0$  und BOYLE-MARIOTTESchem Gesetz nach Satz 1.2.4:

$$T \frac{d}{dT} f(T) = f(T).$$

Daraus folgt

$$\ln \frac{f(T_1)}{f(T_2)} = \ln \frac{T_1}{T_2}$$

und damit die Behauptung. ■

<sup>24</sup>Auf die übliche Zusatzforderung  $C_V = \text{const.}$  sei zunächst verzichtet.

**Anmerkungen:**

1. Die Proportionalitätskonstante unterliegt keiner Einschränkung.
2. Daß  $U$  für hinreichend verdünnte Gase i.w. nur von  $T$  abhängt, bestätigt das sog. **JOULEsche Expansionsexperiment** (siehe 1.2.4).
3. Folgerung 1.2.5 bildet die Grundlage für die Messung der absoluten Temperatur mithilfe von Gas-Thermometern in entspr. Temperaturbereichen.

Aus der Definition der Entropie  $S$  folgt gemäß (1.12) (siehe Beweis von Satz 1.2.4):

$$\frac{\partial}{\partial T} S(T, V) = \frac{1}{T} C_V(T, V) \stackrel{(1.13)}{>} 0, \quad (1.17)$$

wobei:  $C_V(T, V) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial}{\partial T} U(T, V)$  **Wärmekapazität bei konstantem Volumen**,

$$\frac{\partial}{\partial V} S(T, V) \stackrel{\text{s. 1.2.4}}{=} \frac{\partial}{\partial T} P(T, V). \quad (1.18)$$

**1.2.3 Thermodynamische Potentiale**

Seien  $f, q_1, \dots, q_n$  thermodynamische Größen. Dann seien bei Verwendung der Schreibweise  $f(q_1, \dots, q_n)$  stets folgende beiden Bedingungen vorausgesetzt:

1. Die  $q_1, \dots, q_n$  sind unabhängig voneinander (haben also insbesondere paarweise unterschiedliche physikalische Dimension).<sup>25</sup>
2. Wenn die  $q_1, \dots, q_n$  festgelegt sind, so ist auch  $f$  festgelegt und hat den Wert  $f(q_1, \dots, q_n)$ .

**Anmerkung:** Wenn  $q'_1, \dots, q'_n$  ein anderer Satz unabhängiger thermodynamischer Größen ist, der die  $q_1, \dots, q_n$  eindeutig festlegt, gilt also obiger Konvention entsprechend:

$$f(q'_1, \dots, q'_n) = f(q_1(q'_1, \dots, q'_n), \dots, q_n(q'_1, \dots, q'_n)).$$

Insbesondere gilt z.B.

$$f(q_1, \dots, q_n) = f(q_{\pi(1)}, \dots, q_{\pi(n)})$$

für jede Permutation  $\pi$  von  $(1, \dots, n)$ . Die Verwendung unterschiedlicher Funktionssymbole (zur Festlegung der unabhängigen Variablen) ist aufgrund der physikalischen Dimension der Argumente überflüssig.

<sup>25</sup>Für die hier zunächst nur betrachteten einfachsten thermodynamischen Systeme ist also  $n = 2$ .

Für hinreichend gutartige  $f(q_1, \dots, q_n)$  definieren wir die Operationen  $(\partial_{q_1})_{q_2, \dots, q_n}$  durch:

$$(\partial_{q_1})_{q_2, \dots, q_n} f \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial}{\partial q_1} f(q_1, \dots, q_n).$$

Entsprechend obiger Anmerkung gilt dann z.B.

$$(\partial_{q_2})_{q_1, q_3, \dots, q_n} f \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial}{\partial q_2} f(q_1, \dots, q_n).$$

Für Produkte partiell abgeleiteter Größen ist auch die übliche Schreibweise

$$(\partial_{q_1} f)_{q_2, \dots, q_n} \stackrel{\text{def}}{=} (\partial_{q_1})_{q_2, \dots, q_n} f$$

nützlich.

Falls  $A_1, \dots, A_n, B_1, \dots, B_n$  thermodynamische Größen sind, dann ist mit

$$\sum_{j=1}^n A_j dB_j = 0 \quad (1.19)$$

stets gemeint, daß (wenigstens lokal) für jeden quasistatischen Prozeß

$$\mathcal{C} = \{(T(t), V(t)) : t \in [t_1, t_2]\}$$

die Gleichung

$$\sum_{j=1}^n A_j(T(t), V(t)) \frac{d}{dt} B_j(T(t), V(t)) = 0 \quad \text{für alle } t \in [t_1, t_2]$$

gilt.

Unabhängig von (1.19) bezeichnet man einen Ausdruck der Form  $\sum_{j=1}^n A_j dB_j$  als **Differential**. Insbesondere bezeichnet man  $dB_j$  (bzw. im Falle (1.19),  $A_j \equiv 1$  auch  $-\sum_{k \neq j} A_k dB_k$ ) als das **vollständige Differential** von  $B_j$ , **wenn** letzteres eine Zustandsgröße ist.

Während  $dQ = TdS$  und  $dA = -PdV$  keine vollständigen Differentiale sind, ist ihre Summe das vollständige Differential der inneren Energie  $U$ :

$$\boxed{dU = TdS - PdV.} \quad (1.20)$$

Hieraus folgt insbesondere

$$(\partial_S U)_V = T, \quad (1.21)$$

$$(\partial_V U)_S = -P, \quad (1.22)$$

weshalb man  $U$  zweckmäßiger durch die Variablen  $S, V$  statt durch  $T, V$  ausdrückt.<sup>26</sup>

<sup>26</sup>Man geht davon aus, daß  $U(S, V)$  i.d. Regel **konvex** ist (vgl. Folgerung 1.3.4).

$U$  als Funktion  $U(S, V)$  seiner sog. **natürlichen Variablen**  $S, V$  legt bereits  $P(S, V)$  und somit das gesamte (dem Modell entsprechende) thermodynamische Verhalten des Systems hinsichtlich quasistatischer Prozesse fest.<sup>27</sup>

Da  $S$  im Gegensatz zu  $T$  nicht direkt meßbar ist, geht man noch zweckmäßiger zur LEGENDRE-Transformierten  $-F(T, V)$  von  $U(S, V)$  hinsichtlich  $\mathcal{S}$  über:

$$F(T, V) \stackrel{\text{def}}{=} U(S(T, V), V) - TS(T, V) \quad \textbf{freie Energie} . \quad (1.23)$$

**Anmerkung:** Siehe z.B. Satz 3.1.2 von (Lücke, mech). Man beachte, daß nach (1.21) und (1.17) die Voraussetzung  $(\partial_S)_V(\partial_S U)_V > 0$  für die LEGENDRE-Transformation erfüllt ist.

Das vollständige Differential von  $F$  ist<sup>28</sup>

$$\boxed{dF = -SdT - PdV} . \quad (1.24)$$

Daraus folgt insbesondere

$$(\partial_T F)_V = -S , \quad (1.25)$$

$$(\partial_V F)_T = -P . \quad (1.26)$$

Daran sieht man direkt, daß auch die freie Energie  $F$  als Funktion ihrer natürlichen Variablen  $T, V$  das gesamte (dem Modell entsprechende) thermodynamische Verhalten des Systems hinsichtlich quasistatischer Prozesse bestimmt.

**Anmerkung:** Nach (1.24) und (1.11) stimmt bei **isothermen** quasistatischen Prozessen die Änderung von  $F$  mit der am System verrichteten makroskopischen Arbeit  $\Delta A$  überein.

Ausgehend von der Annahme, daß

$$\kappa_S \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V}(\partial_P V)_S \quad \textbf{adiabatische Kompressibilität} \quad (1.27)$$

$$\stackrel{(1.22)}{=} \frac{1}{V} \frac{1}{(\partial_V)_S(\partial_V)_S U}$$

stets positiv ist, ist auch die LEGENDRE-Transformation von  $U(S, V)$  hinsichtlich  $V$  möglich:

$$H(S, P) \stackrel{\text{def}}{=} U(S, V(S, P)) + \underbrace{P}_{=-(\partial_V U)_S} V(S, P) \quad \textbf{Enthalpie} . \quad (1.28)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>27</sup>Als Funktion von  $T, V$  dagegen legt  $U$  den Druck noch nicht fest (vgl. Anmerkung 1 zu Satz 1.2.4).

<sup>28</sup>Gemäß  $d(TS) = SdT + TdS$  und (1.20).

Analog zu (1.24-1.26) folgt:<sup>29</sup>

$$\boxed{dH = \underbrace{TdS}_{dQ} + VdP.} \quad (1.29)$$

$$(\partial_S H)_P = T, \quad (1.30)$$

$$(\partial_P H)_S = V. \quad (1.31)$$

Für Zustandsbereiche, für die das Paar  $P, T$  einen vollständigen Satz thermodynamischer Parameter darstellt, sind die Definitionen

$$C_P \stackrel{\text{def}}{=} (\partial_T H)_P \quad \textbf{Wärmekapazität bei konstantem Druck} \quad (1.32)$$

und

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} (\partial_T V)_P \quad \textbf{isobarer Ausdehnungskoeffizient} \quad (1.33)$$

erlaubt, und mit (1.29) folgt

$$dS = C_P \frac{dT}{T} = \frac{C_P}{\alpha T} \frac{dV}{V} \quad \text{für isobare quasistatische Prozesse mit } \alpha \neq 0.$$

Da mit (1.17) und

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{P} (\partial_T P)_V \quad \textbf{isochorer Spannungskoeffizient} \quad (1.34)$$

aus (1.20) analog

$$dS = C_V \frac{dT}{T} = \frac{C_V}{\beta T} \frac{dP}{P} \quad \text{für isochore quasistatische Prozesse mit } \beta \neq 0$$

folgt, gilt also:

$$dS = \frac{C_V}{\beta T} \frac{dP}{P} + \frac{C_P}{\alpha T} \frac{dV}{V} \quad \text{für quasistatische Prozesse mit } \alpha, \beta \neq 0. \quad (1.35)$$

Über einfachen Gebieten, in denen  $(\partial_V P)_T$  überall positiv und damit<sup>30</sup>

$$\begin{aligned} \kappa_T &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{-1}{V(\partial_V P)_T} \quad \textbf{isotherme Kompressibilität} \\ &\stackrel{\text{(1.26)}}{=} \frac{1}{V} \frac{1}{(\partial_V)_T (\partial_V)_T F} \end{aligned} \quad (1.36)$$

<sup>29</sup>Nach (1.29) stimmt bei **isobaren** quasistatischen Prozessen die Änderung von  $H$  mit der dem System zugeführten Wärmemenge  $\Delta Q$  überein ( $H$  ist also experimentell leicht bestimmbar).

<sup>30</sup>Da  $P, T$  i.a. kein vollständiger Satz thermodynamischer Parameter ist (vgl. Anmerkung zu Beginn von 1.2.1), ist  $(\partial_P V)_T$  i.a. nicht definiert, wohl aber  $(\partial_V P)_T$ .

erklärt ist, ist auch die LEGENDRE-Transformation von  $F(T, V)$  hinsichtlich  $V$  möglich.<sup>31</sup>

$$G(T, P) \stackrel{\text{def}}{=} F(T, V(T, P)) + PV \quad \text{GIBBSsches Potential.} \quad (1.37)$$

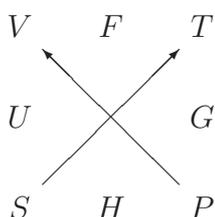
Analog zu (1.24)–(1.26) folgt:

$$\boxed{dG = -SdT + VdP,} \quad (1.38)$$

$$(\partial_T G)_P = -S, \quad (1.39)$$

$$(\partial_P G)_T = V. \quad (1.40)$$

Die Relationen (1.20)–(1.22), (1.24)–(1.26), (1.29)–(1.31) und (1.38)–(1.40) lassen sich bequem in folgendem Diagramm zusammenfassen:



Zu beiden Seiten des jeweiligen Potentials stehen seine natürlichen Variablen, die durch Pfeile mit dem  $\epsilon$ -fachen des zugeordneten 'kanonisch konjugierten Impulses' verbunden sind. Dabei ist

$$\epsilon = \begin{cases} +1, & \text{falls der Pfeil von der natürl. Variablen wegzeigt} \\ -1, & \text{falls der Pfeil zu der natürl. Variablen hinzeigt.} \end{cases}$$

**Abschließende Bemerkung:** Auch die Entropie in Abhängigkeit der zu ihr gehörigen natürlichen Variablen  $U, V$  (beachte (1.13)) würde das thermodynamische Verhalten vollständig beschreiben:<sup>32</sup>

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV.} \quad (1.41)$$

## 1.2.4 Irreversible Prozesse

Da bei quasistatischen Prozessen per Definition  $dS = \frac{dQ}{T}$  gilt, ist klar, daß sich die Entropie bei **quasistatischen** adiabatischen Prozessen nicht ändert. Aber nicht zu jedem adiabatischen thermodynamischen Prozeß<sup>33</sup> existiert ein quasistatischer adiabatischer Prozeß mit gleichem Anfangs- und gleichem Endzustand, wie z.B. das **JOULEsche Expansionsexperiment** für ein **ideales** Gas zeigt:

Version vom 7. März 2009

<sup>31</sup>Man kann  $-G(T, P)$  auch als (lokale) LEGENDRE-Transformierte von  $U(S, V)$  bzgl. **beider** Variablen auffassen.

<sup>32</sup>Bzgl. der zugehörigen LEGENDRE-Transformationen siehe z.B. (Kubo, 1968, §§ 3.1 und 3.2) oder Übungsaufgabe 10.

<sup>33</sup>Man beachte, daß sich das System lediglich zu Beginn und zum Ende des Prozesses in einem Temperatur-Zustand befinden muß.

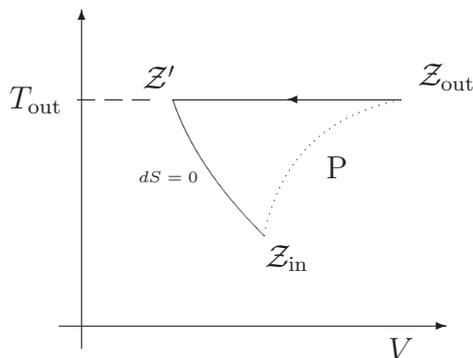
Innerhalb einer Hälfte einer vollständig **isolierten** Doppel-Kammer befinde sich ein ideales Gas, das durch eine kleine Öffnung in die zunächst evakuierte zweite Kammerhälfte ströme. Nach (asymptotischer) Wiederherstellung thermodynamischen Gleichgewichts muß das System die gleiche (absolute) Temperatur wie im Ausgangszustand haben, da sich die innere Energie aufgrund der Isolation nicht ändern kann.<sup>34</sup> Da sich die resultierende Zustandsänderung des Gases somit auch auf quasistatischem Wege durch isotherme Expansion erreichen läßt, muß die Entropie des Endzustandes größer als die des Ausgangszustandes sein.<sup>35</sup> Durch einen **adiabatischen** quasistatischen Prozeß läßt sich diese Zustandsänderung somit nicht erreichen.

Ein (nicht notwendig quasistatischer) thermodynamischer Prozeß  $\mathcal{P}$  werde als **reproduzierbar** bezeichnet, wenn sich auf dem Wege stückweise entweder isothermer oder adiabatischer **quasistatischer** Prozesse die Ausgangssituation wiederherstellen und  $\mathcal{P}$  (zeitlich verschoben) erneut in Gang setzen läßt.

**Arbeitshypothese 7** Für einen **reproduzierbaren** thermodynamischen Prozeß eines **thermisch isolierten** Systems der in 1.2.1 betrachteten Art mit Anfangszustand  $\mathcal{Z}_{\text{in}}$  und Endzustand  $\mathcal{Z}_{\text{out}}$  gilt stets:

$$S(\mathcal{Z}_{\text{in}}) \leq S(\mathcal{Z}_{\text{out}}).$$

**Plausibilitätsbetrachtung:**<sup>36</sup>



Im Falle  $S(\mathcal{Z}_{\text{in}}) > S(\mathcal{Z}_{\text{out}})$  sollte sich ein Perpetuum Mobile 2. Art (Maschine mit  $Q_1 = 0$ ) zu

$$\begin{aligned} Q_2 &= T_{\text{out}} \cdot (S(\mathcal{Z}') - S(\mathcal{Z}_{\text{out}})) \\ &> 0 \quad (\text{wegen } S(\mathcal{Z}') = S(\mathcal{Z}_{\text{in}})) \end{aligned}$$

konstruieren lassen.

Version vom 7. März 2009

<sup>34</sup>Und für ein ideales Gas ist die innere Energie ja eine streng monoton wachsende Funktion der Temperatur.

<sup>35</sup>Wegen  $(\partial_V S)_T = \frac{1}{T}(\partial_V U)_T + \frac{P}{T}$  für quasistatische Prozesse. (1.41)

<sup>36</sup>Der Fall komplizierterer Rückführung wird (mithilfe von (1.15)) allgemeiner in 1.3.1 behandelt.

**Folgerung 1.2.6** Für reproduzierbare thermodynamische Prozesse thermisch isolierter Systeme gilt (entspr. (1.23)) stets:

$$\left. \begin{array}{l} T_{\text{out}} = T_{\text{in}} \\ U_{\text{out}} = U_{\text{in}} \end{array} \right\} \implies F_{\text{out}} \leq F_{\text{in}}.$$

**Anmerkungen:** Die Voraussetzungen für Folgerung 1.2.6 sind z.B. für das JOULEsche Expansionsexperiment erfüllt.

Sei  $\mathcal{P}$  ein thermodynamischer Prozeß, den  $\mathcal{S}$  bei festgelegten direkten Kontakten durchläuft. Dann nennt man  $\mathcal{P}$  *bzgl. dieser Kontakte reversibel*, wenn die entsprechende Zustandsänderung von  $\mathcal{S}$  gemeinsam mit den Zustandsänderungen der direkten Kontaktsysteme auch in umgekehrter Zeitfolge ablaufen kann.

**Folgerung 1.2.7** Thermodynamische Prozesse thermisch isolierter Systeme, bei denen sich die Entropie ändert, ‘sollten’ grundsätzlich (hinsichtlich welcher Kontakte auch immer) **nicht** reversibel sein.

## 1.3 Beliebige komplizierte thermodynamische Systeme

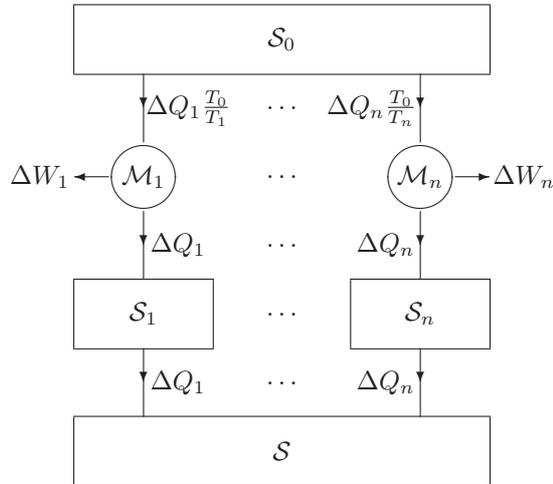
### 1.3.1 Allgemeine thermodynamische Prozesse geschlossener Systeme

**Satz 1.3.1 (CLAUSIUS)** Ein (beliebig kompliziertes) geschlossenes System  $\mathcal{S}$  durchläufe einen (reproduzierbaren) Kreisprozeß, während dessen es Wärme nur mit Wärmespeichern  $\mathcal{S}_j$  gegebener Temperatur  $T_j$  austauscht ( $j = 1, \dots, n$ ). Dann gilt

$$\sum_{j=1}^n \frac{\Delta Q_j}{T_j} \leq 0,$$

wobei  $\Delta Q_j$  jeweils die Wärmemenge bezeichnet, die  $\mathcal{S}$  im Endeffekt dem Wärmespeicher  $\mathcal{S}_j$  entzieht.

**Plausibilitätsbetrachtung:**



Nach dem 2. Hauptsatz sollte

$$\sum_{j=1}^n \Delta Q_j \frac{T_0}{T_j} \leq 0$$

gelten.

**Anmerkung:** Für quasi-statische Prozesse hängt  $\Delta Q$  (im Gegensatz zu den  $T_j$ ) nicht von den genaueren Prozeßbedingungen (Kontakten) ab. Daher läßt sich die Ungleichung

$$\sum_{j=1}^n \frac{\Delta Q_j}{T_j} \leq 0$$

natürlich verletzen, indem man entsprechende  $T_j$  einsetzt. Mit Wärmespeichern solcher Temperaturen ist dann aber der Kreisprozeß von  $S$  nicht realisierbar.<sup>37</sup>

Diese Anmerkung gilt entspr. für die folgenden Betrachtungen.

**Arbeitshypothese 8** Sei  $S$  ein geschlossenes System, das während des Zeitintervalls  $[t_1, t_2]$  den (reproduzierbaren) **Kreisprozeß**  $\mathcal{P}$  durchlaufe, wobei die Umgebung von  $S$  zum Zeitpunkt  $t$  jeweils die einheitliche Temperatur  $T_e(t)$  habe. dann gilt

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ(t)}{T_e(t)} dt \leq 0,$$

wobei  $Q(t) - Q(t_1)$  die von  $S$  während des Zeitintervalls  $[t_1, t_2]$  aufgenommene Wärmemenge bezeichnet.

**Plausibilitätsbetrachtung:** Man approximiere  $\mathcal{P}$  durch Kreisprozesse der im Satz von CLAUSIUS betrachteten Art.

<sup>37</sup>Für  $\Delta Q_j > 0$  ist  $T_j$  nach unten beschränkt, für  $\Delta Q_j < 0$  nach oben.

**Folgerung 1.3.2** Sei  $\mathcal{S}$  ein geschlossenes System, das einmal einen reversiblen Prozeß  $\mathcal{C}$ , zum anderen einen (nicht notwendig reversiblen) reproduzierbaren Prozeß  $\mathcal{P}$  durchlaufe. Falls sowohl die Anfangs- als auch die Endzustände beider Prozesse übereinstimmen, gilt

$$\int_{\mathcal{P}} \frac{dQ}{T_e} \leq \int_{\mathcal{C}} \frac{dQ}{T_e},$$

wobei  $T_e$  die jeweilige Temperatur der Umgebung bezeichnet.

**Beweis:** Da  $\mathcal{C}$  reversibel ist, gilt entsprechend Arbeitshypothese 8

$$0 \geq \int_{\mathcal{P}+(-\mathcal{C})} \frac{dQ}{T_e} = \int_{\mathcal{P}} \frac{dQ}{T_e} + \int_{-\mathcal{C}} \frac{dQ}{T_e} = \int_{\mathcal{P}} \frac{dQ}{T_e} - \int_{\mathcal{C}} \frac{dQ}{T_e}$$

und somit die Behauptung. ■

### 1.3.2 Absolute Entropie

Da sich (wenn überhaupt) quasi-statische Prozesse (idealisiert) stets so realisieren lassen, daß die Temperatur  $T_e$  der Umgebung beliebig genau mit der Temperatur  $T$  des Systems selbst übereinstimmt, ergibt sich aus Folgerung 1.3.2 unmittelbar die Existenz einer Zustandsgröße  $S$  mit:

$$S(\mathcal{Z}_{\text{out}}) - S(\mathcal{Z}_{\text{in}}) = \int_{\mathcal{C}} \frac{dQ}{T} \quad \text{für jeden realisierbaren quasi-statischen Prozeß } \mathcal{C} \quad (1.42)$$

Durch (1.42) ist  $S(\mathcal{Z})$  jedoch nur auf jeder Äquivalenzklasse<sup>38</sup>

$$[\mathcal{Z}] \stackrel{\text{def}}{=} \{\mathcal{Z}' : \text{Es existiert ein quasi-statischer Prozeß } \mathcal{C} \text{ mit } \mathcal{Z}_{\text{in}} = \mathcal{Z}, \mathcal{Z}_{\text{out}} = \mathcal{Z}'\}$$

bis auf eine additive Konstante festgelegt. Für Anwendungen ist die Abhängigkeit dieser Konstante von der Äquivalenzklasse häufig relevant. Diesbezüglich gilt laut NERNST und PLANCK erfahrungsgemäß:<sup>39</sup>

**Axiom 4 (3. Hauptsatz der Thermodynamik)** Sei  $\mathcal{S}$  ein (beliebig kompliziertes) geschlossenes System. Dann existiert eine Zustandsgröße  $S$ , die sog. **absolute Entropie**, die durch (1.42) und folgende Bedingung eindeutig festgelegt ist:

Für jede Folge  $\{\mathcal{Z}_\nu\}_{\nu \in \mathbb{Z}_+}$  von Temperatur-Zuständen von  $\mathcal{S}$ , für die die entspr. Substanzdichten nirgends gegen Null konvergieren, gilt

$$T(\mathcal{Z}_\nu) \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} 0 \implies S(\mathcal{Z}_\nu) \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} 0.$$

<sup>38</sup>Z.B. Zustände, die durch schnelle chemische Reaktionen (Explosion) entstehen, lassen sich in der Regel nicht auf quasistatischem Wege erreichen.

<sup>39</sup>Zur quantenmechanischen Begründung siehe Satz 3.2.1.

**Anmerkung:** Z.B. folgt aus dem 3. Hauptsatz für Systeme der in 1.2.1 betrachteten Art, daß auch

$$T(\mathcal{Z}_\nu) \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} 0 \implies C_V(\mathcal{Z}_\nu) \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} 0$$

gilt, da nach (1.17) und (1.42):

$$S(T, V) - S(T_0, V) = \int_{T_0}^T \frac{C_V(T', V)}{T'} dT'.$$

Die übliche Annahme  $C_V = \text{const.} > 0$  für (geschlossene) ideale Gase ist also –falls auf die gesamte KELVIN-Skala bezogen– mit dem 3. Hauptsatz unvereinbar.

Im folgenden sei unter **Entropie** stets die absolute Entropie verstanden.

Als **Entropie eines offenen Systems**  $\mathcal{S}$  im Temperatur-Zustand  $\mathcal{Z}$  definiert man die (absolute) Entropie  $S(\mathcal{Z})$  desjenigen geschlossenen Systems, das sich aus  $\mathcal{S}$  durch chemische Isolation im Zustand  $\mathcal{Z}$  ergibt.<sup>40</sup>

Damit ist für ein beliebiges System  $\mathcal{S}$  im Temperatur-Zustand  $\mathcal{Z}$  auch die **freie Energie**

$$F(\mathcal{Z}) \stackrel{\text{def}}{=} U(\mathcal{Z}) - T(\mathcal{Z})S(\mathcal{Z}) \quad (1.43)$$

definiert, wobei  $U(\mathcal{Z})$  die innere Energie gemäß 1. Hauptsatz bezeichnet.

**Warnung:** Nur für **geschlossene** Systeme stimmt die Änderung von  $F$  bei **isothermen, quasi-statischen** Prozessen allgemein mit der am System verrichteten makroskopischen Arbeit  $\Delta A$  überein.

### 1.3.3 Thermodynamisches Gleichgewicht geschlossener Systeme

Wir sagen, ein System  $\mathcal{S}$  befinde sich in einem bestimmten **thermodynamischen Zustand**  $\mathcal{Z}$ , wenn es sich aus (nicht notwendig geschlossenen) Teilsystemen  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_n$  zusammensetzt, deren makroskopische Zustände  $\mathcal{Z}_1, \dots, \mathcal{Z}_n$  alle Temperatur-Zustände sind. In diesem Falle definiert man die innere Energie  $U$ , die Entropie  $S$  und die freie Energie  $F$  von  $\mathcal{S}$  konsistent als **extensive** (d.h. additive) Größen:

$$\begin{aligned} U(\mathcal{Z}) &\stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\nu=1}^n U(\mathcal{Z}_\nu), \\ S(\mathcal{Z}) &\stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\nu=1}^n S(\mathcal{Z}_\nu), \\ F(\mathcal{Z}) &\stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\nu=1}^n F(\mathcal{Z}_\nu). \end{aligned}$$

<sup>40</sup>Wobei mechanische und thermische Kontakte weiterhin zugelassen sind.

**Anmerkungen:**

1.  $U_\nu$  resp.  $S_\nu$  resp.  $F_\nu$  bezeichnet jeweils die innere Energie resp. Entropie resp. freie Energie von  $\mathcal{S}_\nu$ .
2. Es wird stillschweigend vorausgesetzt, daß o.a. Definition von der genauen Art der Zerlegung von  $\mathcal{S}$  in Teilsysteme  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_n$  unabhängig ist. Die Normierungskonstanten extensiver Größen für die i.a. **offenen Teilsysteme**  $\mathcal{S}_\nu$  müssen dazu aufeinander abgestimmt sein! Speziell für die Entropie löst der 3. Hauptsatz dieses Problem (siehe Aufgabe 18).
3. Als **intensiv** bezeichnet man diejenigen Größen, die sich dem Gesamtsystem nur dann **global** zuordnen lassen, wenn sie für alle Teilsysteme gleich sind.

Im folgenden seien nur noch solche Prozesse betrachtet, bei denen Anfangs- und Endzustand thermodynamische Zustände (nicht unbedingt Temperatur-Zustände) sind.

**Arbeitshypothese 9** Sei  $\mathcal{S}$  ein geschlossenes System, das den **realisierbaren** (nicht unbedingt thermodynamischen) Prozeß  $\mathcal{P}$  bei einheitlicher Umgebungstemperatur  $T_e$  durchlaufe. Dann gilt in der Bezeichnungsweise von Folgerung 1.3.2:

$$\int_{\mathcal{P}} \frac{dQ}{T_e} \leq S(\mathcal{Z}_{\text{out}}) - S(\mathcal{Z}_{\text{in}}).$$

**Plausibilitätsbetrachtung:** Für reproduzierbare Prozesse  $\mathcal{P}$ , für die sich Anfangs- und Endzustand durch einen reversiblen quasi-statischen Prozeß verbinden lassen, ergibt sich die Behauptung direkt<sup>41</sup> aus Folgerung 1.3.2 und Gleichung (1.42). Außerdem bestätigt sich der behauptete Sachverhalt in allen Spezialfällen allgemeinerer Prozesse. Z.B. gilt für **Wärmeleitung**<sup>42</sup> zweier Teilsysteme  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$  von  $\mathcal{S}$ :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dQ_1 > 0.$$

**Anmerkungen:**

1. Arbeitshypothese 9 wird in der Literatur zwar oft als **2. Hauptsatz** angesprochen, geht aber tatsächlich weit darüber hinaus.

Version vom 7. März 2009

<sup>41</sup> $\mathcal{C}$  läßt sich stets so einrichten, daß Umgebungs- und System-Temperatur zu jedem Prozeß-Zeitpunkt beliebig genau übereinstimmen.

<sup>42</sup>**Diffusion** (chemischer Kontakt) innerhalb eines geschlossenen Systems wird in den Übungen abgehandelt.

2. Im Falle **konstanter** Temperatur  $T = T_e$  folgt mit (1.23) und (1.1):

$$\Delta F \leq \Delta A$$

Motiviert durch Arbeitshypothese 9 (bzw. statistische Überlegungen) stützen sich thermodynamische Berechnungen in der Regel auf die Annahme folgender **Gleichgewichtsbedingung**:

**Arbeitshypothese 10** *Wird ein System  $\mathcal{S}$  isoliert, so stellt sich im Endeffekt stets ein **stabiler**<sup>43</sup> thermodynamischer Gleichgewichtszustand  $\mathcal{Z}$  ein, der die Bedingung  $S(\mathcal{Z}') \leq S(\mathcal{Z})$  für alle thermodynamischen Zustände  $\mathcal{Z}'$  von  $\mathcal{S}$  erfüllt, die mit den Anfangs- und konkreten Isolationsbedingungen verträglich sind.*

#### Anmerkungen:

1. Die Anfangs- und Isolationsbedingungen fixieren insbesondere  $U(\mathcal{Z}')$  und (für die in 1.2.1 betrachteten Systeme) in der Regel auch  $V(\mathcal{Z}')$  (Gegenbeispiel: JOULESches Expansionsexperiment).
2. Es können sich u. U. zwischenzeitlich stabile Zustände  $\mathcal{Z}$  einstellen, die die Bedingung  $S(\mathcal{Z}') \leq S(\mathcal{Z})$  nur für solche  $\mathcal{Z}'$  erfüllen, die sich nicht ‘zu sehr’ von  $\mathcal{Z}$  unterscheiden (relatives Entropie -Maximum). Solche Gleichgewichtszustände nennt man **metastabil**. (Beispiele: unterkühlte Flüssigkeit, übersättigter Dampf)
3. Schließlich gibt es noch **labile** Gleichgewichtszustände, für die die Entropie nicht einmal ein lokales Maximum, sondern lediglich einen Extremwert (evtl. sogar ein Minimum) annimmt und die deshalb äußerst schwierig realisierbar sind. (Beispiel: Tropfen in Dampf; siehe Aufgabe 15.)

### 1.3.4 Thermodynamisches Gleichgewicht bei festen äußeren Bedingungen

Um konkreter zu sein, wollen wir nur solche (nicht notwendig geschlossene) Systeme  $\mathcal{S}$  betrachten, die sich aus Teilsystemen  $\mathcal{S}_\nu$  ( $\nu = 1, \dots, n$ ) zusammensetzen, für die jeweils<sup>44</sup>

$$S, V, M^1, \dots, M^f$$

Version vom 7. März 2009

<sup>43</sup>Im Falle absolut stabilen Gleichgewichts sollte sogar  $S(\mathcal{Z}') < S(\mathcal{Z})$  gelten.

<sup>44</sup>Die oberen Indizes sollten nicht mit Exponenten verwechselt werden.

die natürlichen Variablen der inneren Energie im Sinne von 1.2.3 sind:<sup>45</sup>

$$dU_\nu = dQ_\nu + dA_\nu + dZ_\nu \text{ für quasi-statische Prozesse } \mathcal{C}_\nu \text{ von } \mathcal{S}_\nu, \quad (1.44)$$

wobei:

$$\begin{aligned} dQ_\nu &\stackrel{\text{def}}{=} T_\nu dS_\nu && \text{Differential für Wärmezufuhr} \\ dA_\nu &\stackrel{\text{def}}{=} -P_\nu dV_\nu && \text{Differential für 'mechanische' Energiezufuhr} \\ dZ_\nu &\stackrel{\text{def}}{=} \sum_{j=1}^f \mu_\nu^j dM_\nu^j && \text{Differential für chemische Energiezufuhr} \end{aligned}$$

mit:

$$\begin{aligned} T_\nu &\stackrel{\text{def}}{=} (\partial_{S_\nu} U_\nu)_{V_\nu, M_\nu^1, \dots, M_\nu^f} && \text{Temperatur} \\ P_\nu &\stackrel{\text{def}}{=} -(\partial_{V_\nu} U_\nu)_{S_\nu, M_\nu^1, \dots, M_\nu^f} && \text{Druck} \\ \mu_\nu^j &\stackrel{\text{def}}{=} (\partial_{M_\nu^j} U_\nu)_{S_\nu, V_\nu, M_\nu^1, \dots, \underbrace{M_\nu^j, \dots, M_\nu^f}_{\text{weglassen}}} && \text{chemische Potentiale}^{46} \end{aligned}$$

Das Gesamtsystem  $\mathcal{S}$  sei nur dann **geschlossen**, wenn

$$\sum_{\nu=1}^n M_\nu^j = \text{const. für } j = 1, \dots, f$$

gilt.

Falls  $\mathcal{S}$  sogar **isoliert** ist, gilt zusätzlich

$$\sum_{\nu=1}^n U_\nu = \text{const.}$$

und (Standard-Zusatzannahme):

$$\sum_{\nu=1}^n V_\nu = \text{const.}$$

Seien nun  $\mathcal{Z} = (\mathcal{Z}_1, \dots, \mathcal{Z}_n)$  und  $\mathcal{Z}' = (\mathcal{Z}'_1, \dots, \mathcal{Z}'_n)$  thermodynamische Zustände von  $\mathcal{S}$ , die beide mit gegebenen Anfangs- und Isolationsbedingungen verträglich seien. Außerdem existiere ein (nicht tatsächlich ablaufender) quasi-statischer Prozeß  $\mathcal{C}_n$  von  $\mathcal{S}_n$  mit Anfangszustand  $\mathcal{Z}_n$  und Endzustand  $\mathcal{Z}'_n$ , während dessen sich  $T_n, P_n$  und die  $\mu_n^1, \dots, \mu_n^f$  nicht wesentlich ändern. Dann folgt mit (1.44), falls  $\mathcal{S}$  isoliert ist:

$$\begin{aligned} T_n \Delta S_n = \Delta Q_n &= \Delta U_n - \Delta A_n - \Delta Z_n \\ &= -\sum_{\nu=1}^{n-1} \Delta U_\nu - P_n \sum_{\nu=1}^{n-1} \Delta V_\nu + \sum_{j=1}^f \mu_n^j \sum_{\nu=1}^{n-1} \Delta M_\nu^j. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>45</sup>Die Zusätze  $dZ_\nu$  in (1.44) gegenüber (1.1) sind nötig, weil die  $\mathcal{S}_\nu$  nicht mehr als geschlossen vorausgesetzt sind.

<sup>46</sup>In der Quantenstatistik sind die chemischen Potentiale durch  $T, V$  und die entsprechende (mittlere) Teilchenzahl gemäß (3.41) festgelegt.

Dies führt auf folgende

**Arbeitshypothese 11** Sei  $\mathcal{S}$  ein System der oben beschriebenen Art, das sich im Zustand  $\mathcal{Z}$  mit der Umgebung mit der Temperatur  $T_e$ , dem Druck  $P_e$  und den chemischen Potentialen  $\mu_e^j$  im stabilen Gleichgewicht befindet. Dann gilt für alle anderen mit eventuellen Isolationsbedingungen verträglichen thermodynamischen Zustände  $\mathcal{Z}'$  von  $\mathcal{S}$ :

$$0 \leq T_e(S(\mathcal{Z}) - S(\mathcal{Z}')) - (U(\mathcal{Z}) - U(\mathcal{Z}')) - P_e(V(\mathcal{Z}) - V(\mathcal{Z}')) + \sum_{j=1}^f \mu_e^j (M^j(\mathcal{Z}) - M^j(\mathcal{Z}')).$$

**Plausibilitätsbetrachtung:** Man denke sich  $\mathcal{S}$  aus Teilsystemen  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_{n-1}$  zusammengesetzt und ersetze die Umgebung durch ein weiteres System  $\mathcal{S}_n$ , mit dem zusammen  $\mathcal{S}$  ein **isoliertes** System bilde. Dabei denke man sich  $\mathcal{S}_n$  so groß, daß sich die Ausgangswerte  $T_e, P_e, \mu_e^j$  durch Einstellung des Gleichgewichts nicht wesentlich ändern, und benutze (1.45) im Zusammenhang mit Arbeitshypothese 10.

**Falls** zu den Isolationsbedingungen, die zur Ableitung von Arbeitshypothese 11 benutzt wurden, keine weiteren hinzukommen,<sup>47</sup> dann erkennt man durch TAYLOR-Entwicklung von  $U$  leicht:<sup>48</sup>

Im Gleichgewicht mit der Umgebung muß das System einheitliche Temperatur, einheitlichen Druck und einheitliche chemische Potentiale haben, und die entsprechenden Werte müssen mit denjenigen der Umgebung übereinstimmen.

Aus Arbeitshypothese 11 ergibt sich dementsprechend<sup>49</sup> die

**Folgerung 1.3.3** Sei  $\mathcal{S}$  ein **geschlossenes** System o.a. Art. Dann nimmt das GIBBSsche Potential<sup>50</sup>

$$G \stackrel{\text{def}}{=} U - TS + PV$$

bzgl. aller thermodynamischen Zustände einheitlicher Temperatur  $T$  und einheitlichen Drucks  $P$ , die mit eventuellen Isolationsbedingungen verträglich sind, im ther-

Version vom 7. März 2009

<sup>47</sup>Wenn, wie z.B. in 2.2.1 und 2.3.2, Einschränkungen der Teilvolumina hinzukommen, dann sind die Drücke der Einzelsystem i.a. unterschiedlich.

<sup>48</sup>Man erinnere sich an die physikalische Bedeutung der ersten Ableitungen von  $U$  nach den natürlichen Variablen.

<sup>49</sup>Wir gehen also davon aus daß Druck und Temperatur für System und (unmittelbare) Umgebung übereinstimmen.

<sup>50</sup>Siehe Gleichung (1.37).

modynamischen Gleichgewicht einen Extremwert (im stabilen Gleichgewicht ein Minimum) an.

Außerdem ergibt sich durch TAYLOR-Entwicklung von  $U$  aus Arbeitshypothese 11:

**Folgerung 1.3.4** Falls die innere Energie  $U$  in einer Umgebung des Temperatur-Zustands

$$Z = (S, V, M^1, \dots, M^f)$$

von  $\mathcal{S}$  hinreichend regulär ist, gilt

$$0 \leq (x\partial_S + y\partial_V + \sum_{j=1}^f z^j \partial_{M^j})^2 U(S, V, M^1, \dots, M^f)$$

für alle  $x, y, z^1, \dots, z^f$  (entspr. phys. Dimension).

Entsprechend gilt

$$0 \geq (x'\partial_U + y\partial_V + \sum_{j=1}^f z^j \partial_{M^j})^2 S(U, V, M^1, \dots, M^f)$$

für alle  $x', y, z^1, \dots, z^f$  (entspr. phys. Dimension), wenn die Entropie  $S$  eine hinreichend reguläre Funktion ihrer natürlichen Variablen  $U, V, M^1, \dots, M^f$  ist.

## 1.4 Zusammenfassung

### 0. Hauptsatz:

Die Relation thermischen Gleichgewichts ist transitiv ('gleiche Temperatur').

### 1. Hauptsatz:

Es existiert eine (extensive) Zustandsgröße **innere Energie**  $U$  mit

$$\Delta U = \Delta A \stackrel{\text{def}}{=} \text{am System verrichtete 'mechanische' Arbeit}$$

bei rein 'mechanischem' Kontakt.

Damit ist die Definition

$$\text{dem System zugeführte Wärmemenge } \Delta Q \stackrel{\text{def}}{=} \Delta U - \Delta A$$

für geschlossene Systeme erlaubt.

**Wirkungsgrad**  $\eta$  einer Wärmekraftmaschine:

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{pro Zyklus an Umgebung geleistete 'mechanische' Arbeit } W}{\text{pro Zyklus dem Wärmespeicher } \mathcal{S}_2 \text{ entzogene Wärmemenge } Q_2},$$

$$W \geq 0 < Q_2.$$

## 2. Hauptsatz:

Eine Wärmekraftmaschine kann nur dem wärmeren der beiden Wärmespeicher (positive) Energie (als Wärme) entziehen.

**CARNOT-Maschine:**

Wärmekraftmaschine, die auch als Wärmepumpe betrieben werden kann (bei gleichen Kontakten).

**Absolute Temperatur**  $T$  :

$$\text{Wirkungsgrad einer CARNOT-Maschine} = 1 - \frac{T(\text{kälterer Speicher})}{T(\text{wärmerer Speicher})}.$$

$$T(\text{H}_2\text{O im 3-Phasen-Zustand}) = 273,16 \text{ K} \quad (\text{KELVIN}).$$

**Entropie**  $S$  : Durch

$$\Delta S = \begin{cases} T \Delta Q & \text{für isotherme quasistatische Prozesse} \\ 0 & \text{für adiabatische quasistatische Prozesse} \end{cases}$$

für geschlossene Systeme bis auf eine additive Konstante  $S_0$  festgelegte, extensive Zustandsgröße.

**3. Hauptsatz:**  $S_0$  so wählbar, daß

$$\lim_{T \rightarrow +0} S(T, V) = 0 \quad \text{für geschlossene Systeme.}$$

**MAXWELLSche Relationen** ( $P = \text{'Druck'}$ ):

$\begin{array}{ccc} V & & T \\ & \swarrow & \nearrow \\ U & & G \\ & \searrow & \swarrow \\ S & & P \end{array}$	$\begin{aligned} (\partial_V U)_S &= -P, & (\partial_S U)_V &= +T, \\ (\partial_V F)_T &= -P, & (\partial_T F)_V &= -S, \\ (\partial_T G)_P &= -S, & (\partial_P U)_T &= +V, \\ (\partial_P H)_S &= +V, & (\partial_S H)_P &= +T. \end{aligned}$
--	--

$F$  : *freie Energie* ,  
 $G$  : *GIBBSsches Potential* ,  
 $F$  : *Enthalpie* .

Für reproduzierbare (nicht notwendig quasistatische Prozesse) gilt stets

$$S(\mathcal{Z}_{\text{in}}) \leq S(\mathcal{Z}_{\text{out}}) \quad \text{bei thermischer Isolation.}$$

**Chemische Potentiale:**

$$\mu^j \stackrel{\text{def}}{=} (\partial_{M^j} U)_{S,V,M^1,\dots, \underbrace{M^j, \dots, M^f}_{\text{weglassen}}}$$

( $M^j$  : additive Mengenparameter).

**Gleichgewichtsbedingung:**

Bzgl. aller mit gegebenen Nebenbedingungen verträglichen Temperaturzustände ist

$$T_e S - U - P_e V + \sum_j \mu_e^j M^j \quad \text{maximal}$$

( $T_e, P_e, \mu_e^j$  : entsprechende (intensive) Zustandsgrößen der unmittelbaren Umgebung).

$T = T_e$  bei thermischem Kontakt mit der Umgebung ,  
 $P = P_e$  bei 'mechanischem' Kontakt mit der Umgebung ,  
 $\mu^j = \mu_e^j$  bei entspr. chemischem Kontakt mit der Umgebung .

# Kapitel 2

## Anwendungsbeispiele

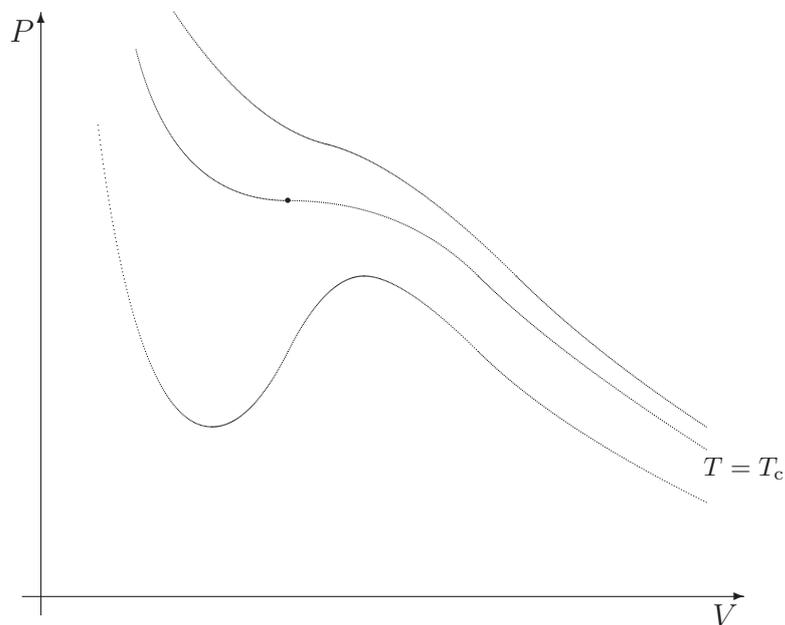
### 2.1 Heterogene Systeme

#### 2.1.1 1-komponentige Systeme in verschiedenen Aggregatzuständen

Die (thermische) Zustandsgleichung für ein sog. VAN-DER-WAALS-**Gas** ist von der Form

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \rho T$$

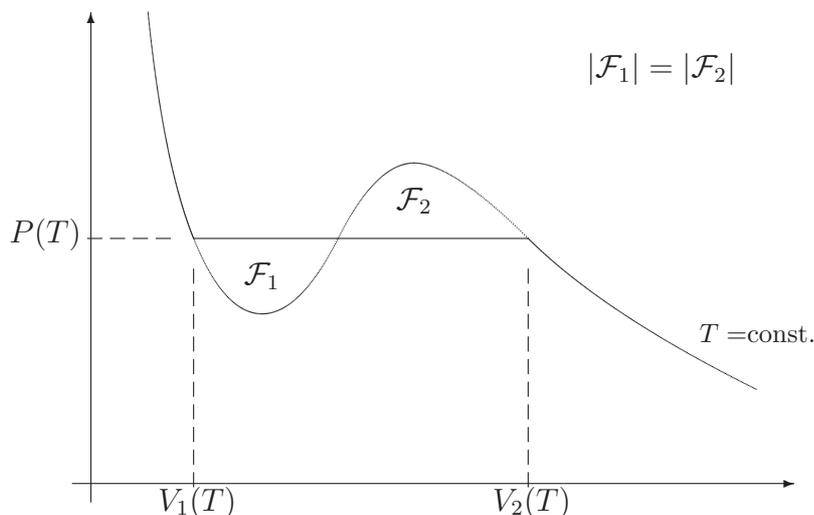
und seine Isothermen sind im  $P$ - $V$ -Diagramm etwa von folgender Form:<sup>1</sup>



Version vom 7. März 2009

<sup>1</sup>Höhere Linien entsprechen höherer Temperatur.

Die Isothermen mit Minima<sup>2</sup> beschreiben instabile Zustände und sind daher durch die sog. **MAXWELL-Konstruktion** zu korrigieren:



**Begründung für  $F_1 = F_2$ :** Wenn man annimmt, daß ein reversibler Kreisprozeß (wenn auch nur sehr schwer) realisierbar ist,<sup>3</sup> der die Flächen  $F_1$  und  $F_2$  berandet, dann muß dafür

$$0 = \oint dS = \frac{1}{T} \oint dQ$$

und somit

$$0 = \oint dU = \oint (dQ + dA) = \oint dA = |F_1| - |F_2|$$

gelten.

Diese Konstruktion entspricht folgendem, für 1-komponentige Systeme typischem, Verhalten:

- Bei konstanter Temperatur  $T$  ist das System für  $V > V_2(T)$  homogen und befindet sich im gasförmigen Aggregatzustand. Bei  $V = V_2(T)$  erreicht das System den sog. **Sättigungsdampfdruck**  $P(T)$ , der sich bei weiterer Verringerung von  $V$  zunächst nicht ändert.

Version vom 7. März 2009

<sup>2</sup>Man beachte, daß die Kompressibilität rechts eines Minimums negativ wäre.

<sup>3</sup>Für die Einzelflächen  $F_j$  wäre eine solche Annahme dagegen unsinnig, weil die Gleichgewichtsverhältnisse am Berührungspunkt beider Flächen ganz unterschiedlich sind (1-phasig/2-phasig), je nachdem, auf welchem Wege man die entsprechenden Werte für  $P$  und  $T$  erreicht.

- Weiteren Druckanstieg verhindert das System dabei durch Übergang in einen **heterogenen** Zustand, indem ein Teil des Gases kondensiert; d.h. in den flüssigen Aggregatzustand übergeht.
- Wenn schließlich bei  $V = V_1(T)$  alles Gas kondensiert ist, ist das System wieder homogen, jetzt aber vollständig im flüssigen Aggregatzustand. Die Kompressibilität ist nun wesentlich geringer, das  $(-1)$ -fache der Steigung der Isothermen im  $P$ - $V$ -Diagramm entsprechend steiler.

Im Phasenübergangsbereich besteht das **System** also aus zwei Teilsystemen:

$$\mathcal{S}_1 : \text{Flüssigkeit}, \quad \mathcal{S}_2 : \text{Dampf (Gas)}.$$

Mit  $M_\nu$  bezeichnen wir die Substanzmenge (z.B. im Falle von Wasser und Wasserdampf die Menge an  $\text{H}_2\text{O}$ .) von  $\mathcal{S}_\nu$ , für  $\nu = 1, 2$ . Dann gilt entspr. Folgerung 1.3.3 die **Gleichgewichtsbedingung**:<sup>4</sup>

$$G_1(T, P(T), M_1) + G_2(T, P(T), M_2) \text{ bei festem } T \text{ minimal,}$$

$$\text{wobei: } G_\nu \stackrel{\text{def}}{=} \text{GIBBSsches Potential von } \mathcal{S}_\nu.$$

Der Geschlossenheit entspricht die **Nebenbedingung**:

$$M \stackrel{\text{def}}{=} M_1 + M_2 = \text{const.}$$

Partielle Differentiation nach  $M_1$  (wobei  $M_2$  gemäß Nebenbedingung als Funktion von  $M_1$  aufzufassen ist) liefert also

$$0 = \partial_{M_1} G_1(T, P(T), M_1) - \partial_{M_2} G_2(T, P(T), M_2).$$

Partielle Differentiation dieser Gleichung nach  $T$  ergibt

$$0 = \left\{ (\partial_{M_1})_{T,P} \left( \underbrace{(\partial_T)_{P,M_1} G_1}_{=-S_1} + \frac{dP(T)}{dT} \underbrace{(\partial_P)_{T,M_1} G_1}_{=V_1} \right) \right\}_{|P=P(T)} - \left\{ 2 \text{ statt } 1 \right\}_{|P=P(T)}$$

und damit die sog. **CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung**:

$$\frac{dP(T)}{dT} = \frac{\lambda(T)}{(v_2(T) - v_1(T)) T}, \quad (2.1)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>4</sup>Aufgrund der Homogenität der Phasen sowie der Extensivität des GIBBSschen Potentials ist  $G_\nu(P, T, M_\nu) = g_\nu(P, T)M_\nu$  für  $\nu = 1, 2$ , wobei  $g_\nu$  das **spezifische GIBBSsche Potential** von  $\mathcal{S}_\nu$  bezeichnet.  $g_1$  – für sich allein betrachtet – ist bis auf eine additive Konstante festgelegt. Addiert man jedoch für konsistent normierte  $g_1, g_2$  zu  $g_1$  eine Konstante  $a$  (zu  $G_1$  also die **Funktion**  $aM_1$ ), so muß man zu  $g_2$  dieselbe Konstante addieren, um die Konsistenz der Normierung zu erhalten (vgl. Anmerkung 2 vor Arbeitshypothese 9 in Abschnitt 1.3.3). Nur dadurch beschränkt sich die Freiheit bzgl. der Definition von  $G = G_1 + G_2$ , wie für ein **geschlossenes** System erforderlich, auf die Addition einer Konstanten (nämlich  $aM$ ).

wobei:

$$\lambda \stackrel{\text{def}}{=} \left( (\partial_{M_2})_{T,P} S_2 - (\partial_{M_1})_{T,P} S_1 \right)_{|P=P(T)} T \quad \text{\textit{latente spezifische Umwandlungswärme}},$$

$$v_j \stackrel{\text{def}}{=} (\partial_{M_j})_{T,P} V_j \quad \text{\textit{spezifisches Volumen von } } \mathcal{S}_j.$$

**Anmerkungen:**

1. Gleichung (2.1) findet natürlich auch für Schmelz- und Sublimationsprozesse Anwendung.
2. In obiger Ableitung wurde aber stillschweigend vorausgesetzt, daß die Phasen homogen sind und z.B. ihre Geometrie keine Rolle spielt.
3. Zur Beschreibung von Tröpfchenbildung (metastabile Zustände) sind diese Annahmen zu korrigieren, weil dann Oberflächenspannung und Tröpfchenradius eine wichtige Rolle spielen (Aufgabe 15).

### 2.1.2 Mehrkomponentige Systeme mit beliebig vielen Phasen

Betrachtet sei ein aus Phasen  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_n$  im Sinne von Abschnitt 1.3.4 zusammengesetztes geschlossenes System  $\mathcal{S}$  einheitlicher Temperatur  $T$  und einheitlichen Drucks  $P$ . Dafür gilt gemäß Folgerung 1.3.3 die **Gleichgewichtsbedingung**:

$$G = \sum_{\nu=1}^n G_{\nu} \text{ minimal.}$$

Aus der Geschlossenheit von  $\mathcal{S}$  ergeben sich für die Massen  $M_{\nu}^j$  der  $j$ -ten **Komponente** von  $\mathcal{S}_{\nu}$  die **Nebenbedingungen**:

$$\sum_{\nu=1}^n M_{\nu}^j = \text{const. für } j = 1, \dots, f.$$

Durch Variation von  $M_{\nu}^j$  und  $M_{\nu+1}^j$  unter Beachtung der entsprechenden Nebenbedingung ergibt sich aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\partial_{M_{\nu}^j} G_{\nu}(T, P, M_{\nu}^1, \dots, M_{\nu}^f) = \partial_{M_{\nu+1}^j} G_{\nu+1}(T, P, M_{\nu+1}^1, \dots, M_{\nu+1}^f)$$

für  $\nu = 1, \dots, n-1$  und  $j = 1, \dots, f$ .

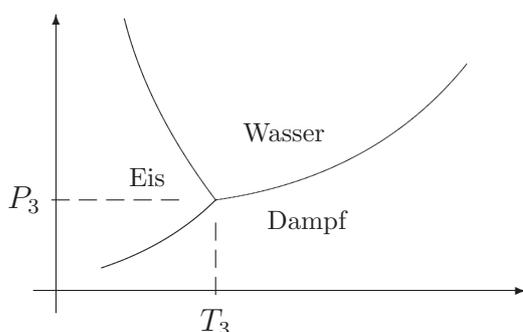
In der Regel sind diese  $(n-1)f$  Funktionengleichungen, wenn man nun auch  $T$  und  $P$  als Variable ansieht, voneinander unabhängig.

Die Zahl der unabhängigen Parameter, die nötig ist, um die Beschaffenheit (nicht die Volumina) aller Phasen  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_n$  zu charakterisieren, bezeichnet man als **Grad der Variabilität** von  $\mathcal{S}$ .

Für die Beschaffenheit der Phase sind – neben  $T$  und  $P$  – nur die Verhältnisse  $\frac{M_\nu^1}{M_\nu^2}, \dots, \frac{M_\nu^{f-1}}{M_\nu^f}$  von Belang.<sup>5</sup> Insgesamt reichen also  $2 + (f - 1)n$  Parameter, von denen sich jedoch  $(n - 1)f$  mithilfe der Gleichgewichtsbedingungen als Funktionen der übrigen  $(2 + (f - 1)n) - (n - 1)f = 2 + f - n$  darstellen lassen. Daraus ergibt sich die sog.

**GIBBSsche Phasenregel:** Ein  $f$ -komponentiges, aus  $n$  Phasen zusammengesetztes Gleichgewichtssystem hat in der Regel<sup>6</sup> einen Grad der Variabilität  $2 + f - n$ .

Diese Regel erklärt z. B., warum  $\text{H}_2\text{O}$  im 3-Phasen-Zustand eine ganz bestimmte Temperatur<sup>7</sup> (und ganz bestimmten Druck) haben muß:



Das Gesamtsystem besteht aus  $n = 3$  Teilsystemen (Eis, Wasser, Dampf) mit  $f = 1$  Komponenten (nämlich  $\text{H}_2\text{O}$ ). Der Grad der Variabilität ist also 0; d.h. Druck und Temperatur liegen fest.

## 2.2 Gas-Reaktionen

### 2.2.1 Massenwirkungsgesetz

Sei  $\mathcal{S}$  eine in einem großen Gasbehälter konstanten Volumens  $V$  und konstanter Temperatur  $T$  befindliche Mischung (nahezu) idealer Gase unterschiedlicher Sorten

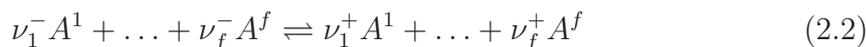
Version vom 7. März 2009

<sup>5</sup>Die Angabe von  $M_\nu^1$  würde z. B. nur das Volumen von  $\mathcal{S}_\nu$  festlegen.

<sup>6</sup>Da die  $\partial_{M_\nu^j} G$  aufgrund der Homogenität der Phasen mit den chemischen Potentialen  $\mu_\nu^j$  übereinstimmen (Aufgabe 14), sollten die abgeleiteten  $(n - 1)f$  Funktionengleichung auch Gleichgewicht garantieren. Sonst wäre der Grad der Variabilität kleiner. Rein mathematisch betrachtet wäre z.B. der Fall  $\mu_2(P, T, M_2^1, M_2^2) = \mu_1(P, T, M_1^1, M_1^2) + (M_1^1 - A)^2 + (M_1^2 - B)^2$  denkbar. Dann wäre die eine Bedingung  $\mu_2(P, T, M_2^1, M_2^2) = \mu_1(P, T, M_1^1, M_1^2)$  äquivalent zu den zwei Bedingungen  $M_1^1 = A$ ,  $M_1^2 = B$  und der Grad der Variabilität entsprechend kleiner. Solche Fälle sollten jedoch in der Praxis nicht auftreten.

<sup>7</sup>Diejenige des Tripelpunktes, die zur Definition der KELVIN-Skala diente.

$A^1, \dots, A^f$ , für die u.a. die Reaktionen



möglich seien. Dabei trete  $A^j$  jeweils höchstens auf einer Seite effektiv auf:

$$\nu_j^- \nu_j^+ = 0 \text{ für } j = 1, \dots, f. \quad (2.3)$$

Mit

$$\nu_j \stackrel{\text{def}}{=} \nu_j^+ - \nu_j^-$$

gilt also

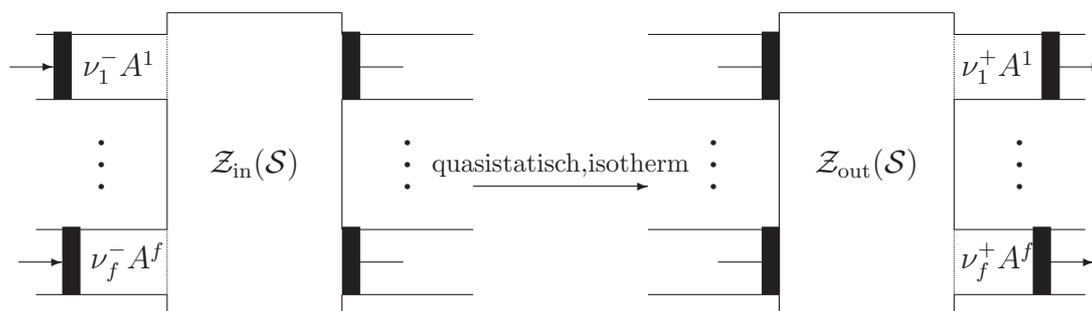
$$\nu_j^- = \begin{cases} -\nu_j & \text{falls } \nu_j < 0, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad \nu_j^+ = \begin{cases} +\nu_j & \text{falls } \nu_j > 0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.4)$$

**Beispiel**<sup>8</sup> (Planck, 1954, §§245–248):

$$f = 4, \quad (A^1, \dots, A^4) = (HJ, H_2, J_2, J),$$

$$(\nu_1, \dots, \nu_4) = \begin{cases} (-2, 1, 1, 0) & \text{für } 2HJ \rightleftharpoons H_2 + J_2, \\ (0, 0, -1, 2) & \text{für } J_2 \rightleftharpoons 2J, \\ (-2, 1, 0, 2) & \text{für } 2HJ \rightleftharpoons H_2 + 2J. \end{cases}$$

Nun werde folgendes **Gedankenexperiment** an einem erweiterten System  $\widehat{\mathcal{S}}$  (VAN'T HOFF'scher **Reaktionskasten**) durchgeführt:



$\mathcal{S}$  enthalte nur ideale Gase unterschiedlicher Sorten  $A^1, \dots, A^f$ . Der  $j$ -te Zusatzzylinder sei jeweils mit  $\mathcal{S}$  durch eine nur für  $A^j$  durchlässige Membran<sup>9</sup> verbunden. Der Druck im  $j$ -ten Zylinder stimmt dann im Gleichgewicht jeweils mit

$$P^j \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n^j}{n^1 + \dots + n^f} P \quad \text{Partialdruck von } A^j \text{ in } \mathcal{S}, \quad (2.5)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>8</sup>Für die Reaktion  $2HJ \rightleftharpoons H_2 + 2J$  ergeben sich die  $\nu_j$  jeweils durch Addition derjenigen für die Reaktionen  $2HJ \rightleftharpoons H_2 + J_2$  und  $J_2 \rightleftharpoons 2J$ . Die **Massenwirkungskonstante**  $K(T) \stackrel{(2.10)}{=} \prod_{j=1}^f \left( \frac{v^j(T, P^j)}{v_0} \right)^{\nu_j}$  für die erste Reaktion stimmt deshalb konsistenterweise mit dem Produkt der Massenwirkungskonstanten der beiden letztgenannten Reaktionen überein.

<sup>9</sup>Z.B. heiße Platinfolie für Wasserstoff.

wobei:  $n^j \stackrel{\text{def}}{=} \text{Zahl der Mole von } A^j \text{ in } \mathcal{S}$ ,  
 $P \stackrel{\text{def}}{=} \text{Druck von } \mathcal{S}$ .

überein. Da der Prozeß quasistatisch und isotherm ist, gilt<sup>10</sup>

$$\Delta F(\widehat{\mathcal{S}}) = \Delta A(\widehat{\mathcal{S}}). \quad (2.6)$$

Die resultierende Änderung der Gasmenge im  $j$ -ten Zylinder betrage jeweils  $\nu_j$  Mole. Da die  $P^j$  während des gesamten Prozesses i.w. konstant bleiben,<sup>11</sup> gilt dann:

$$\begin{aligned} \Delta A(\widehat{\mathcal{S}}) &= -\sum_{j=1}^f P^j \nu_j v^j(T, P^j) \\ &\stackrel{\text{Gase ideal}}{=} -RT \sum_{j=1}^f \nu_j, \end{aligned} \quad (2.7)$$

wobei:  $v^j \stackrel{\text{def}}{=} \frac{RT}{P^j}$  molares Volumen von  $A^j$   
 $R = \text{universelle Gaskonstante}$ .

Unter der plausiblen Annahme, daß Anfangs- und Endzustand von  $\mathcal{S}$  gleich sind, gilt

$$\Delta F(\widehat{\mathcal{S}}) = \sum_{j=1}^f \nu_j f^j(T, P^j) \quad (2.8)$$

mit:<sup>12</sup>

$$f^j = \underbrace{c_V^j T + w^j}_{=u^j} - T \underbrace{\left( c_V^j \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v^j}{v_0} + a^j \right)}_{=s^j} \quad \text{molare freie Energie von } A^j, \quad (2.9)$$

wobei:  $c_V^j \stackrel{\text{def}}{=} \text{molare Wärmekapazität von } A^j \text{ bei konstantem Volumen}$ .

Aus Gleichungen (2.6)–(2.9) folgt<sup>13</sup> durch elementare Rechnung das sog.

**Massenwirkungsgesetz:**<sup>14</sup>

$$\prod_{j=1}^f \left( \frac{v^j(T, P^j)}{v_0} \right)^{\nu_j^+} = K(T) \prod_{j=1}^f \left( \frac{v^j(T, P^j)}{v_0} \right)^{\nu_j^-}, \quad (2.10)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>10</sup>Man kann ja die Zusatzzyylinder einzeln nacheinander komprimieren bzw. expandieren und  $\widehat{\mathcal{S}}$  dabei jeweils als System der in Abschnitt 1.2 betrachteten Art behandeln.

<sup>11</sup>Man nehme  $\mathcal{S}$  hinreichend groß an.

<sup>12</sup>Die Entropien gemäß Folgerung 1.2.3 ergeben sich durch elementare Integration (siehe Aufgabe 11, wo allerdings mit  $U(T) = C_V T$  gerechnet wurde.) unter Beachtung der idealen Gasgleichung und Gleichung (1.12). Hinsichtlich der inneren Energien ist die Konstanz der Wärmekapazitäten  $c_V^j$  vorausgesetzt. Die Konstanten  $T_0, v_0$  können bei entsprechender Kompensation durch die Normierungskonstanten  $a^j$  (aber auch nur dann) beliebig geändert werden.

<sup>13</sup>Exponentiation von  $0 = \frac{\Delta F(\widehat{\mathcal{S}}) - \Delta A(\widehat{\mathcal{S}})}{RT}$  ergibt  $1 = K(T) \prod_{j=1}^f \left( \frac{v^j}{v_0} \right)^{-\nu_j}$ .

mit

$$K(T) = C \left( \frac{T}{T_0} \right)^B \exp \left( \frac{D}{T} \right) \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \text{wobei: } C &\stackrel{\text{def}}{=} \exp \left( \sum_{j=1}^f (R + c_V^j - a^j) \nu_j / R \right), \\ B &\stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{R} \sum_{j=1}^f \nu_j c_V^j, \\ D &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{R} \sum_{j=1}^f \nu_j w^j. \end{aligned}$$

**Anmerkung:** Eine alternative Ableitung<sup>15</sup> dieses Ergebnisses beruht auf der Annahme, daß das mechanisch und chemisch isolierte Gasgemisch vorgegebener Temperatur diejenigen Konzentrationsverhältnisse annimmt, für die die freie Energie minimal ist. Das entspricht zwar bei oberflächlicher Betrachtung Arbeitshypothese 11, aber das Gasgemisch unterscheidet sich von den dort angesprochenen Systemen auf zweierlei Weise:

1. Die chemische Isolationsbedingung (Geschlossenheit) ist aufgrund der Reaktionsmöglichkeiten komplizierter.
2. Die Teilgase entsprechen **nicht** räumlich getrennten Teilsystemen.

Man beachte, daß für die konkrete Bestimmung der Massenwirkungskonstanten  $K(T)$  die Normierungskonstanten  $a^j$  der absoluten molaren Entropie und  $w^j$  der molaren inneren Energie weitgehend bekannt sein müssen.<sup>16</sup>

## 2.2.2 Prinzip von LE CHATELIER

Der Einfachheit halber sei angenommen, daß nur eine einzige der Reaktionen (2.2) (in beide Richtungen) möglich sei. Aufgrund der Geschlossenheit von  $\mathcal{S}$  genügen dann die Gleichgewichts-Molzahlen  $n^j$  bei konstantem Volumen  $V$  der Beziehung

$$n^j(T) = n^j(T_0) + \nu_j \tau(T, T_0) \text{ für } j = 1, \dots, f$$

mit einer geeigneten Funktion  $\tau$ , die positiv ist, falls sich das Reaktionsgleichgewicht bei der Temperatur-Änderung  $T_0 \rightarrow T$  mehr auf die rechte Seite von (2.2) verlagert. Mit  $v^j = V/n^j$  folgt daraus

$$\prod_{j=1}^f (v^j)^{\nu_j} = V^{\nu_1 + \dots + \nu_f} \hat{\tau}(T),$$

Version vom 7. März 2009

<sup>14</sup>Man beachte, daß  $1/v^j$  jeweils die Konzentration von  $A^j$  darstellt. Damit ist (2.10) auch aus streutheoretischer Sicht durchaus plausibel.

<sup>15</sup>Vgl. (Fermi, 1956, Abschnitt 23).

<sup>16</sup>Zur experimentellen Bestimmung von  $a^j$  siehe Aufgabe 18. In der Quantenstatistik wird ohnehin die **absolute** Entropie als Funktion ihrer natürlichen Variablen  $U, V, \dots$  berechnet, wobei  $U$  so normiert ist, daß  $\lim_{T \rightarrow +0} U(T) = 0$  (siehe Teil II).

$$\text{wobei: } \hat{\tau}(T) \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{j=1}^f (n^j(T_0) + \nu_j \tau(T, T_0))^{-\nu_j} .$$

Mit

$$\left( \frac{d}{dT} \ln \hat{\tau}(T) \right) \Big|_{T=T_0} = - \sum_{j=1}^f \frac{(\nu_j)^2}{n^j(T_0)} (\partial_T \tau(T, T_0)) \Big|_{T=T_0}$$

ergibt sich somit:

$\prod_{j=1}^f (v^j)^{\nu_j}$  fällt (bzw. wächst), wenn sich bei konstantem  $V$  das Reaktionsgleichgewicht mehr auf die rechte (bzw. linke) Seite von (2.2) verlagert.

Andererseits folgt aus (2.11):

$$\frac{d}{dT} \ln K(T) = \frac{q(T)}{RT^2}, \quad (2.12)$$

wobei:

$$\begin{aligned} q(T) &\stackrel{\text{def}}{=} R(BT - D) = - \sum_{j=1}^f \nu_j (c_V^j T + w^j) \\ &= \begin{cases} \text{\textbf{Reaktionswärme}} \text{ für} \\ \nu_1^- A^1 + \dots + \nu_f^- A^f \rightarrow \nu_1^+ A^1 + \dots + \nu_f^+ A^f \\ \text{bei konstantem Volumen.} \end{cases} \end{aligned}$$

Mit obigem Ergebnis folgt daraus:

Bei Temperaturerhöhung (und konstantem Volumen) verlagert sich das Reaktionsgleichgewicht mehr auf die rechte resp. linke Seite von (2.2), falls die Reaktion von links nach rechts **endotherm** (d.h.  $q(T) < 0$ ) resp. **exotherm** (d.h.  $q(T) > 0$ ) verläuft.

Diese Aussage (die über die Aussage  $C_V > 0$  hinausgeht) ist Teil<sup>17</sup> des folgenden allgemeingültigen Prinzips:

**Prinzip von LE CHATELIER:** Wenn sich die Umgebungsbedingungen eines thermodynamischen Systems  $\mathcal{S}$  ändern, so ändert sich der Gleichgewichtszustand von  $\mathcal{S}$  in einer Weise, die der Änderung der intensiven Umgebungsparameter entgegenwirkt.

<sup>17</sup>Siehe auch Aufgabe 17.

## 2.3 Verdünnte Lösungen

### 2.3.1 Grundannahmen

Als (reaktionsfreie) **verdünnte Lösung** bezeichnet man ein **homogenes** System  $\mathcal{S}$  der in (1.44) (als  $\mathcal{S}_1$ ) betrachteten Art, in dem die erste Komponente (**Lösungsmittel** in beliebigem Aggregatzustand) alle übrigen (**gelöste Stoffe**) bei weitem überwiegt:

$$n^j \ll n^1 \text{ für } j = 1, \dots, f, \quad (2.13)$$

wobei:  $n^j \stackrel{\text{def}}{=} \text{Zahl der Mole der } j\text{-ten Komponente.}$

Für die Variablen  $M^j$  wählt man zweckmäßig die Molzahlen  $n^j$ .

Extensive Größen  $E$  von  $\mathcal{S}$  sind dann aufgrund der Homogenität<sup>18</sup> stets von der Form

$$E(T, P, n^1, \dots, n^f) = n^1 \hat{e}(T, P, \frac{n^2}{n^1}, \dots, \frac{n^f}{n^1}),$$

mit

$$\hat{e}(T, P, \frac{n^2}{n^1}, \dots, \frac{n^f}{n^1}) \stackrel{\text{def}}{=} E(T, P, 1, \frac{n^2}{n^1}, \dots, \frac{n^f}{n^1}).$$

**Falls** die ersten Ableitungen von  $E$  nach den  $n^2, \dots, n^f$  an der Stelle  $n^1 = 1, n^2 = \dots = n^f = 0$  stetig sind, folgt somit wegen (2.13) in guter Näherung

$$E \approx \sum_{j=1}^f n^j \hat{e}^j(T, P)$$

mit

$$\hat{e}^j(T, P) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} \hat{e}(T, P, 0, \dots, 0) & \text{für } j = 1, \\ (\partial_{\xi^j} \hat{e}(T, P, \xi^2, \dots, \xi^f))|_{\xi^2=\dots=\xi^f=0} & \text{für } j > 1. \end{cases}$$

Daher geht die Theorie verdünnter Lösungen von der entsprechenden Form

$$U = \sum_{j=1}^f n^j \hat{u}^j(T, P) \quad (2.14)$$

der inneren Energie  $U$  und der entsprechenden Form

$$V = \sum_{j=1}^f n^j \hat{v}^j(T, P) \quad (2.15)$$

des (Gesamt-) Volumens  $V$  aus. Für die Entropie  $S$  wäre eine entsprechende Annahme nicht sinnvoll. Das erkennt man an der für hohe Temperaturen und niedrige

<sup>18</sup>Z.B. Oberflächeneffekte seien vernachlässigt!

Drücke<sup>19</sup> guten (bereits in (2.9) benutzten) Näherung

$$S = \sum_{j=1}^f n^j \left( c_V^j \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{RT}{P^j v_0}\right) + a^j \right) \quad (2.16)$$

aus der Divergenz der Ableitungen

$$\begin{aligned} \partial_{n^j} \left( n^j \ln \frac{RT}{P^j v_0} \right) &= \partial_{n^j} \left( n^j \ln \frac{n^1 + \dots + n^f}{n^j} \right) \\ &= \ln \frac{n^1 + \dots + n^f}{n^j} + \frac{n^j}{n^1 + \dots + n^f} - 1 \end{aligned}$$

für  $n^j \rightarrow 0$ . Nach (2.14) und (2.15) sollte die Entropie jedoch i.w. von der Form<sup>20</sup>

$$S = \sum_{j=1}^f n^j \hat{s}^j(T, P) + C(n^1, \dots, n^f) \quad (2.17)$$

sein.

**Begründung:** Nach (1.41) folgt aus (2.14) und (2.15)

$$dS = \sum_{j=1}^f n^j \frac{d\hat{u}^j + P d\hat{v}^j}{T}$$

für **konstante**<sup>21</sup>  $n^1, \dots, n^f$ . Da  $dS$  für beliebige Wahl der  $n^1, \dots, n^f$  ein vollständiges Differential ist, gilt dasselbe (unter der Einschränkung (2.13)) i.w. für alle  $\frac{d\hat{u}^j + P d\hat{v}^j}{T}$ . Daraus folgt (2.17) durch Wegintegration. ■

Nun sei angenommen,<sup>22</sup> daß sich (vom zu untersuchenden Bereich ausgehend) quasistatisch unter Beibehaltung der Homogenität bei konstanten  $n^j$  die Temperatur so erhöhen und gleichzeitig der Druck so erniedrigen läßt, daß schließlich eine Mischung nahezu idealer Gase vorliegt. Dann gelten für entsprechende  $T$ - $P$ -Werte die

Version vom 7. März 2009

<sup>19</sup>Wenn also i.w. ein Gemisch (i.w.) idealer Gase mit den Partialdrücken  $P^j \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n^j}{n^1 + \dots + n^f} P$  vorliegt.

<sup>20</sup>Tatsächlich ist für die üblichen Anwendungen (siehe z.B. 2.3.1 und 2.3.2)  $C(n^1, \dots, n^f)$  der wesentliche Term.

<sup>21</sup>In (1.41) war ja ein **geschlossenes** System vorausgesetzt.

<sup>22</sup>Diese etwas unrealistische Annahme ist z.B. in (Planck, 1954, Seite 228 unten) ausführlicher diskutiert.

Gleichungen (2.16) und (2.17) gemeinsam und somit bei entsprechender Normierung der  $\hat{s}^j$  :

$$\begin{aligned} C(n^1, \dots, n^f) &= \sum_{j=1}^f n^j \left( \ln \left( \frac{RT}{P^j v_0} \right) - \ln \left( \frac{RT}{P v_0} \right) \right) \\ &= -R \sum_{j=1}^f n^j \ln \frac{n^j}{n^1 + \dots + n^f} \\ &\stackrel{(2.13)}{\approx} -R \sum_{j=1}^f n^j \ln \frac{n^j}{n^1}. \end{aligned}$$

$S$  ist also gemäß (2.17) von der Form

$$S = \sum_{j=1}^f n^j \left( \hat{s}^j(T, P) - R \ln \frac{n^j}{n^1} \right) \quad (2.18)$$

Die Gleichungen (2.14), (2.15) und (2.18) bilden die Grundlage der **Theorie verdünnter Lösungen**.

### 2.3.2 Osmotischer Druck

Zwei **flüssige**, verdünnte Lösungen  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$  der in 2.3.1 betrachteten Art seien durch eine nur für das Lösungsmittel (1. Komponente) durchlässige Membran getrennt.  $\mathcal{S}_2$  bestehe nur aus Lösungsmittel:

$$n_2^j = 0 \text{ für } j = 2, \dots, f.$$

Verschiebt man bei konstantem Gesamtvolumen  $V_1 + V_2$  und konstanter einheitlicher Temperatur die Membran hinreichend langsam, so durchläuft das aus  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  zusammengesetzte geschlossene System einen **reversiblen** Prozeß, für den entsprechend der 2. Anmerkung zu Arbeitshypothese 9

$$\Delta F = \Delta A \quad (2.19)$$

gelten muß.<sup>23</sup> Gemäß (2.14), (2.15), (2.18) und (1.43) gilt

$$F_\nu(T, P_\nu, n_\nu^1, \dots, n_\nu^f) = \sum_{j=1}^f n_\nu^j \left( \hat{f}^j(T, P_\nu) + RT \ln \frac{n_\nu^j}{n_\nu^1} \right)$$

mit

$$\hat{f}^j(T, P) \stackrel{\text{def}}{=} \hat{u}^j(T, P) - T \hat{s}^j(T, P).$$

Falls  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  hinreichend groß sind, bleiben  $P_1$  und  $P_2$  während des Prozesses (i.w.) konstant. Wegen

$$\begin{aligned} \Delta n &\stackrel{\text{def}}{=} \Delta n_2^1 = -\Delta n_1^1, \\ \Delta n_1^j &= n_2^j = 0 \text{ für } j = 2, \dots, f \end{aligned}$$

<sup>23</sup>Man vergleiche mit Abschnitt 2.2.1, Gleichung (2.6).

gilt somit (i.w.)

$$\Delta F = \Delta n \left( \hat{f}^1(T, P_2) - \hat{f}^1(T, P_1) \right) - RT \sum_{j=2}^f n_1^j \left( \ln(n_1^1 - \Delta n) - \ln n_1^1 \right) .$$

Da andererseits (i.w.)

$$\begin{aligned} \Delta A &= -P_1 \Delta V_1 - P_2 \Delta V_2 \\ &= (P_1 - P_2) \Delta V_2 \\ &= (P_1 - P_2) v^1(T, P_2) \Delta n \end{aligned}$$

gilt, folgt mit (2.19) im Grenzfall  $\Delta n \rightarrow 0$  für den sog. **osmotischen Druck**  $P_1 - P_2$ :

$$P_1 - P_2 = \frac{RT(n_1^2 + \dots + n_1^f)}{n_1^1 \hat{v}^1(T, P_2)} + \frac{\hat{f}^1(T, P_2) - \hat{f}^1(T, P_1)}{\hat{v}^1(T, P_2)} . \quad (2.20)$$

Für **flüssige**, verdünnte Lösungen sind die  $\hat{u}^j$ ,  $\hat{s}^j$  und damit die  $\hat{f}^j$  vom Druck nahezu unabhängig (vgl. (Fermi, 1956, Fußnote auf Seite 117)). Da außerdem für **reaktionsfreie**, flüssige, verdünnte Lösungen das Volumen von der Menge der gelösten Stoffe i.w. unabhängig ist (vgl. (Planck, 1954, §253)), folgt aus (2.20):

$$P_1 - P_2 \approx (n_1^2 + \dots + n_1^f) \frac{RT}{V_1} . \quad (2.21)$$

Für flüssige verdünnte Lösungen entspricht also der osmotische Druck der Vorstellung, daß sich die **gelösten** Stoffe im Lösungsmittel nahezu wie ideale Gase verhalten!

### 2.3.3 Dampfdruckerniedrigung

Betrachtet sei ein geschlossenes System  $\mathcal{S}$ , das sich im Sinne von Abschnitt 1.3.4 aus zwei Teilsystemen  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  zusammensetzt:

- $\mathcal{S}_1$  : flüssige, 2-komponentige, verdünnte Lösung ,
- $\mathcal{S}_2$  : **verdampftes** reines Lösungsmittel .

Der gelöste Stoffe (2. Komponente) sei (i.w.) nicht flüchtig und gehe mit dem Lösungsmittel keine Reaktion ein:

$$\begin{aligned} n_1^2 &= \text{const.} , \quad n_2^2 = 0 , \\ n_1^1 + n_2^1 &= \text{const.} \end{aligned}$$

Die Gleichgewichtsbedingung für konstante einheitliche Temperatur  $T$  und konstanten einheitlichen Druck  $P$  lautet gemäß Folgerung 1.3.3:

$$G_{\text{gesamt}} = G_1(T, P, n_1^1, n_1^2) + G_2(T, P, n_2^1, n_2^2) \quad \text{minimal} .$$

Da nach (1.12) und (2.18)

$$\begin{aligned} G_1(T, P, n_1^1, n_1^2) &= n_1^1 \hat{g}_1^1(T, P) + n_1^2 \left( \hat{g}_1^2(T, P) + RT \ln \frac{n_1^2}{n_1^1} \right), \\ G_2(T, P, n_2^1, 0) &= n_2^1 \hat{g}_2^1(T, P) \end{aligned}$$

gilt, folgt aus den Gleichgewichts- und Nebenbedingungen durch Variation von  $n_1^1$ :

$$\hat{g}_1^1(T, P) - \hat{g}_2^1(T, P) = RT \frac{n_1^2}{n_1^1}. \quad (2.22)$$

Setzt man in (2.22) für  $P$  den Sättigungsdampfdruck  $P(T, n_1^1, n_2^1, n_1^2)$  ein, so ergibt sich durch partielle Ableitung nach  $n_1^2$

$$\frac{RT}{n_1^1} = \frac{\partial P(T, n_1^1, n_2^1, n_1^2)}{\partial n_1^2} \left( (\partial_P)_T (\hat{g}_1^1 - \hat{g}_2^1) \right) \Big|_{P=P(T, n_1^1, n_2^1, n_1^2)}$$

und somit

$$P(n_1^2) - P(0) \approx n_1^2 \frac{dP(n_1^2)}{dn_1^2} = \frac{RT}{v_1 - v_2} \frac{n_1^2}{n_1^1}, \quad (2.23)$$

wobei:  $v_\nu \stackrel{\text{def}}{=} (\partial_P)_T g_\nu^1 = \text{molares Volumen von } \mathcal{S}_\nu \text{ für } n_1^2 = 0.$

Wegen  $v_1 < v_2$  erniedrigt sich also der Dampfdruck durch Erhöhung der Konzentration des gelösten Stoffes.<sup>24</sup>

<sup>24</sup>Für nichtflüchtige Lösungsmittel läßt sich das mithilfe des osmotischen Druckes sehr anschaulich nachvollziehen; siehe (Huang, 1964, Band I, Abb. 2.14).

## Teil II

# Statistische (Quanten-) Mechanik



# Kapitel 3

## Allgemeiner Formalismus

### 3.1 Quantenmechanische Grundlagen

#### 3.1.1 Zustandsbeschreibung

Die (bzgl. der Menge aller betrachteten Observablen) **reinen** Zustände<sup>1</sup> eines quantenmechanischen Systems  $\mathcal{S}$  lassen sich stets 1-1-deutig Teilräumen  $\mathcal{Z}_\Psi \stackrel{\text{def}}{=} \{\lambda\Psi : \lambda \in \mathbb{C}\}$  eines geeigneten komplexen HILBERT-Raumes  $\mathcal{H}_\mathcal{S}$ , des sog. Zustandsraumes zuordnen.<sup>2</sup>

**Verabredung II.1** *Wir werden (von der sog. großkanonischen Gesamtheit abgesehen) nur den Fall betrachten, daß alle 1-dim. Teilräume von  $\mathcal{H}_\mathcal{S}$  reinen Zuständen entsprechen (konventionelle Quantenmechanik). Damit sind **Superauswahlregeln** und damit mögliche Effekte wie z.B. **spontane Symmetriebrechung** aus den Betrachtungen vorerst ausgeschlossen.*<sup>3</sup>

Man sagt, das System  $\mathcal{S}$  befinde sich mit Sicherheit im Zustand<sup>4</sup>  $\Psi_{\text{in}}$ , falls es zu einer Gesamtheit (gleichartiger Systeme) gehört, die so präpariert ist, daß jedes Ein-

Version vom 7. März 2009

<sup>1</sup>Sei  $\mathcal{A}$  die betrachtete Observablenmenge. Die Zustände bzgl.  $\mathcal{A}$  entsprechen dann linearen Abbildungen  $\omega : \mathcal{A} \rightarrow \mathbb{R}$ , die **normiert** (d.h.  $\omega(\hat{1}) = 1$ ) und **positiv** sind:  $\omega(\hat{A}^* \hat{A}) \geq 0 \forall \hat{A} \in \mathcal{A}$ . Zustände, die sich (i.a. nicht eindeutig) in der Form  $\omega = \lambda\omega_1 + (1 - \lambda)\omega_2$ ,  $\lambda \in (0, 1)$ , mit **unterschiedlichen** Zuständen  $\omega_1, \omega_2$  darstellen lassen, nennt man **gemischt**. Als **rein** bezeichnet man einen Zustand, falls er nicht gemischt ist. Experimentell realisierbare Zustände sind in aller Regel gemischt (siehe auch Fußnote 8).

<sup>2</sup>Ein komplexer Hilbertraum  $\mathcal{H}$  ist ein komplexer Vektorraum mit innerem Produkt  $\langle \cdot | \cdot \rangle$ , bzgl. dessen  $\mathcal{H}$  **vollständig** ist, d.h.:

$$\begin{aligned} \|\Psi_\nu - \Psi_\mu\| &\stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\langle \Psi_\nu - \Psi_\mu | \Psi_\nu - \Psi_\mu \rangle} \xrightarrow{\nu, \mu \rightarrow \infty} 0 \\ \Rightarrow \quad &\text{Es existiert ein } \Psi \in \mathcal{H} \text{ mit } \|\Psi - \Psi_\mu\| \xrightarrow{\mu \rightarrow \infty} 0. \end{aligned}$$

<sup>3</sup>Siehe diesbezüglich (Lücke, qft).

<sup>4</sup>Gemeint ist eigentlich  $\mathcal{Z}_{\Psi_{\text{in}}}$ .

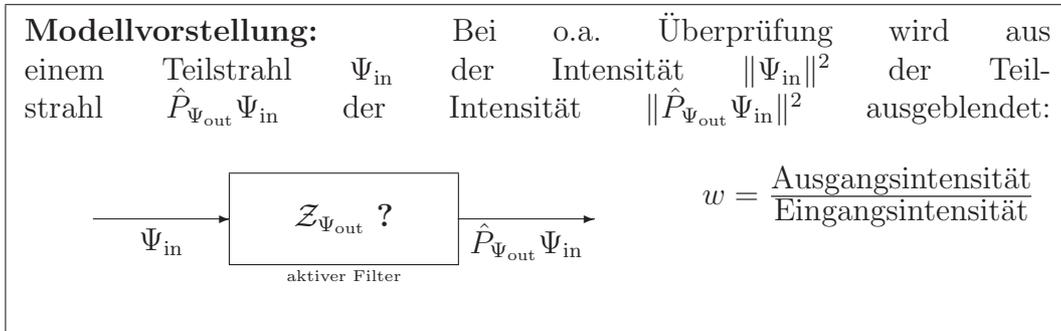
zelsystem der Gesamtheit bei optimaler Überprüfung im Zustand  $\Psi_{\text{in}}$  vorgefunden wird.

Eigentümlich für die Quantenmechanik ist, daß selbst dann, wenn  $\Psi_{\text{in}}$  mit Sicherheit vorliegt, bei optimaler Überprüfung der (etwas unangemessenen) Frage, ob denn  $\Psi_{\text{out}}$  vorliege, für einen Bruchteil  $w_{\Psi_{\text{in}}}(\Psi_{\text{out}}) \stackrel{\text{i.a.}}{\neq} 0$  der Mitglieder der Gesamtheit die Antwort ‘ja’ resultiert:

$$w_{\Psi_{\text{in}}}(\Psi_{\text{out}}) = \frac{\|\hat{P}_{\Psi_{\text{out}}}\Psi_{\text{in}}\|^2}{\|\Psi_{\text{in}}\|^2} \quad \text{\textit{Übergangswahrscheinlichkeit}} \text{ für } \mathcal{Z}_{\Psi_{\text{in}}} \rightarrow \mathcal{Z}_{\Psi_{\text{out}}}, \quad (3.1)$$

$$\text{wobei: } \hat{P}_{\Psi_{\text{out}}} \stackrel{\text{def}}{=} \left| \frac{\Psi_{\text{out}}}{\|\Psi_{\text{out}}\|} \right\rangle \left\langle \frac{\Psi_{\text{out}}}{\|\Psi_{\text{out}}\|} \right| \quad \text{\textit{Projektor}} \text{ auf } \mathcal{Z}_{\Psi_{\text{out}}},$$

$$\text{d.h.: } \hat{P}_{\Psi_{\text{out}}}\Phi = \left\langle \frac{\Psi_{\text{out}}}{\|\Psi_{\text{out}}\|} \middle| \Phi \right\rangle \frac{\Psi_{\text{out}}}{\|\Psi_{\text{out}}\|} \text{ für alle } \Phi \in \mathcal{H}_S.$$



Die folgenden beiden Gleichungen sind äquivalent zu (3.1):

$$w_{\Psi_{\text{in}}}(\Psi_{\text{out}}) = \left\langle \frac{\Psi_{\text{in}}}{\|\Psi_{\text{in}}\|} \middle| \hat{P}_{\Psi_{\text{out}}} \frac{\Psi_{\text{in}}}{\|\Psi_{\text{in}}\|} \right\rangle, \quad (3.2)$$

$$w_{\Psi_{\text{in}}}(\Psi_{\text{out}}) = \left| \underbrace{\left\langle \frac{\Psi_{\text{out}}}{\|\Psi_{\text{out}}\|} \middle| \frac{\Psi_{\text{in}}}{\|\Psi_{\text{in}}\|} \right\rangle}_{\text{\textit{Übergangsamplitude}}} \right|^2. \quad (3.3)$$

**\textit{Übergangsamplitude}**

Für hinreichend gutartige lineare Operatoren (lineare Abbildungen von  $\mathcal{H}$ ) in  $\mathcal{H}$  ist die Definition

$$\text{tr}(\hat{A}) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\nu=1}^{\infty} \langle \Psi_{\nu} | \hat{A} \Psi_{\nu} \rangle, \quad (3.4)$$

wobei:  $\{\Psi_{\nu}\}_{\nu}$  maximales Orthonormalsystem,

der sog. **Spur** (englisch: **trace**) von der speziellen Wahl der  $\Psi_{\nu}$  unabhängig und es gilt (zumindest, wenn  $\hat{B}$  beschränkt ist):

$$\text{tr}(\hat{A}\hat{B}) = \text{tr}(\hat{B}\hat{A}). \quad (3.5)$$

**Anmerkung:** Beides erkennt man formal leicht durch geeignete Einschübe des Einheitsoperators  $\hat{1} = \sum_{\mu=1}^{\infty} |\Psi_{\mu}\rangle \langle \Psi_{\mu}|$ . Bzgl. mathematischer Details siehe Abschn. 3.1.3 von (Lücke, fuan).

Aus (3.5) folgt (für hinreichend gutartige  $\Psi, \hat{A}$ )

$$\mathrm{tr}(\hat{P}_{\Psi} \hat{A}) = \left\langle \frac{\Psi}{\|\Psi\|} \left| \hat{A} \frac{\Psi}{\|\Psi\|} \right. \right\rangle \quad (3.6)$$

und daraus mit (3.2):

$$\begin{aligned} w_{\Psi_{\mathrm{in}}}(\Psi_{\mathrm{out}}) &= \mathrm{tr}(\hat{P}_{\Psi_{\mathrm{in}}} \hat{P}_{\Psi_{\mathrm{out}}}) \\ &= w_{\Psi_{\mathrm{out}}}(\Psi_{\mathrm{in}}) \end{aligned} \quad (3.7)$$

In der **nichtrelativistischen** Quantenmechanik, die hier — von den in 4.2.3 behandelten Photonen abgesehen — ausschließlich verwendet werden soll, kann man sich auf das sog. **SCHRÖDINGER-Bild** beschränken, in dem 1-dim. Teilräume  $\mathcal{Z}_{\Psi}$  von  $\mathcal{H}$  lediglich Momentanzustände charakterisieren, wobei die Interpretationsvorschriften unabhängig vom jeweiligen Zeitpunkt sind.

Sei z.B.  $A$  eine physikalische Größe, die (nicht explizit zeitabhängig ist und) prinzipiell nur die unterschiedlichen diskreten Werte  $a_1, \dots, a_N$  annehmen kann. Der Zustand  $\mathcal{Z}_{\Psi_{a_{\nu}}}$ , in dem  $A$  den exakten Wert  $a_{\nu}$  hat, sei jeweils eindeutig. Dann ist nach (3.7)

$$w_{\Psi(t)}(A = a_{\nu}) = \mathrm{tr}(\hat{P}_{\Psi(t)} \hat{P}_{\Psi_{a_{\nu}}})$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei idealer Messung am Zustand  $\mathcal{Z}_{\Psi(t)}$  der Wert  $a_{\nu}$  festgestellt wird. Daraus folgt für den **Erwartungswert**  $\omega_{\Psi(t)}(A)$  von  $A$  im Momentan‘zustand‘  $\Psi(t)$ <sup>5</sup>

$$\omega_{\Psi(t)}(A) = \mathrm{tr}(\hat{P}_{\Psi(t)} \hat{A}), \quad (3.8)$$

wobei

$$\hat{A} \stackrel{\mathrm{def}}{=} \sum_{\nu=1}^N a_{\nu} \hat{P}_{\Psi_{a_{\nu}}}$$

die sog. **Spektraldarstellung** der  $A$  entspr. **Observablen**  $\hat{A}$  ist.

**Anmerkung:** Bzgl. der allgemeinen Spektraldarstellung siehe Abschn. 3.2.3 von (Lücke, fuan).

Wenn man z.B. nicht genau sagen kann, welcher der paarweise orthogonalen Zustände  $\mathcal{Z}_{\Psi_1(t)}, \mathcal{Z}_{\Psi_2(t)}, \dots$  momentan ‘vorliegt’, sondern nur die entpr. Wahrscheinlichkeiten  $\lambda_1(t), \lambda_2(t), \dots$  dafür<sup>6</sup> kennt, dann gilt:

$$\omega_{\hat{T}(t)}(A) = \mathrm{tr}(\hat{T}(t) \hat{A}), \quad (3.9)$$

<sup>5</sup>Beachte (3.6).

<sup>6</sup>Die  $\lambda_{\nu}(t)$  sind zeitlich konstant, falls die  $\Psi_{\nu}(t)$  Lösungen der **SCHRÖDINGER-Gleichung**  $i\hbar \dot{\Psi}_{\nu}(t) = \hat{H} \Psi_{\nu}(t)$  sind.

wobei

$$\hat{T}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\nu=1}^N \lambda_{\nu}(t) \hat{P}_{\Psi_{\nu}(t)}$$

den sog. **statistischen Operator** des Momentanzustands bezeichnet.<sup>7</sup>

Ein (Momentan-) Zustand, dessen statistischer Operator (englisch: **density matrix**) nicht Projektor auf einen 1-dim. Teilraum von  $\mathcal{H}_{\mathcal{S}}$  ist, ist **gemischt**.<sup>8</sup>

### Anmerkungen:

1. Für den statistischen Operator  $\hat{T}$  gilt stets  $\hat{T} = \hat{T}^*$ ,  $\hat{T} \geq 0$  und  $\text{tr}(\hat{T}) = 1$ .
2. Nach (3.6) und (3.5) ist  $\hat{T}$  durch die Erwartungswerte (3.9) stets eindeutig festgelegt.
3. (3.9) gilt natürlich auch für allgemeinere  $\hat{A} = \hat{A}^*$ , sofern der Erwartungswert von A im  $\hat{T}(t)$  entspr. Zustand existiert.

Die Zeitentwicklung des statistischen Operators ist durch die Observable der Energie, den sog. **HAMILTON-Operator**  $\hat{H}(t)$  im SCHRÖDINGER-Bild, formal gemäß der sog. **VON NEUMANN-Gleichung**

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{T}(t) = [\hat{H}(t), \hat{T}(t)] \stackrel{\text{def}}{=} \hat{H}(t) \hat{T}(t) - \hat{T}(t) \hat{H}(t) \quad (3.10)$$

bestimmt, die sich im Falle  $\hat{T}(t) = \hat{P}_{\Psi_t}$ ,  $\|\Psi(t)\| = 1$  aus der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$i\hbar \partial_t \Psi_t = \hat{H}(t) \Psi_t$$

ergibt.

**Anmerkung:** Bzgl. mathematischer Details siehe Erläuterung zu Gleichung (2.15) in (Lücke, fuan).

**Verabredung II.2** *Im folgenden sei nur der Fall betrachtet, daß  $\hat{H}$  zeitunabhängig ist (äußere Felder zeitunabhängig, falls vorhanden).*

Version vom 7. März 2009

<sup>7</sup>Für einen Spurklasseoperator schreiben wir i.a.  $\hat{T}$ , wenn die Spur 1 ist,  $\hat{\rho}$  sonst.

<sup>8</sup>Z.B. kann man sich eine  $\hat{T}(t)$  entsprechende Gesamtheit aus den  $\hat{P}_{\Psi_{\nu}(t)}$  entsprechenden Gesamtheiten mit den relativen Anteilen  $\lambda_{\nu}(t)$  zusammengesetzt (gemischt) denken. Die Zerlegung  $\hat{T}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\nu=1}^N \lambda_{\nu}(t) \hat{P}_{\Psi_{\nu}(t)}$  des statistischen Operators für gemischte Zustände ist jedoch i.a. weder mathematisch eindeutig, noch ist eine Möglichkeit der Zerlegung physikalisch ausgezeichnet (wie man am Beispiel partieller Zustände zusammengesetzter korrelierter Systeme sieht).

Für zeitunabhängiges  $\hat{H}$  ist (3.10) (mathematisch entsprechend präzisiert) äquivalent zu

$$\hat{T}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{T}(0) e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}.$$

Von fundamentaler Bedeutung für die (Anwendungen auf die) Thermodynamik ist folgender Sachverhalt:

Sei  $\mathcal{S}$  ein (realistisches, quantenmechanisches) System **endlicher Ausdehnung**. Dann lassen sich nur **diskrete Energiewerte**  $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$  für  $\mathcal{S}$  feststellen und die Dimensionen der zugehörigen Eigenräume

$$\mathcal{H}_\nu \stackrel{\text{def}}{=} \{\Psi \in \mathcal{H}_\mathcal{S} : \hat{H}\Psi = E_\nu\Psi\} \quad (3.11)$$

sind endlich.<sup>9</sup>

### 3.1.2 PLANCKs Ansatz

Nach Teil I der Vorlesung kommt es für die Gleichgewichts -Thermodynamik i.w. nur darauf an, die **absolute** Entropie  $S(\mathcal{Z})$  für makroskopische Systeme in Temperatur-Zuständen zu bestimmen, die durch die entspr. natürlichen Variablen  $U, V, \dots$  etc. (vgl. Aufgabe 10) charakterisiert sind. Insofern löst die folgende Hypothese grundsätzlich das Problem der Rückführung der Thermodynamik auf die mikroskopische quantenmechanische Beschreibung ((Planck, 1923, Seiten 119 - 123)).

**PLANCKsche Hypothese:** Für die **absolute** Entropie  $S(\mathcal{Z})$  eines Systems  $\mathcal{S}$  endlicher Ausdehnung unendlich vieler Freiheitsgrade gilt – bei hinreichend detaillierter quantenmechanischer Beschreibung von  $\mathcal{S}$  – im Rahmen makroskopischer Meßgenauigkeit

$$S(\mathcal{Z}) = k \ln \Omega(\mathcal{Z}),$$

wobei  $k > 0$  die sog. **BOLTZMANN-Konstante** und  $\Omega(\mathcal{Z})$  die Dimension des Teilraums von  $\mathcal{H}_\mathcal{S}$  ist, der von all denjenigen Eigenvektoren  $\Psi$  des HAMILTON-Operators aufgespannt wird, deren zugeordnete Zustände  $Z_\Psi$  **i.w.** der durch  $\mathcal{Z}$  charakterisierten makroskopischen Situation entsprechen.

<sup>9</sup>Für ein Photonengas im Kasten mit den zwar mathematisch bequemen, aber physikalisch unrealistischen, **periodischen** Randbedingungen ist der Eigenraum zum Energie-Eigenwert 0 allerdings unendlich-dimensional. Bei entsprechender Behandlung mithilfe der großkanonischen Gesamtheit stellt das jedoch kein Problem dar.

**Plausibilitätsbetrachtung:** Bei adiabatischer quasistatischer Volumenänderung sollte sich  $\Omega$  nicht ändern, sondern sich nur die Energieniveaus  $E_\nu$  verschieben.<sup>10</sup> Außerdem sollte  $\Omega$  sowohl bei isochorer quasistatischer (Wärme-) Energiezufuhr (am geschlossenen System) wie auch bei normalem Zusammensetzen von Systemen wachsen. Mit anderen Worten:

Es ist plausibel, daß  $\Omega$  immer genau dann wächst (bzw. fällt), wenn das für die Entropie der Fall ist.

Das führt auf folgende **Vermutung:**

Es existiert eine **universelle** Funktion  $f$  mit

$$f(S(\mathcal{Z})) = \ln(\Omega(\mathcal{Z})), \quad (3.12)$$

die stetig und monoton wachsend ist.

Falls  $\mathcal{S}$  aus zwei **isolierten** Teilsystemen  $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$  zusammengesetzt ist, gilt

$$S = S_1 + S_2 \quad \Omega = \Omega_1 \Omega_2$$

und somit aufgrund der (vermuteten) Universalität von  $f$ :

$$f(S_1 + S_2) = f(S_1) + f(S_2).$$

Sei  $S_0$  ein beliebiger, positiver Entropiewert. Da die **absolute** Entropie beliebige positive Werte (entspr. phys. Dimension) annehmen kann, folgt somit

$$lf(S_0) = f(lS_0) = f\left(j\left(\frac{l}{j}S_0\right)\right) = jf\left(\frac{l}{j}S_0\right)$$

für beliebige  $l, j \in \mathbb{N}$ , d.h.

$$f(\lambda S_0) = \lambda S_0/k \quad \text{mit } k \stackrel{\text{def}}{=} S_0/f(S_0)$$

für beliebige positiv rationale  $\lambda$  und somit aufgrund der Stetigkeit von  $f$  für beliebiges  $\lambda > 0$ . Da  $f$  nur für positives  $k$  monoton wachsend sein kann, folgt also mit (3.12) tatsächlich:

$$S = k \ln \Omega, \quad k > 0. \quad \blacksquare$$

### Anmerkungen:

Version vom 7. März 2009

<sup>10</sup>Bei hinreichend langsamer Volumenänderung — ohne sonstige Einwirkung (Gedankenexperiment!) — ist die Wechselwirkung mit der Umgebung (jedenfalls bei nicht entartetem Energiespektrum) zu gering, um einen Quantensprung zu ermöglichen. In diesem Sinne bezeichnet man in der Quantenmechanik die durch die Forderung  $\hat{H}(t)\Psi(t) = E(t)\Psi(t)$  charakterisierte Näherungslösung  $\Psi(t)$  der SCHRÖDINGER-Gleichung zu mit der Zeit ‘langsam’ variierendem  $\hat{H}(t)$  gewöhnlich als **adiabatische Näherung**.

1. Die eigentliche Rechtfertigung für die PLANCKsche Hypothese liegt in ihrem praktischen Erfolg.
2. Die experimentelle Erfahrung zeigt:  $k \approx 1,4 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}}$ .
3. Die konkrete Anwendbarkeit der PLANCKschen Hypothese beruht wesentlich darauf, daß  $\Omega(\mathcal{Z})$  nur sehr grob abgeschätzt zu werden braucht:

Z.B. ändert sich  $S$  nur um  $k \ln(e^{1000}) \approx 1,4 \cdot 10^{-13} \frac{\text{erg}}{\text{K}}$ , wenn man für  $\Omega$  den  $e^{1000}$ -fachen Wert einsetzt.<sup>11</sup>

### 3.1.3 Die mikrokanonische Gesamtheit

Sei  $\mathcal{S}$  ein mikroskopisches System endlicher Ausdehnung,<sup>12</sup> das nur für unterschiedliche Werte der inneren Energie  $U$  betrachtet werde; die übrigen natürlichen Variablen der Entropie seien konstant gehalten.  $\hat{H}$  sei der HAMILTON-Operator einer entsprechend detaillierten quantenmechanischen Beschreibung von  $\mathcal{S}$ .

Gesucht ist nun  $\Omega(\mathcal{Z}(U, V, \dots))$  in (nicht zu) grober Näherung. Dabei erheben sich folgende beiden

#### Fragen:

1. Wie läßt sich der Temperaturzustand  $\mathcal{Z}(U, V, \dots)$  quantenmechanisch beschreiben?
2. Welche reinen Zustände entsprechen hinsichtlich makroskopischer Beobachtungen i.w.  $\mathcal{Z}(U, V, \dots)$ ?

Sei  $\hat{P}_\nu$  jeweils der Projektor auf den Eigenraum  $\mathcal{H}_\mathcal{S}$  im Sinne von (3.11). Sei weiterhin  $\Delta$  eine mikroskopisch hinreichend große, aber makroskopisch vernachlässigbare Energieunschärfe. Dann genügt der **zeitunabhängige** statistische Operator<sup>13</sup>

$$\hat{T}_{U,V,\dots}^\Delta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hat{\rho}_{U,V,\dots}^\Delta}{\text{tr}(\hat{\rho}_{U,V,\dots}^\Delta)}, \text{ wobei: } \hat{\rho}_{U,V,\dots}^\Delta \stackrel{\text{def}}{=} \theta(U - \hat{H})\theta(\hat{H} - (U - \Delta)) = \sum_{\substack{\nu=0 \\ E_\nu \in [U-\Delta, U]}}^{\infty} \hat{P}_\nu, \quad (3.13)$$

der Bewegungsgleichung (3.10) und die durch ihn charakterisierte sog. **mikrokanonische Gesamtheit** besitzt für alle heutzutage bekannten (relevanten) Modelle im **normalen Temperaturbereich** folgende Eigenschaften:

Version vom 7. März 2009

<sup>11</sup>Die Entropie von einem Mol  $\text{H}_2$  unter Normalbedingungen beträgt dagegen etwa  $30 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \approx 30 \cdot 4,185 \frac{\text{Ws}}{\text{K}} = 125,55 \cdot 10^{+7} \frac{\text{erg}}{\text{K}}$  (siehe z.B. (Zeise, 1954, S. 53)).

<sup>12</sup>I. A. wird das System durch ein geeignetes Potential auf ein endliches Volumen beschränkt.

<sup>13</sup>Man kann auch  $\hat{\rho}_{U,V,\dots}^\Delta = \chi_{[U-\Delta, U]}(\hat{H})$  schreiben, wobei  $\chi_{[U-\Delta, U]}$  die charakteristische Funktion des Intervalls  $[U - \Delta, U]$  bezeichnet.

1. Solange  $\Delta$  nicht zu klein gewählt wird, ist der genaue Wert unwesentlich, da die Zahl der reinen Zustände genauer Energie  $\leq U$  mit  $U$  lawinenartig anwächst (siehe dazu Aufgabe 21).
2. Für alle relevanten makroskopischen Zustandsgrößen ist der Erwartungswert endlich und die Streuung dieser Größe klein im Vergleich zu ihrem Erwartungswert (Gesetz der großen Zahlen).

Aus diesen Eigenschaften folgt, daß praktisch **alle** reinen Zustände mit genauer Energie  $\leq U$  der durch  $\hat{T}_{U,V,\dots}^{\Delta}$  gegebenen **makroskopischen** Situation entsprechen<sup>14</sup>. Mit anderen Worten:

Unter allen makroskopischen Zuständen des **isolierten** Systems (fest vorgegebener innerer Energie) charakterisiert  $\hat{T}_{U,V,\dots}^{\infty}$  denjenigen mit maximalem  $\Omega$ , d.h. gemäß PLANCKScher Hypothese denjenigen größtmöglicher Entropie. Daher:

**Auch** der zur mikrokanonischen Gesamtheit gehörige Makrozustand stimmt (i.w.) mit dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand (entsprechender innerer Energie  $U \approx \omega_{\hat{T}_{U,V,\dots}^{\infty}}(\hat{H})$ ) überein.

**‘Anschauliche’ Formulierung:** Die Vorstellung, daß im thermodynamischen Gleichgewicht stets ein reiner quantenmechanischer Zustand genauer Energie vorliege, jedoch aufgrund unvermeidlicher ‘Fluktuationen’ jeder reine Zustand mit genauer Energie zwischen  $U - \Delta$  und  $U$  mit gleicher **a priori Wahrscheinlichkeit**, steht nicht im Widerspruch zur tatsächlichen **makroskopischen** Situation.<sup>15</sup>

Aus obiger Überlegung folgt unmittelbar:

$$\Omega(\mathcal{Z}(U, V, \dots)) \stackrel{\text{i.w.}}{=} \text{tr} \left( \theta(U - \hat{H}(V, \dots)) \right) = \sum_{\substack{\nu=0 \\ E_{\nu} \leq U}}^{\infty} \dim(\mathcal{H}_{\nu}). \quad (3.14)$$

Mit (3.14) und der PLANCKSchen Formel

$$S^{\text{mikr.}}(\mathcal{Z}) = k \ln \Omega(\mathcal{Z}) \quad (3.15)$$

ist damit die Bestimmung der Entropie als Funktion ihrer natürlichen Variablen  $U, V, \dots$  zurückgeführt auf die Summation der Entartungsgrade der Eigenwerte  $E_{\nu} \leq U$  des HAMILTON-Operators  $\hat{H}_{V,\dots}$  einer geeigneten quantenmechanischen Beschreibung des Systems.

### Abschließende Bemerkungen:

Version vom 7. März 2009

<sup>14</sup>Sonst könnten die makroskopischen Zustandsgrößen nicht alle praktisch genaue Werte haben.

<sup>15</sup>Man beachte jedoch Fußnote 8.

1. Für **homogene** System sollte konsistenterweise der sog. *thermodynamische Limes*

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{1}{\alpha} S(\alpha U, \alpha V, \dots)$$

existieren, für den man sich hauptsächlich interessiert.

2. In der klassischen Statistik tritt an die Stelle der Zustandssumme  $\Omega$  – von einem unwesentlichen Vorfaktor abgesehen – das entsprechende Phasenraumvolumen. Allerdings ergibt sich dann – selbst nach Einführung des BOLTZMANN-Faktors (vgl. 3.1.4) – i.a. ein Widerspruch zum 3. Hauptsatz, weil das Phasenraumvolumen beliebig klein werden kann.

### 3.1.4 Das GIBBSsche Paradoxon

$\mathcal{S}$  bestehe aus  $N$  **unterscheidbaren** Teilchen gleicher Masse  $m$  ohne innere Freiheitsgrade,<sup>16</sup> deren einzige Wechselwirkung darin bestehe, daß sie an den Wänden eines Würfels der Kantenlänge  $L$ , in dem sie sich befinden, ideal reflektiert werden. Es ist also

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_{\nu=1}^N \left( \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{x}_\nu} \right)^2 \quad (3.16)$$

und, bei geeigneter Wahl des Koordinatensystems,

$$\mathcal{H}_S = L^2([0, L]^{3N}, d\mathbf{x}_1, \dots, d\mathbf{x}_N). \quad (3.17)$$

Dabei müssen die Energie-Eigenfunktionen folgende Randbedingungen erfüllen:

$$\Psi_E(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = 0, \text{ falls } x_\nu^j \in \{0, L\} \text{ für geeignete } \nu, j. \quad (3.18)$$

Das folgende ist also ein **maximales** (noch nicht normiertes) **orthogonales System von Energie-Eigenfunktionen**:

$$\{\Psi_{\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N}\}_{n_\nu^j > 0}, \text{ wobei: } \Psi_{\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\nu=1}^N \prod_{j=1}^3 \sin(n_\nu^j \pi \frac{x_\nu^j}{L}),$$

$$\hat{H} \Psi_{\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N} = \sum_{\nu=1}^N \frac{|\mathbf{p}(\mathbf{n}_\nu)|^2}{2m} \Psi_{\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N}, \text{ mit: } \mathbf{p}(\mathbf{n}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\mathbf{n} \pi \hbar}{L}.$$

**Anmerkung:** Die Vollständigkeit ergibt sich aus der Theorie der FOURIER-Reihen; siehe Abschn. 6.2.1 von (Lücke, ein).

Version vom 7. März 2009

<sup>16</sup>Für Gase von Teilchen' mit inneren Freiheitsgraden rechnet man besser mit der kanonischen Gesamtheit. Siehe dazu (Landau und Lifschitz, 1966b, §§47–51).

Es gilt also

$$\Omega(U, V, N) = \sum_{\substack{0 < n_1^1, \dots, n_N^3 \text{ ganz} \\ (\mathbf{p}(\mathbf{n}_1))^2 + \dots + (\mathbf{p}(\mathbf{n}_N))^2 \leq 2mU}} 1$$

und somit für  $V = L^3$

$$\begin{aligned} \Omega(U, V, N) &\approx \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^{3N} \int_{\substack{p_\nu^j > 0 \\ (\mathbf{p}_1)^2 + \dots + (\mathbf{p}_N)^2 \leq 2mU}} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \\ &= \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^{3N} \int_{(\mathbf{p}_1)^2 + \dots + (\mathbf{p}_N)^2 \leq 2mU} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \\ &= (2\pi\hbar)^{-3N} \int_{\substack{(\mathbf{p}_1)^2 + \dots + (\mathbf{p}_N)^2 \leq 2mU \\ q_\nu^j \in [0, L]}} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N dq_1 \cdots dq_N. \end{aligned}$$

**Resultat:** Die quantenmechanische Zustandszahl  $\Omega(U, V, N)$  ergibt sich (angenähert), indem man das entsprechende klassische Phasenraumvolumen durch  $(2\pi\hbar)^{3N}$  dividiert.<sup>17</sup>

Der Inhalt einer  $3N$ -dimensionalen Kugel mit dem Radius  $\sqrt{2mU}$  ist

$$\int_{(\mathbf{p}_1)^2 + \dots + (\mathbf{p}_N)^2 \leq 2mU} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N = \frac{2}{3N} \frac{\pi^{\frac{3}{2}N}}{\Gamma(\frac{3}{2}N)} (2mU)^{\frac{3}{2}N} \quad (3.19)$$

und somit

$$\Omega(U, V, N) \approx \frac{2}{3N} \frac{\pi^{\frac{3}{2}N}}{\Gamma(\frac{3}{2}N)} \left( \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2mU)^{\frac{3}{2}} \right)^N. \quad (3.20)$$

**Beweis von (3.19):** Der Inhalt

$$|B_n(r)| \stackrel{\text{def}}{=} \int_{(\xi_1)^2 + \dots + (\xi_n)^2 \leq r^2} d\xi_1 \cdots d\xi_n$$

einer  $n$ -dimensionalen Kugel  $B_n(r)$  vom Radius  $r$  ist offensichtlich proportional zu  $r^n$ :

$$|B_n(r)| = C_n r^n.$$

<sup>17</sup>Vergleiche 2. abschließende Bemerkung zu 3.1.3.

$C_n$  ergibt sich gemäß<sup>18</sup>

$$\begin{aligned}
 \pi^{n/2} &= \prod_{\nu=1}^n \int e^{-\xi^2} d\xi \\
 &= \int e^{-((\xi_1)^2 + \dots + (\xi_n)^2)} d\xi_1 \cdots d\xi_n \\
 &= \int_{r=0}^{\infty} e^{-r^2} \frac{d|B_n(r)|}{dr} dr \\
 &= n C_n \int_{r=0}^{\infty} r^{n-1} e^{-r^2} dr \\
 &= \frac{n}{2} C_n \int_{s=0}^{\infty} s^{n/2-1} e^{-s} ds \\
 &= \frac{n}{2} C_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \quad \left(= \frac{n}{2} C_n \left(\frac{n}{2} - 1\right)! \text{ für gerades } n\right)
 \end{aligned}$$

zu  $\frac{2}{n} \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}$ . ■

Aufgrund der für komplexe  $z$  gültigen **STIRLINGschen Formel**,<sup>19</sup>

$$|\arg z| < \pi \implies \Gamma(z) = e^{(z-1/2)\ln z - z} \sqrt{2\pi} \left(1 + \frac{1}{12z} + \frac{1}{288z^2} + O(z^{-3})\right), \quad (3.21)$$

gilt also nach (3.15) für großes  $N$  (und  $U$ ) mit wachsender relativer Genauigkeit:

$$S(U, V, N) = Nk \ln \left( V \left( \frac{4}{3} \frac{\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \frac{U}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} Nk. \quad (3.22)$$

Eine direkte Konsequenz ist:

**GIBBSches Paradoxon:** Für die Entropie gemäß (3.22) existiert der thermodynamische Limes **nicht!**

Die Ursache ist leicht ersichtlich: Denkt man sich ein Gas **unterscheidbarer** Teilchen aus zwei zueinander offenen Teilsystemen zusammengesetzt, so gilt **nicht**  $\Omega \stackrel{i.w.}{=} \Omega_1 \Omega_2$ , sondern deutlich  $\Omega > \Omega_1 \Omega_2$ , also eine wesentliche Verletzung der Extensivität.

Wenn man dagegen (nach GIBBS, ad hoc)  $\Omega$  in (3.15) durch

$$\Omega_B(U, V, N) = \frac{1}{N!} \Omega(U, V, N) \quad (3.23)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>18</sup>Die erste Gleichung ergibt sich gemäß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi\right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} d\eta\right)} = \sqrt{\int_{r=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} r e^{-r^2} dr d\varphi} = \sqrt{\pi}.$$

(LANDAU-Integral).

<sup>19</sup>Siehe z.B. (Naas und Schmid, 1967, S. 647).

ersetzt, so ergibt sich für die Entropie i.w.<sup>20</sup> die **homogene** Funktion

$$S_B(U, V, N) = Nk \left( \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4}{3} \frac{\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \frac{U}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right). \quad (3.24)$$

Das (Modell-) System, das durch die sog. **SACKUR-TETRODE-Gleichung** (3.24) beschrieben wird, nennt man **BOLTZMANN-Gas**. Gase gleichartiger ‘Teilchen’ ohne innere Freiheitsgrade verhalten sich über weite Temperaturbereiche nahezu wie ein BOLTZMANN-Gas.<sup>21</sup> Klassisch ist das nicht verständlich, wohl aber quantenmechanisch:

Bei nicht zu niedrigen Temperaturen ‘befindet sich’ praktisch jedes der  $N$  ‘Teilchen’ in einem anderen Zustand. Die relevanten reinen  $N$ -Teilchen-Zustände genauer Energie lassen sich daher i.w. zu Familien von jeweils  $N!$  paarweise orthogonale Zuständen zusammenfassen, die sich jeweils nur durch Permutation der Teilchen unterscheiden. (3.20) gibt i.w. die Zahl dieser Familien multipliziert mit  $N!$  an. In der Quantenmechanik sind aber ‘Teilchen’ einheitlicher Sorte als **nicht unterscheidbar** zu behandeln, d.h. die Zustandsvektoren in  $\mathcal{H}_S$  müssen eine entsprechende Permutationssymmetrie haben (siehe Kapitel 4). Deshalb ist aus jeder der (für hohe Temperaturen) relevanten  $N!$ -elementigen Zustandsfamilien i.w. nur jeweils ein Zustand quantenmechanisch zulässig.

## 3.2 Die kanonische Gesamtheit

### 3.2.1 Herleitung aus der mikrokanonischen Gesamtheit

$\mathcal{S}$  bestehe aus  $N'$  völlig gleichartigen, nicht miteinander wechselwirkenden Systemen  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_{N'}$ , die jeweils gleiches festes Volumen  $V_1$ , gleiche feste Teilchenzahl  $N_1$  usw. haben. Gesucht ist die sog. **kanonische Gesamtheit**<sup>22</sup> von  $\mathcal{S}_1$  zu  $U_1, V_1, N_1$ , d.h. der **partielle** Zustand von  $\mathcal{S}_1$  für die mikrokanonische Gesamtheit von  $\mathcal{S}$  zu  $U = N' U_1, V = N' V_1, N = N' N_1$  im Grenzfall  $N' \rightarrow \infty$  bei konstantem  $U_1$ :

Zu vorgegebenen Werten  $V_1, N_1, \dots$  für  $\mathcal{S}_1$  sei  $\{\Psi_\mu\}_{\mu \in \mathbb{Z}_+}$  ein MONS (maximales Orthonormalsystem) von  $\mathcal{H}_{\mathcal{S}_1}$  mit:

$$\hat{H}_{\mathcal{S}_1} \Psi_\mu = E_\mu \Psi_\mu, \quad E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$$

Version vom 7. März 2009

<sup>20</sup>In der nach (3.21) für große  $N$  gerechtfertigten Näherung  $\Gamma(z) \approx \sqrt{\frac{2\pi}{z}} \left(\frac{z}{e}\right)^z$ .

<sup>21</sup>Es handelt sich um ein **ideales** Gas mit  $C_V = 3N \frac{k}{2}$  (siehe Aufgaben 11 und 22b)).

<sup>22</sup>Im thermodynamischen Limes liefern kanonische und mikrokanonische Gesamtheit gleiche thermodynamische Potentiale.

Damit ist

$$\{\Psi_{\mu_1} \otimes \dots \otimes \Psi_{\mu_{N'}}\}_{\mu_1, \dots, \mu_{N'} \in \mathbb{Z}_+}$$

ein MONS von  $\mathcal{H}_S$  mit

$$\hat{H}_S \Psi_{\mu_1} \otimes \dots \otimes \Psi_{\mu_{N'}} = \left( \sum_{\nu=1}^{N'} E_{\mu_\nu} \right) \Psi_{\mu_1} \otimes \dots \otimes \Psi_{\mu_{N'}}.$$

Die entsprechende mikrokanonische Gesamtheit wird also gemäß (3.13) durch den statistischen Operator

$$\hat{T}_{N'U_1, N'V_1, \dots}^\infty = \frac{\hat{\rho}}{\text{tr}(\hat{\rho})},$$

$$\text{wobei: } \hat{\rho} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\substack{\mu_1, \dots, \mu_{N'} \in \mathbb{Z}_+ \\ \sum_{\nu=1}^{N'} E_{\mu_\nu} \leq N'U_1}} \hat{P}_{\Psi_{\mu_1} \otimes \dots \otimes \Psi_{\mu_{N'}}},$$

im Sinne von (3.9) charakterisiert.<sup>23</sup> Da für Observable  $\hat{A}_1$  von  $\mathcal{S}_1$

$$\begin{aligned} & \text{tr}(\hat{P}_{\Psi_{\mu_1} \otimes \dots \otimes \Psi_{\mu_{N'}}} \hat{A}_1 \otimes \hat{1} \otimes \dots \otimes \hat{1}) \\ & \stackrel{(2.1.5)}{=} \langle \Psi_{\mu_1} \otimes \dots \otimes \Psi_{\mu_{N'}} | (\hat{A}_1 \otimes \hat{1} \otimes \dots \otimes \hat{1}) \Psi_{\mu_1} \otimes \dots \otimes \Psi_{\mu_{N'}} \rangle \\ & = \langle \Psi_{\mu_1} | \hat{A}_1 \Psi_{\mu_1} \rangle \prod_{\nu=2}^{N'} \underbrace{\langle \Psi_{\mu_\nu} | \Psi_{\mu_\nu} \rangle}_{=1} \\ & \stackrel{(2.1.5)}{=} \text{tr}(\hat{P}_{\Psi_{\mu_1}} \hat{A}_1) \end{aligned}$$

gilt, charakterisiert folglich

$$\hat{T}^{(N')} = \frac{\rho^{(\hat{N}')}}{\text{tr}(\rho^{(\hat{N}')} )},$$

wobei:

$$\rho^{(\hat{N}')} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\substack{\mu_1, \dots, \mu_{N'} \in \mathbb{Z}_+ \\ \sum_{\nu=1}^{N'} E_{\mu_\nu} \leq N'U_1}} \hat{P}_{\Psi_{\mu_1}},$$

den zugehörigen **partiellen** Zustand von  $\mathcal{S}_1$ . Der entsprechende statistische Operator ist also

$$\hat{T}^{(N')} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \lambda_\mu^{(N')} \hat{P}_{\Psi_\mu}, \quad (3.25)$$

wobei

$$\lambda_\mu^{(N')} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sum_{\substack{\mu_2, \dots, \mu_{N'} \in \mathbb{Z}_+ \\ E_\mu + \sum_{\nu=2}^{N'} E_{\mu_\nu} \leq N'U_1}} 1}{\sum_{\substack{\mu_1, \dots, \mu_{N'} \in \mathbb{Z}_+ \\ \sum_{\nu=1}^{N'} E_{\mu_\nu} \leq N'U_1}} 1},$$

<sup>23</sup>Daß die quantenmechanische Energie-Wahrscheinlichkeitsverteilung für makroskopisches  $\mathcal{S}_1$  tatsächlich eng um  $U_1$  herum konzentriert ist, wird am Schluß von 3.2.2 und in Aufgabe 24 gezeigt.

und geht für  $N' \rightarrow \infty$  über in

$$\hat{T}_{U_1, V_1, N_1, \dots}^{\text{kan}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\mu=0}^{\infty} \left( \lim_{N' \rightarrow \infty} \lambda_{\mu}^{(N')} \right) \hat{P}_{\Psi_{\mu}},$$

wobei:

$$\begin{aligned} k \ln \lambda_{\mu}^{(N')} &= k \ln \left( \sum_{\substack{\mu_2, \dots, \mu_{N'} \in \mathbb{Z}_+ \\ \sum_{\nu=2}^{N'} E_{\mu\nu} \leq N' U_1 - E_{\mu}}} 1 \right) - k \ln \left( \sum_{\substack{\mu_1, \dots, \mu_{N'} \in \mathbb{Z}_+ \\ \sum_{\nu=1}^{N'} E_{\mu\nu} \leq N' U_1}} 1 \right) \\ &\stackrel{(3.14), (3.15)}{=} \hat{S}(N' U_1 - E_{\mu}, (N' - 1) V_1, \dots) - S^{\text{mik}}(N' U_1, N' V_1, \dots). \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet  $S^{\text{mik}}$  die Entropie von  $\mathcal{S}$  und  $\hat{S}$  die Entropie des aus  $\mathcal{S}_2, \dots, \mathcal{S}_{N'}$  zusammengesetzten Systems. Wenn  $S_1$  die Entropie von  $\mathcal{S}_1$  bezeichnet, folgt somit aufgrund der Extensivität der Entropie:<sup>24</sup>

$$k \ln \lambda_{\mu}^{(N')} = (N' - 1) S_1 \left( U_1 + \frac{U_1 - E_{\mu}}{N' - 1}, V_1, \dots \right) - N' S_1(U_1, V_1, \dots).$$

Nach dem Mittelwertsatz der Differentialrechnung gilt für geeignetes  $E'$  mit  $|E'| \leq \left| \frac{U_1 - E_{\mu}}{N' - 1} \right|$  (und hinreichend gutartiges  $S_1$ )

$$S_1 \left( U_1 + \frac{U_1 - E_{\mu}}{N' - 1}, V_1, \dots \right) = S_1(U_1, V_1, \dots) + \frac{U_1 - E_{\mu}}{N' - 1} \underbrace{\partial_U S_1(U, V_1, \dots) \Big|_{U=U_1+E'}}_{\stackrel{(1.41)}{=} \frac{1}{T_1(U, V_1, \dots)}}.$$

Damit ergibt sich

$$\lim_{N' \rightarrow \infty} \lambda_{\mu}^{(N')} = e^{-\frac{E_{\mu}}{k T_1}} \underbrace{e^{\frac{U_1/T_1 - S_1^{\text{mik}}(U_1, V_1, \dots)}{k}}}_{\mu\text{-unabhängig}} \quad (3.26)$$

und somit folgendes **Resultat**:

Der partielle Zustand von  $\mathcal{S}_1$  entspricht (i.w.) dem statistischen Operator

$$\begin{aligned} \hat{T}_{T, V, N, \dots}^{\text{kan}} &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hat{\rho}_{T, V, N, \dots}^{\text{kan}}}{\text{tr}(\hat{\rho}_{T, V, N, \dots}^{\text{kan}})}, \\ \text{wobei: } \hat{\rho}_{T, V, N, \dots}^{\text{kan}} &\stackrel{\text{def}}{=} e^{-\frac{\hat{H}}{k T}} = \sum_{\mu=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{\mu}(V, N, \dots)}{k T}} \hat{P}_{\Psi_{\mu}}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

für  $T = T_1(U_1, V_1, \dots), V = V_1, \dots$ .

Version vom 7. März 2009

<sup>24</sup>Streng genommen ist die Entropie erst im thermodynamischen Limes extensiv. Falls letzterer existiert, konvergiert der daraus resultierende relative Fehler aber mit wachsender ‘Größe’ von  $\mathcal{S}_1$  gegen Null.

Der statistische Operator (3.27) beschreibt also die **kanonische Gesamtheit**.

Auch der zur kanonischen Gesamtheit gehörige Makrozustand stimmt mit einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand überein.

Wegen  $\text{tr}(\hat{T}^{(N')}) = 1$  ergibt sich aus (3.26) und (3.25) gemäß (1.43) die **freie Energie**

$$F^{\text{kan}}(T, V, N, \dots) \stackrel{\text{def}}{=} -kT \ln Z(T, V, N, \dots) \quad (3.28)$$

mit der sog. **kanonische Zustandssumme** (englisch: *partition function*)

$$Z(T, V, N, \dots) \stackrel{\text{def}}{=} \text{tr} \left( e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \right) = \sum_{\mu=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{\mu}(V, N, \dots)}{kT}}. \quad (3.29)$$

**Warnung:** Man beachte, daß hier  $\mu$  ein MONS von Energie-Eigenzuständen indiziert. Im Gegensatz zu (3.11) (für die mikrokanonische Gesamtheit benutzt) kann hier also  $E_{\nu} = E_{\mu}$  für  $\nu \neq \mu$  gelten!

### 3.2.2 Konsistenzbetrachtungen

Auch die (3.28) gemäß (1.25) zugeordnete Entropie

$$S^{\text{kan}}(T, V, N, \dots) \stackrel{\text{def}}{=} \partial_T (kT \ln Z(T, V, N, \dots)) \quad (3.30)$$

hängt (im Gegensatz zu  $F$  und  $U$ ) tatsächlich nicht von der willkürlichen Wahl des Energie-Nullpunktes ab.

An die Stelle des **3. Hauptsatzes** tritt in der Quantenmechanik genau genommen der folgende

**Satz 3.2.1** Falls die Zustandssumme (3.29) für alle  $T > 0$  existiert, ist die Definition (3.30) erlaubt und damit gilt.<sup>25</sup>

$$\lim_{T \rightarrow 0} S^{\text{kan}}(T, V, N, \dots) = k \ln(\text{Entartungsgrad des Grundzust. zu geg. } V, N, \dots).$$

Version vom 7. März 2009

<sup>25</sup>Der thermodynamische Limes der rechten Seite ist — dank quantenmechanischer Permutationssymmetrie — in aller Regel (falls existent) Null.

**Beweisskizze:** Nach (3.30) und (3.29) ist

$$S = k \ln \left( \sum_{\mu=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{\mu}}{kT}} \right) + \frac{1}{T} \frac{\sum_{\mu=0}^{\infty} E_{\mu} e^{-\frac{E_{\mu}}{kT}}}{\sum_{\mu=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{\mu}}{kT}}}. \quad (3.31)$$

Mit  $n$  sei der Entartungsgrad des Grundzustandes bezeichnet, d.h.:

$$E_0 = E_1 = \dots = E_{n-1} < E_{\mu} \quad \forall \mu \geq n.$$

Wenn man außerdem (ohne Beschränkung der Allgemeinheit)  $E_0 = 0$  voraussetzt, ergibt sich aus (3.31)

$$S = k \ln \left( n + e^{-\frac{E_n}{kT}} \underbrace{\sum_{\mu=n}^{\infty} e^{-\frac{E_{\mu}-E_n}{kT}}}_{\text{mit } T \text{ fallend}} \right) + \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{T} \frac{\sum_{\mu=0}^{\infty} E_{\mu} e^{-\frac{E_{\mu}-E_n}{kT}}}{n + \sum_{\mu=n}^{\infty} e^{-\frac{E_{\mu}}{kT}}}$$

und damit die Behauptung. ■

**Frage zum Verständnis:** Wie erklärt sich der Widerspruch zur **Sackur-Tetrode**-Gleichung (3.24), derzufolge  $S$  für  $T \rightarrow 0$  (nach Aufgabe 22b) äquivalent zu  $U \rightarrow 0$ ) divergiert?

**Antwort:** Bei der Herleitung wurde nicht exakt abgezählt, sondern das entsprechende Phasenraumvolumen durch die Dichte der Eigenzustände dividiert. Für  $U \rightarrow 0$  ist diese Näherung unsinnig, weil man **dadurch** für  $\Omega$  beliebig kleine Werte erhält.

Daß die kanonische Gesamtheit eine formal konsistentere Beschreibung der **mikroskopischen** quantenmechanischen Situation als die mikrokanonische Gesamtheit liefert, zeigt der folgende<sup>26</sup>

**Satz 3.2.2** *Die (jetzt nicht notwendig gleichartigen) nicht miteinander wechselwirkenden Systeme  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_{N'}$  jeweils fester Teilchenzahl befinden sich alle im Zustand ihrer kanonischen Gesamtheit zur einheitlichen Temperatur  $T$ , falls dasselbe für das aus  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_{N'}$  (ohne zusätzliche Wechselwirkung) zusammengesetzte System gilt.*

**Beweis für  $N' = 2$  :** Als Zustandsraum dient das Tensor-Produkt der Zustandsräume für die Teilsysteme:

$$\mathcal{H}_{\mathcal{S}} = \mathcal{H}_{\mathcal{S}_1} \otimes \mathcal{H}_{\mathcal{S}_2}.$$

Version vom 7. März 2009

<sup>26</sup>Die Umkehrung von Satz 3.2.2 gilt nur dann, wenn man verlangt, daß der quantenmechanische Zustand von  $\mathcal{S}$  das Produkt der partiellen Zustände der Teilsysteme  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_{N'}$  ist (keine Korrelationen der Teilsysteme untereinander).

Aufgrund der fehlenden Wechselwirkung der Teilsysteme miteinander gilt außerdem (in offensichtlicher Bezeichnungsweise)

$$\hat{H} = \hat{H}_1 \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{H}_2.$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} \text{tr} \left( \hat{T}_{\mathcal{S}}^{\text{kan}}(\hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2) \right) &= \frac{\text{tr} \left( e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} (\hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2) \right)}{\text{tr} \left( e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \right)} \\ &= \frac{\text{tr} \left( \left( e^{-\frac{\hat{H}_1}{kT}} \hat{A}_1 \right) \otimes \left( e^{-\frac{\hat{H}_2}{kT}} \hat{A}_2 \right) \right)}{\text{tr} \left( e^{-\frac{\hat{H}_1}{kT}} \otimes e^{-\frac{\hat{H}_2}{kT}} \right)} \\ &= \prod_{j=1}^2 \text{tr} \left( \hat{T}_{\mathcal{S}_j}^{\text{kan}} \hat{A}_j \right) \end{aligned}$$

und somit die Behauptung. ■

Die (3.28) gemäß (1.23) zugeordnete innere Energie ist nach (3.30) (und Produkt-Regel der Differentiation):

$$U^{\text{kan}} = kT^2 \partial_T \ln Z(T, V, N, \dots). \quad (3.32)$$

Nach (3.29) gilt also

$$U^{\text{kan}}(T, V, N, \dots) = \frac{\sum_{\mu=0}^{\infty} E_{\mu} e^{-\frac{E_{\mu}(V, N, \dots)}{kT}}}{\sum_{\mu=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{\mu}(V, N, \dots)}{kT}}}$$

und somit nach (3.27)

$$U^{\text{kan}}(T, V, N, \dots) = \text{tr} \left( \hat{T}_{T, V, N, \dots}^{\text{kan}} \hat{H} \right), \quad (3.33)$$

im Einklang mit der quantenmechanischen Vorschrift (3.9).

**Abschließende Bemerkung:** In der kanonischen Gesamtheit ist die Energie-Wahrscheinlichkeitsverteilung zwar unbeschränkt, aber im thermodynamischen Limes konvergiert die relative Energieunschärfe gegen Null.<sup>27</sup>

## 3.3 Die großkanonische Gesamtheit

### 3.3.1 Herleitung aus der kanonischen Gesamtheit

$\mathcal{S}$  bestehe aus  $N'$  völlig gleichartigen, nicht miteinander wechselwirkenden Systemen  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_{N'}$ , die jeweils festes Volumen  $V_1$  usw. haben. Nun sei aber nur die

<sup>27</sup>Siehe Aufgabe 24.

Teilchenzahl<sup>28</sup>  $N'\bar{N}_1$  von  $\mathcal{S}$ , nicht dagegen die Verteilung auf die  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_{N'}$  fixiert.  $\mathcal{H}_{\mathcal{S}_1}$  besitze ein MONS  $\{\Psi_{N,j}\}_{N,j \in \mathbb{Z}_+}$  aus Vektoren, die reinen Zuständen genauer Energie und genauer Teilchenzahl entsprechen,<sup>29</sup> d.h.:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_{N,j} &= E_{N,j}\Psi_{N,j}, \\ \hat{N}\Psi_{N,j} &= N\Psi_{N,j},\end{aligned}$$

wobei:  $\hat{H} \stackrel{\text{def}}{=} \text{Observable der Energie von } \mathcal{S}_1$ ,  
 $\hat{N} \stackrel{\text{def}}{=} \text{Observable der Teilchenzahl von } \mathcal{S}_1$ .

Gesucht ist die sog. **großkanonische Gesamtheit**<sup>30</sup> von  $\mathcal{S}_1$  zu  $T, V_1, \bar{N}_1$ , d.h. der **partiellen** Zustand von  $\mathcal{S}_1$  für die kanonische Gesamtheit von  $\mathcal{S}$  zu  $T, V = N'V_1, N = N'\bar{N}_1$  im Grenzfall  $N' \rightarrow \infty$  bei konstantem  $\bar{N}_1$ :

Seien  $\hat{H}, \hat{N}, \{\hat{\Psi}_{N,j}\}, E_{N,j}$  die entsprechenden Größen für das aus  $\mathcal{S}_2, \dots, \mathcal{S}_{N'}$  zusammengesetzte System  $\hat{\mathcal{S}}$ . Für hinreichend gutartige Observable  $\hat{A}$  von  $\mathcal{S}_1$  gilt dann:

$$\begin{aligned}\omega_{T, N'V_1, N'\bar{N}_1, \dots}^{\hat{T}^{\text{kan}}}(\hat{A} \otimes \hat{\mathbb{1}}) &\stackrel{(3.9), (3.27)}{=} \frac{\text{tr}(e^{-\frac{\hat{H} \otimes \hat{\mathbb{1}} + \hat{\mathbb{1}} \otimes \hat{H}}{kT}} \hat{A} \otimes \hat{\mathbb{1}})}{\text{tr}(e^{-\frac{\hat{H} \otimes \hat{\mathbb{1}} + \hat{\mathbb{1}} \otimes \hat{H}}{kT}})} \\ &\stackrel{(3.4)}{=} \sum_{\substack{N,j, \hat{N}, \hat{j} \in \mathbb{Z}_+ \\ N + \hat{N} = N'\bar{N}_1}} \langle \Psi_{N,j} | e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \hat{A} \Psi_{N,j} \rangle \frac{e^{-\frac{E_{N,j}}{kT}}}{Z_{\mathcal{S}(T, N'V_1, \dots)}}.\end{aligned}$$

Der statistische Operator des partiellen Zustandes von  $\mathcal{S}_1$  ist also im Limes  $N' \rightarrow \infty$

$$\hat{T}_{T, V_1, \mu(T, V_1, \dots)}^{\text{gr}} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{N,j \in \mathbb{Z}_+} \left( \lim_{N' \rightarrow \infty} d_N^{(N')} \right) e^{-\frac{E_{N,j}}{kT}} \hat{P}_{\Psi_{N,j}}, \quad (3.34)$$

$$\text{wobei: } d_N^{(N')} \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} \frac{Z_{\mathcal{S}(T, (N'-1)V_1, N'\bar{N}_1 - N, \dots)}}{Z_{\mathcal{S}(T, N'V_1, N'\bar{N}_1, \dots)}} & \text{falls } N \leq N'\bar{N}_1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}.$$

Mit (3.28) folgt daraus aufgrund der Extensivität<sup>31</sup> der Freien Energie (ähnlich wie in 3.2.1):

$$\begin{aligned}kT \ln d_N^{(N')} &= -\hat{F}(T, (N'-1)V_1, N'\bar{N}_1 - N, \dots) + F^{\text{kan}}(T, N'V_1, N'\bar{N}_1, \dots) \\ &= -(N'-1)F_1(T, V_1, \bar{N}_1 + \frac{\bar{N}_1 - N}{N'-1}, \dots) + N'F_1(T, V_1, \bar{N}_1, \dots) \\ &\xrightarrow{N' \rightarrow \infty} (N - \bar{N}_1) \partial_{N_1} F_1(T, V_1, N_1, \dots) |_{N_1 = \bar{N}_1} + F_1(T, V_1, \bar{N}_1, \dots).\end{aligned}$$

<sup>28</sup>Hier sei  $\bar{N}_1$  positiv **ganzzahlig** vorgegeben. Man beachte jedoch Fußnote 32.

<sup>29</sup>Linearkombination von Vektoren unterschiedlicher Teilchenzahl entsprechen — zumindest im Falle geladener Teilchen — allerdings gemischten Zuständen.

<sup>30</sup>Im thermodynamischen Limes liefern auch großkanonische und kanonische Gesamtheit gleiche thermodynamische Potentiale. Während aber die statistischen Operatoren der mikrokanonischen und der kanonischen Gesamtheit im gleichen Zustandsraum wirken, ist der quantenmechanische Zustandsraum der großkanonischen Gesamtheit wesentlich erweitert (um alle Teilchenzahlen zuzulassen).

<sup>31</sup>Fußnote 24 gilt hier entsprechend.

Da nach (1.43) und (1.44) in Verallgemeinerung von (1.24) jetzt<sup>32</sup>

$$dF = -S dT - P dV + \mu d\bar{N} + \dots \quad (3.35)$$

und somit  $\mu(T, V_1, \bar{N}_1, \dots) = \partial_{N_1} F(T, V_1, \bar{N}_1, \dots)|_{N_1=\bar{N}_1}$  gilt, folgt somit<sup>33</sup>

$$\lim_{N' \rightarrow \infty} d_N^{(N')} = e^{\frac{N\mu(T, \dots)}{kT}} \underbrace{e^{\frac{F(T, \dots) - \bar{N}_1 \mu(T, \dots)}{kT}}}_{\text{unabhängig von } N}. \quad (3.36)$$

### Resultat:

Der partielle Zustand von  $\mathcal{S}_1$  entspricht (i.w.) dem statistischen Operator

$$\hat{T}_{T, V, \mu, \dots}^{\text{gr}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hat{\rho}_{T, V, \mu, \dots}^{\text{gr}}}{\text{tr}(\hat{\rho}_{T, V, \mu, \dots}^{\text{gr}})} \quad (3.37)$$

wobei:  $\hat{\rho}_{T, V, \mu, \dots}^{\text{gr}} \stackrel{\text{def}}{=} e^{\frac{\mu \bar{N} - \hat{H}}{kT}} = \sum_{N, j \in \mathbb{Z}_+} e^{\frac{N\mu - E_{N, j}}{kT}} \hat{P}_{\Psi_{N, j}}$

für  $V = V_1, \mu = \mu(T, V_1, \bar{N}_1, \dots), \dots$

Der statistische Operator  $\hat{T}_{T, V, \mu, \dots}^{\text{gr}}$  beschreibt also bei geeigneter Wahl von  $\mu$  die **großkanonische Gesamtheit**.

Die Bedingung  $\text{tr}(\hat{T}) = 1$  ist nach (3.34) und (3.36) äquivalent zu

$$1 = \left( \sum_{N, j=0}^{\infty} e^{\frac{N\mu - E_{N, j}}{kT}} \right) e^{\frac{F - \bar{N}_1 \mu}{kT}}. \quad (3.38)$$

Die freie Energie als Funktion ihrer natürlichen Variablen ist daher für die großkanonische Gesamtheit durch

$$F^{\text{gr}}(T, V, \bar{N}(T, V, \mu, \dots), \dots) \stackrel{\text{def}}{=} \mu \bar{N}(T, V, \mu, \dots) - kT \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, \dots) \quad (3.39)$$

zu definieren, wobei

$$Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, \dots) \stackrel{\text{def}}{=} \text{tr}(\hat{\rho}_{T, V, \mu, \dots}^{\text{gr}}) = \sum_{N, j \in \mathbb{Z}_+} e^{\frac{N\mu - E_{N, j}(V, \dots)}{kT}} \quad (3.40)$$

die sog. **großkanonische Zustandssumme** (englisch: *grand partition function*) und

$$\bar{N}(T, V, \mu, \dots) \stackrel{\text{def}}{=} \text{tr}(\hat{T}_{T, V, \mu, \dots}^{\text{gr}} \hat{N}) = kT \partial_{\mu} \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, \dots) \quad (3.41)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>32</sup>Die Variable  $\bar{N}$  ist nicht diskret, da sie nur dem (von  $T, V$  und  $\mu, \dots$  abhängigen) quantenmechanischen **Erwartungswert** der Teilchenzahl entspricht (siehe (3.41)).

<sup>33</sup>Im Sinne von Fußnote 24.

den Erwartungswert für die Teilchenzahl bezeichnet.<sup>34</sup> Für den ‘Druck’  $P$  ergibt sich

$$\begin{aligned} P &\stackrel{(3.35)}{=} -(\partial_V F)_{T, \bar{N}} \\ &\stackrel{(3.39)}{=} -\bar{N} (\partial_V \mu)_{T, \bar{N}} + kT (\partial_V)_{T, \mu} \ln Z^{\text{gr}} + kT (\partial_V \mu)_{T, \bar{N}} \underbrace{(\partial_\mu)_{T, V} \ln Z^{\text{gr}}}_{\stackrel{(3.41)}{=} \frac{\bar{N}}{kT}} \end{aligned}$$

und somit

$$P(T, V, \mu, \dots) = kT \partial_V \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, \dots). \quad (3.42)$$

Daraus ergibt sich schließlich für homogene Systeme<sup>35</sup>

$$P(T, V, \mu) V = kT \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu) \quad \text{im thermodynamischen Limes.} \quad (3.43)$$

Die genaue Bedeutung von (3.43) ist:

$$\lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} P(T, \lambda V, \mu) V = kT \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} \ln Z^{\text{gr}}(T, \lambda V, \mu).$$

Der Formalismus läßt sich leicht verallgemeinern. Z.B. ergibt sich für Teilchen mehrerer Sorten  $1, \dots, f$

$$\begin{aligned} &F^{\text{gr}}(T, V, \mu_1, \dots, \mu_f) \\ &= \mu_1 \bar{N}_1(T, V, \mu_1, \dots, \mu_f) + \dots + \mu_f \bar{N}_f(T, V, \mu_1, \dots, \mu_f) - kT \ln \left( Z^{\text{gr}}(T, V, \mu_1, \dots, \mu_f) \right) \end{aligned}$$

mit

$$Z^{\text{gr}}(T, V, \mu_1, \dots, \mu_f) \stackrel{\text{def}}{=} \text{tr} \left( e^{\frac{\mu_1 \hat{N}_1 + \dots + \mu_f \hat{N}_f - \hat{H}(V)}{kT}} \right)$$

und

$$\bar{N}_j(T, V, \mu_1, \dots, \mu_f) = kT \partial_{\mu_j} \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu_1, \dots, \mu_f) \quad \text{für } j = 1, \dots, f.$$

Version vom 7. März 2009

<sup>34</sup>Daß (im thermodynamischen Limes) tatsächlich  $\text{tr} \left( \hat{T}_{T, V_1, \mu(T, V_1, \bar{N}_1, \dots)}^{\text{gr}} \hat{N} \right) = \bar{N}_1$  ist, erkennt man durch Differentiation von (3.38) nach  $\mu$  unter Beachtung von

$$\partial_\mu F(T, V, \bar{N}_1(T, V, \mu, \dots), \dots) \stackrel{(3.35)}{=} \mu \partial_\mu \bar{N}_1(T, V, \mu, \dots)$$

und (3.37).

<sup>35</sup>In den Variablen  $T, V, \mu$  ist  $\lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} \ln Z^{\text{gr}}(T, \lambda V, \mu)$  der thermodynamische Limes von  $\ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu)$  und für diesen Grenzfall gilt:

$$\ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu) = \partial_\lambda (\lambda \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu)) = (\partial_\lambda \ln Z^{\text{gr}}(T, \lambda V, \mu))|_{\lambda=1} = V (\partial_V)_{T, \mu} \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu).$$

### 3.3.2 Konsistenzbetrachtungen

Aus (3.35), (3.39) und (3.41) folgt

$$S^{\text{gr}}(T, V, \mu, \dots) = \partial_T (kT \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, \dots)) . \quad (3.44)$$

**Beweis:**

$$\begin{aligned} S &\stackrel{(3.35)}{=} -(\partial_T F)_{V, \bar{N}, \dots} \\ &\stackrel{(3.39)}{=} -\bar{N}(\partial_T \mu)_{V, \bar{N}, \dots} + \partial_T (kT \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, \dots))_{|\mu=\mu(T, V, \bar{N}, \dots)} \\ &\quad + (\partial_T \mu)_{V, \bar{N}, \dots} \underbrace{kT \partial_\mu \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, \dots)_{|\mu=\mu(T, V, \bar{N}, \dots)}}_{\stackrel{(3.41)}{=} \bar{N}} . \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Da sich  $\ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, \dots)$  nicht ändert, wenn man  $\hat{H}$  durch  $\hat{H} + \mu_0 \hat{N} + e_0 \hat{1}$  und gleichzeitig  $\mu$  durch  $\mu + \mu_0$  ersetzt, wobei  $\mu_0$  und  $e_0$  beliebige konstante Energiewerte sind, gilt dasselbe nach (3.44) für die Entropie.

Entsprechend Satz 3.2.1 gilt nun

**Satz 3.3.1** Falls die großkanonische Zustandssumme (3.40) für alle  $T > 0$  existiert,<sup>36</sup> sind die Definitionen (3.39), (3.39) erlaubt und damit gilt:

$$\begin{aligned} &\lim_{T \rightarrow 0} S^{\text{gr}}(T, V, \mu, \dots) \\ &= k \ln(\text{Entartungsgrad des niedrigsten Eigenwertes von } \hat{K} \stackrel{\text{def}}{=} \hat{H} - \mu \hat{N}) . \end{aligned}$$

**Beweis:**  $Z^{\text{gr}}$  kann nur konvergieren, wenn  $\hat{K}$  einen niedrigsten Eigenwert hat und dessen Entartung endlich ist. Wegen  $Z^{\text{gr}} = \text{tr}(e^{-\frac{\hat{K}}{kT}})$ ,  $Z = \text{tr}(e^{-\frac{\hat{H}}{kT}})$  folgt daher die Behauptung durch Anwendung von Satz 3.2.1 auf  $\hat{K}$  anstelle von  $\hat{H}$ .  $\blacksquare$

Analog zu Satz 3.2.2 gilt

**Satz 3.3.2** Die (jetzt nicht notwendig gleichartigen) nicht miteinander wechselwirkenden, zueinander offenen Systeme  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_{N'}$  befinden sich alle im Zustand ihrer großkanonischen Gesamtheit zu einheitlicher Temperatur  $T$  und einheitlichem chemischem Potential  $\mu$ , falls dasselbe für das aus  $\mathcal{S}_1, \dots, \mathcal{S}_{N'}$  (ohne zusätzliche Wechselwirkung) zusammengesetzte System gilt.

<sup>36</sup>I.a. darf dafür  $\mu$  nicht zu groß sein, wenn das System nicht nur aus Fermionen besteht.

Das mittlere Schwankungsquadrat für die Teilchenzahl ist nach (3.41):

$$\begin{aligned} (\Delta N)^2 &\stackrel{\text{def}}{=} \text{tr} \left( \hat{T}_{T,V,\mu,\dots}^{\text{gr}} \hat{N}^2 \right) - (\bar{N}(T, V, \mu, \dots))^2 \\ &= kT (\partial_\mu \bar{N})_{T,V,\dots} . \end{aligned} \quad (3.45)$$

Im thermodynamischen Limes gilt andererseits<sup>37</sup>

$$(\partial_\mu \bar{N})_{T,V,\dots} = \bar{N}^2 \frac{\kappa_T}{V} \quad (3.46)$$

und somit konsistenterweise

$$\kappa_T \geq 0$$

sowie (für  $\kappa_T < \infty$ ):

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} \rightarrow 0 \quad \text{im thermodynamischen Limes.} \quad (3.47)$$

**Beweisskizze zu (3.46):** Im thermodynamischen Limes gilt

$$\begin{aligned} F(T, V, \bar{N}) &= \partial_\lambda F(T, \lambda V, \lambda \bar{N})|_{\lambda=1} \\ &= V(\partial_V F)_{T,\bar{N}} + \bar{N}(\partial_{\bar{N}} F)_{T,V} \end{aligned} \quad (3.47)$$

und folglich

$$(\partial_{\bar{N}} F)_{T,V} = (V \partial_V \partial_{\bar{N}} + \partial_{\bar{N}} + \bar{N} (\partial_{\bar{N}})^2) F(T, V, \bar{N}) .$$

Somit gilt

$$\begin{aligned} \bar{N}^2 (\partial_{\bar{N}})^2 F &= -\bar{N} V \partial_V \partial_{\bar{N}} F(T, V, \bar{N}) \\ &\stackrel{(3.47)}{=} (-V \partial_V + V \partial_V V \partial_V) F(T, V, \bar{N}) \\ &= V^2 (\partial_V)^2 F(T, V, \bar{N}) \\ &\stackrel{(3.35)}{=} -V^2 (\partial_V P)_{T,\bar{N}} . \end{aligned}$$

Da nach (3.35)

$$(\partial_{\bar{N}} \mu)_{T,V} = (\partial_{\bar{N}})^2 F(T, V, \bar{N})$$

gilt, folgt also

$$(\partial_\mu \bar{N})_{T,V} = \frac{1}{(\partial_{\bar{N}} \mu)_{T,V}} = -\frac{\bar{N}^2}{V^2 (\partial_V P)_{T,V}}$$

und daraus mit (1.36) die Behauptung. ■

Wie man aus (3.41)/(3.40) leicht erkennt, ist zu gegebenen  $T, V$  die Funktion  $f(\mu) = \bar{N}(T, V, \mu)$  für jedes **endliche** System tatsächlich über jedem **offenen**  $\mu$ -Intervall differenzierbar, über dem  $Z^{\text{gr}}(T, V, \mu)$  konvergiert. Mit (3.46) folgt daraus:

Version vom 7. März 2009

<sup>37</sup>Es sei an die Definition (1.36) erinnert:  $\kappa_T \stackrel{\text{def}}{=} \frac{-1}{V(\partial_V P)_T}$ .

<sup>38</sup>Gemeint ist hier:

$$V = \lambda V_0, \quad N = \lambda N_0, \quad \lambda \rightarrow +\infty \quad (V_0, N_0 \text{ fest}) .$$

Ein  $\kappa_T = \infty$  entsprechender Phasenübergang ist — zumindest bei Beschreibung durch die großkanonische Gesamtheit — nur für unendliche Systeme (d.h. im thermodynamischen Limes) möglich!

### 3.4 Zusammenfassung

Zunächst werden die quantenmechanischen Systeme stets auf ein endliches Raumgebiet vom Volumen  $V$  beschränkt, damit das Energiespektrum des HAMILTON-Operators  $\hat{H}$  diskret ist. In der Regel interessiert man sich nur für solche Systeme, für die der thermodynamische Limes existiert. Dieser Grenzübergang, der die makroskopische Gleichgewichtsthermodynamik homogener Systeme beschreibt, ist von der genauen Wahl der Randbedingungen unabhängig.

Zur mikroskopischen Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts verwendet man in der Regel entweder die mikrokanonische oder die kanonische oder die großkanonische Gesamtheit. Im thermodynamischen Limes liefern alle drei Gesamtheiten (für nichtrelativistische Systeme) die gleichen Ergebnisse, so daß man für die Berechnung thermodynamischer Größen homogener Systeme die jeweils zweckmäßigste Gesamtheit verwenden kann.

#### Die mikrokanonische Gesamtheit

Statistischer Operator:

$$\hat{T}_{U,V,\dots}^{\Delta} = \frac{\hat{\rho}_{U,V,\dots}^{\Delta}}{\text{tr}(\hat{\rho}_{U,V,\dots}^{\Delta})}; \quad \hat{\rho}_{U,V,\dots}^{\Delta} = \chi_{[U-\Delta,U]}(\hat{H}). \quad (3.13)$$

Zustandssumme:<sup>39</sup>

$$\Omega^{\Delta}(U, V) = \text{tr}(\hat{\rho}_{U,V,\dots}^{\Delta}). \quad (3.14)$$

Absolute Entropie:

$$S^{\text{mikr.}}(U, V) = k \ln \Omega^{\infty}(U, V).$$

Thermodynamischer Limes:

$$S(U, V) = \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} S^{\text{mikr.}}(\lambda U, \lambda V).$$

Version vom 7. März 2009

<sup>39</sup>Für 'normale' Systeme ( $T > 0$ ) kann man  $\Delta = +\infty$  verwenden:  $\Omega = \Omega^{\infty}$ .

## Die kanonische Gesamtheit

Statistischer Operator:

$$\hat{T}_{T,V,N}^{\text{kan}} = \frac{\hat{\rho}_{T,V,N}^{\text{kan}}}{\text{tr}(\hat{\rho}_{T,V,N}^{\text{kan}})}, \quad \hat{\rho}_{T,V,N}^{\text{kan}} = e^{-\frac{\hat{H}}{kT}}. \quad (3.27)$$

Zustandssumme:

$$Z(T, V, N) = \text{tr}(\hat{\rho}_{T,V,N}^{\text{kan}}). \quad (3.29)$$

Freie Energie:

$$F^{\text{kan}}(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N). \quad (3.28)$$

Thermodynamischer Limes:

$$F(T, V, N) = \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} F(T, \lambda V, \lambda N).$$

## Die großkanonische Gesamtheit

Statistischer Operator:<sup>40</sup>

$$\hat{T}_{T,V,\mu,\dots}^{\text{gr}} = \frac{\hat{\rho}_{T,V,\mu}^{\text{gr}}}{\text{tr}(\hat{\rho}_{T,V,\mu}^{\text{gr}})}, \quad \hat{\rho}_{T,V,\mu}^{\text{gr}} = e^{\frac{\mu\hat{N} - \hat{H}}{kT}}. \quad (3.37)$$

Zustandssumme:

$$Z^{\text{gr}}(T, V, \mu) = \text{tr}(\hat{\rho}_{T,V,\mu}^{\text{gr}}). \quad (3.40)$$

Freie Energie:

$$F^{\text{gr}}(T, V, \mu) = \mu N^{\text{gr}}(T, V, \mu) - kT \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu), \quad (3.39)$$

$$N^{\text{gr}}(T, V, \mu) = kT \partial_{\mu} \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu). \quad (3.41)$$

Thermodynamischer Limes:<sup>41</sup>

$$\begin{aligned} F(T, V, \mu) &= \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} F^{\text{gr}}(T, \lambda V, \mu), \\ N(T, V, \mu) &= \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} N^{\text{gr}}(T, \lambda V, \mu). \end{aligned}$$

<sup>40</sup>Der quantenmechanische Zustandsraum der großkanonischen Gesamtheit ist natürlich wesentlich größer als der der kanonischen und mikrokanonischen Gesamtheit.

<sup>41</sup>Um die freie Energie als Funktion ihrer natürlichen Variablen  $T, V$  und  $N$  zu erhalten, ist für jeweils feste  $T, V$  die Umkehrfunktion von  $N(T, V, \mu)$  bzgl.  $\mu$  zu bestimmen.

# Kapitel 4

## Anwendungen der Statistischen Mechanik

### 4.1 Ideale Fermi-Gase

#### 4.1.1 Allgemeine Grundbeziehungen

$\mathcal{S}$  bestehe aus gleichartigen **Fermionen** variabler Anzahl, die nicht miteinander wechselwirken.  $\{\Psi_\alpha\}_{\alpha \in \mathbb{Z}_+}$  sei ein MONS für den 1-Teilchen-Raum  $\mathcal{H}_S^{(1)}$  mit:

$$\hat{H}_S^{(1)} \Psi_\alpha = E_\alpha \Psi_\alpha ; \quad E_0 \leq E_1 \leq \dots ,$$

wobei:<sup>1</sup>  $\hat{H}_S^{(1)} \stackrel{\text{def}}{=} 1$ -Teilchen-Hamilton-Operator von  $\mathcal{S}$ .

Mit der Definition

$$\Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}^a \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 1 & \text{für } N = 0 , \\ \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi \in S_N} \text{sgn} \pi \Psi_{\alpha_{\pi 1}} \otimes \dots \otimes \Psi_{\alpha_{\pi N}} & \text{sonst.} \end{cases}$$

ist

$$\{\Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}^a : N, \alpha_1, \dots, \alpha_N \in \mathbb{Z}_+, \alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_N\}$$

ein MONS von  $\mathcal{H}_S$  mit

$$\hat{H}_S \Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}^a = \sum_{\nu=1}^N E_{\alpha_\nu} \Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}^a .$$

Nach (3.37) gilt also<sup>2</sup>

$$\hat{\rho}_{T, \mu, \mathcal{S}}^{\text{gr}} = \sum_{\substack{N, \alpha_1, \dots, \alpha_N \in \mathbb{Z}_+ \\ \alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_N}} e^{\frac{\mu N - \sum_{\nu=1}^N E_{\alpha_\nu}}{kT}} \hat{P}_{\Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}^a} \quad (4.1)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>2</sup>Wir verwenden die übliche Konvention  $\sum_{\nu=1}^0 E_{\alpha_\nu} = 0$ .

und nach (3.40):<sup>3</sup>

$$Z_S^{\text{gr}}(T, \mu) = \prod_{\alpha \in \mathbb{Z}_+} \left( 1 + e^{\frac{\mu - E_\alpha}{kT}} \right). \quad (4.2)$$

Einsetzen von (4.2) in (3.41) liefert

$$\bar{N}(T, \mu) = \sum_{\alpha \in \mathbb{Z}_+} \bar{N}_\alpha(T, \mu), \quad (4.3)$$

wobei

$$1 > \bar{N}_\alpha(T, \mu) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e^{\frac{\mu - E_\alpha}{kT}}}{1 + e^{\frac{\mu - E_\alpha}{kT}}} = \begin{cases} \text{Erwartungswert für Zahl der} \\ \text{Teilchen im Zustand } \Psi_\alpha. \end{cases}$$

**Beweis für**  $\bar{N}_\alpha(T, \mu) = \text{tr}(\hat{T}^{\text{gr}} \hat{N}_\alpha)$ : Die Observable  $\hat{N}_\alpha$  für die Zahl der Teilchen im Zustand  $\Psi_\alpha$  ist durch

$$\hat{N}_\alpha \Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 0 & \text{falls } \alpha \neq \alpha_\nu \text{ für } \nu = 1, \dots, N, \\ \Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} & \text{sonst} \end{cases}$$

charakterisiert. Damit folgt

$$\text{tr}(\hat{T}^{\text{gr}} \hat{N}_\alpha) \stackrel{(4.1), (3.40)}{=} -kT \partial_{E_\alpha} \ln Z^{\text{gr}}$$

und daraus mit (4.2) die für  $\bar{N}_\alpha$  gegebene Interpretation. ■

Außerdem ergibt sich durch Einsetzen von (4.2) in (3.43):

$$P(T, V, \mu) V = kT \sum_{\alpha \in \mathbb{Z}_+} \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - E_\alpha}{kT}} \right) \quad \text{im thermodynamischen Limes.} \quad (4.4)$$

### 4.1.2 Freies Elektronengas im thermodynamischen Limes

Die Fermionen seien nun nichtrelativistische Elektronen, deren Wechselwirkung nur darin bestehe, daß sie an den Wänden eines Würfels der Kantenlänge  $L$ , in dem sie sich befinden, reflektiert werden. In offensichtlicher Verallgemeinerung von 3.1.4 existiert dann ein MONS

$$\{\Psi_{\sigma, \mathbf{n}}\}_{n^1, n^2, n^3=1, 2, \dots}^{\sigma=\pm 1}$$

von  $\mathcal{H}_S^{(1)}$  mit:<sup>4</sup>

$$\hat{H}_S^{(1)} \Psi_{\sigma, \mathbf{n}} = \frac{|\mathbf{p}(\mathbf{n})|^2}{2m} \Psi_{\sigma, \mathbf{n}}; \quad \mathbf{p}(\mathbf{n}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\pi \hbar}{L} \mathbf{n}.$$

<sup>3</sup>Hier zeigt sich der Vorteil der **großkanonischen** Gesamtheit!

<sup>4</sup> $\sigma$  beschreibt den zusätzlichen Spin-Freiheitsgrad.

Mit (4.4) ergibt sich daher im thermodynamischen Limes ( $L \rightarrow +\infty$ ) wegen  $V = L^3$

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= \frac{2}{L^3} \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^3 \int_{p^1, p^2, p^3 > 0} \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - \frac{p^2}{2m}}{kT}} \right) d\mathbf{p} \\ &= \frac{2}{(2\pi \hbar)^3} \int_{\mathbb{R}^3} \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu}{kT}} e^{\frac{-p^2}{2mkT}} \right) d\mathbf{p} \\ &= \frac{8\pi}{(2\pi \hbar)^3} \int_0^\infty p^2 \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu}{kT}} e^{\frac{-p^2}{2mkT}} \right) dp \end{aligned}$$

und somit

$$\frac{P}{kT} = \frac{2}{\lambda(T)^3} f_{\frac{5}{2}} \left( e^{\frac{\mu}{kT}} \right), \quad (4.5)$$

wobei:<sup>5</sup>

$$\begin{aligned} f_{\frac{5}{2}}(z) &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \ln(1 + ze^{-x^2}) dx, \\ \lambda(T) &\stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mkT}} \quad \textit{thermische DE-BROGLIE-Wellenlänge}^6. \end{aligned}$$

Analog folgt aus (4.2) im thermodynamischen Limes

$$\frac{\bar{N}}{V} = \frac{8\pi}{(2\pi \hbar)^3} \int_0^\infty p^2 \frac{e^{\frac{\mu - \frac{p^2}{2m}}{kT}}}{1 + e^{\frac{\mu - \frac{p^2}{2m}}{kT}}} dp$$

und somit

$$\frac{\bar{N}(T, V, \mu)}{V} = \frac{2}{\lambda(T)^3} f_{\frac{3}{2}} \left( e^{\frac{\mu}{kT}} \right), \quad (4.6)$$

wobei

$$f_{\frac{3}{2}}(z) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{4z}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2 e^{-x^2}}{1 + ze^{-x^2}} dx.$$

$f_{\frac{3}{2}}(z)$  ist über  $(-1, +\infty)$  offensichtlich monoton, also umkehrbar:

$$\mu(T, V, \bar{N}) = kT \ln \left( f_{\frac{3}{2}}^{-1} \left( \frac{\lambda(T)^3 \bar{N}}{2V} \right) \right). \quad (4.7)$$

Durch (4.5) und (4.7) ist der thermodynamische Limes

$$F(T, V, \bar{N}) \stackrel{(3.39), (3.43)}{=} \mu(T, V, \bar{N}) \bar{N} - P(T, V, \bar{N}) V \quad (4.8)$$

der freien Energie als Funktion ihrer natürlichen Variablen — und damit die gesamte Thermodynamik des freien Elektronengases — im Prinzip vollständig bestimmt.

Version vom 7. März 2009

<sup>5</sup>Die Bezeichnungsweise ist im Hinblick auf (4.11) gewählt.

<sup>6</sup>Die DE-BROGLIE-Wellenlänge eines Teilchens der Masse  $m$  mit dem Impuls  $\mathbf{p} \neq 0$  ist bekanntlich  $\frac{2\pi \hbar}{|\mathbf{p}|} = \underbrace{\sqrt{\pi}}_{\approx 1,77} \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m E_{\text{kin}}}}$ .

### 4.1.3 Näherungsweise Auswertung

Wegen

$$\sqrt{\pi} \stackrel{\substack{\text{Kap. (3),} \\ \text{Fußn. 18}}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \quad (4.9)$$

gilt<sup>7</sup>

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-lx^2} dx = l^{-\frac{3}{2}} \quad (4.10)$$

und somit:

$$f_k(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1}}{l^k} z^l \quad \text{für } |z| < 1 \text{ und } k = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}. \quad (4.11)$$

**Beweis:** Es sei  $|z| < 1$ . Aus

$$\ln(1 + z e^{-x^2}) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1}}{l} (z e^{-x^2})^l$$

folgt dann

$$f_{\frac{5}{2}}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1}}{l} z^l \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-lx^2} dx$$

und daraus mit (4.10) Gleichung (4.11) für den Fall  $k = \frac{5}{2}$ . Aus

$$\frac{1}{1 + z e^{-x^2}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} (-z e^{-x^2})^{\nu}$$

folgt

$$f_{\frac{3}{2}}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} (-l)^{l+1} z^l \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-lx^2} dx$$

und daraus mit (4.10) schließlich (4.11) für den Fall  $k = \frac{3}{2}$ . ■

Aus (4.11) folgt

$$f_{\frac{3}{2}}(z) = z - \frac{z^2}{2^{\frac{3}{2}}} + \dots, \text{ falls } |z| \text{ hinreichend klein, }^8 \quad (4.12)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>7</sup>Denn:

$$\left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \right)^3 = \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\mathbf{x}^2} d\mathbf{x} = 4\pi \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx.$$

<sup>8</sup>Da  $f_{\frac{3}{2}}$  monoton wachsend ist, gilt nach (4.6) für festes  $\bar{N}$ :

$$\left( T \rightarrow \infty \right)_{(0)} \iff \left( e^{\frac{\mu(T, V, \bar{N})}{kT}} \rightarrow \frac{0}{(\infty)} \right).$$

und daraus mit (4.7) durch TAYLOR-Entwicklung<sup>9</sup>

$$e^{\frac{\mu(T,V,\bar{N})}{kT}} = \frac{\lambda(T)^3 \bar{N}}{2} \frac{\bar{N}}{V} + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{\lambda(T)^3 \bar{N}}{2} \frac{\bar{N}}{V} \right)^2 + \dots, \text{ falls } \lambda(T)^3 \frac{\bar{N}}{V} \text{ hinreichend klein.}^{10} \quad (4.13)$$

Gemäß (4.5) und (4.11) ergibt sich damit

$$\frac{PV}{\bar{N}kT} = 1 + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \left( \frac{\lambda(T)^3 \bar{N}}{2} \frac{\bar{N}}{V} \right) + \dots \quad \text{falls } \lambda(T)^3 \frac{\bar{N}}{V} \text{ hinreichend klein.} \quad (4.14)$$

Die niedrigste Näherung in (4.13), (4.14) entspricht der SACKUR-TETRODE-Gleichung für ‘Teilchen’ mit 2-fach entartetem (innerem) Grundzustand.<sup>11</sup>

Zur angenäherten Bestimmung von  $f_{\frac{3}{2}}(z)$  für **große**  $z$  ( $V, \bar{N}$  fest,  $T$  hinr. klein) benutzen wir das folgende

**Lemma 4.1.1** Sei  $g(x+iy)$  für  $x > 0$  analytisch und polynomial beschränkt. Dann gilt

$$\lim_{z \rightarrow +\infty} z^{1-\epsilon} \left| \int_0^\infty \frac{g(x)}{e^{x-\ln z} + 1} dx - \int_0^{\ln z} g(x) dx - 2 \sum_{\nu=0}^\infty \frac{g^{(2\nu+1)}(\ln z)}{(2\nu+1)!} \int_0^\infty \frac{\xi^{2\nu+1}}{e^\xi + 1} d\xi \right| = 0 \quad \text{für alle } \epsilon > 0.$$

**Beweisskizze:** Für  $z > 0$  gilt

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{g(x)}{1+e^{x-\ln z}} dx &= \int_{-\ln z}^\infty \frac{g(\ln z + \xi)}{1+e^\xi} d\xi \\ &= \int_0^{\ln z} \frac{g(\ln z - \xi)}{1+e^{-\xi}} d\xi + \int_0^\infty \frac{g(\ln z + \xi)}{1+e^\xi} d\xi \\ &= \int_0^{\ln z} g(\ln z - \xi) \left(1 - \frac{1}{1+e^\xi}\right) d\xi + \int_0^\infty \frac{g(\ln z + \xi)}{1+e^\xi} d\xi \\ &= \int_0^{\ln z} g(\ln z - \xi) d\xi + \int_0^{\ln \frac{z}{2}} \frac{g(\ln z + \xi) - g(\ln z - \xi)}{1+e^\xi} d\xi + o(z^{\epsilon-1}). \end{aligned}$$

Durch Taylor-Entwicklung<sup>12</sup> folgt hieraus die Behauptung. ■

Version vom 7. März 2009

<sup>9</sup>Allgemein ist die TAYLOR-Entwicklung der inversen Funktion gegeben durch

$$\begin{aligned} h^{-1}(y_0 + y) &= h^{-1}(y_0) + \frac{1}{h'(h^{-1}(y_0))} \frac{y}{1!} - \frac{h''(h^{-1}(y_0))}{(h'(h^{-1}(y_0)))^3} \frac{y^2}{2!} \\ &\quad + \frac{3(h''(h^{-1}(y_0)))^2 - h'(h^{-1}(y_0))h'''(h^{-1}(y_0))}{(h'(h^{-1}(y_0)))^5} \frac{y^3}{3!} + \dots \end{aligned}$$

<sup>10</sup>Nach (4.6) muß dann ja auch  $z = e^{\frac{\mu(T,V,\bar{N})}{kT}}$  klein sein.

<sup>11</sup>Entsprechend Übungsaufgabe 22, b) und d).

<sup>12</sup>Da  $g(x+iy)$  nur für  $x > 0$  analytisch vorausgesetzt wurde, integrieren wir nur bis  $\ln \frac{z}{2}$  statt  $\ln z$ .

Mit<sup>13</sup>

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{\xi^{2\nu+1}}{1+e^\xi} d\xi &= \int_0^\infty \xi^{2\nu+1} e^{-\xi} \sum_{\mu=0}^\infty (-1)^\mu e^{-\mu\xi} d\xi \\ &= (1-2^{-2\nu-1}) (2\nu+1)! \zeta(2\nu+2), \end{aligned} \quad (4.15)$$

wobei

$$\zeta(x) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{j=1}^\infty j^{-x}$$

die RIEMANNSCHE  $\zeta$ -**Funktion** bezeichnet, für die insbesondere<sup>14</sup>

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945} \quad (4.16)$$

gilt, ergibt sich aus Lemma 4.1.1 für

$$f_{\frac{3}{2}}(z) \stackrel{(4.6)}{=} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2}{z^{-1}e^{x^2} + 1} dx \stackrel{y=x^2}{=} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{y}}{e^{y-\ln z} + 1} dy$$

folgende **asymptotische Entwicklung**<sup>15</sup> für  $z \rightarrow \infty$ :

$$f_{\frac{3}{2}}(z) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left( (\ln z)^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-\frac{1}{2}} + \dots \right). \quad (4.17)$$

Entsprechende Behandlung von

$$\begin{aligned} f_{\frac{5}{2}}(z) &\stackrel{y=x^2}{=} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{y} \ln(1+z e^{-y}) dy \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \ln(1+z e^{-y}) \left( \frac{d}{dy} y^{\frac{3}{2}} \right) dy \\ &\stackrel{\text{part. Int.}}{=} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{y^{\frac{3}{2}}}{e^{y-\ln z} + 1} dy \end{aligned} \quad (4.18)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>13</sup>Man beachte, daß

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \text{ gerade}}}^\infty j^{-x} = \sum_{j=1}^\infty (2j)^{-x} = 2^{-x} \sum_{j=1}^\infty j^{-x}$$

und somit

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \text{ ungerade}}}^\infty j^{-x} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \text{ gerade}}}^\infty j^{-x} = (1-2^{1-x}) \sum_{j=1}^\infty j^{-x}.$$

<sup>14</sup>Siehe z.B. (Jahnke et al., 1960). Vgl. auch Ableitung von (4.49) in Abschnitt 4.2.3.

<sup>15</sup>Bei **asymptotischer Entwicklung** muß die unendliche Reihe nicht konvergieren, aber die Teilsummen müssen die 'entwickelte' Funktion im entspr. Grenzübergang 'schnell' approximieren. Z.B. stellt die TAYLOR-Entwicklung einer unendlich oft differenzierbaren, aber nicht analytischen, Funktion eine asymptotische Entwicklung dieser Funktion für den Grenzfall dar, daß ihr Argument gegen die Stelle strebt, um die entwickelt wird.

liefert folgende **asymptotische Entwicklung** für  $z \rightarrow +\infty$ :

$$f_{\frac{5}{2}}(z) \approx \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left( (\ln z)^{\frac{5}{2}} + \frac{5}{8} \pi^2 (\ln z)^{\frac{1}{2}} + \dots \right). \quad (4.19)$$

Mit der Definition

$$\epsilon_F \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{\bar{N}}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\approx 7 \text{ eV für Kupfer}) \quad (4.20)$$

der sog. **FERMI-Energie** des Elektronengases folgt aus (4.6) und (4.17) durch einfaches Einsetzen

$$\mu \approx \epsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} - \dots \right)^{\frac{2}{3}}$$

und somit<sup>16</sup>

$$\mu \approx \epsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 \right) \quad \text{für } T \ll T_F, \quad (4.21)$$

wobei

$$T_F \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\epsilon_F}{k} \quad (\approx 10^4 \text{ K für Kupfer})$$

die sog. **FERMI-Temperatur** bezeichnet. Mit (4.2) folgt daraus

$$\bar{N}_\alpha \approx \frac{1}{e^{\frac{E_\alpha - \epsilon_F}{kT}} + 1} \quad \text{für } T \ll T_F \quad (4.22)$$

$$\xrightarrow{T \rightarrow 0} \begin{cases} 1 & \text{für } E_\alpha < \epsilon_F \\ 0 & \text{für } E_\alpha > \epsilon_F. \end{cases}$$

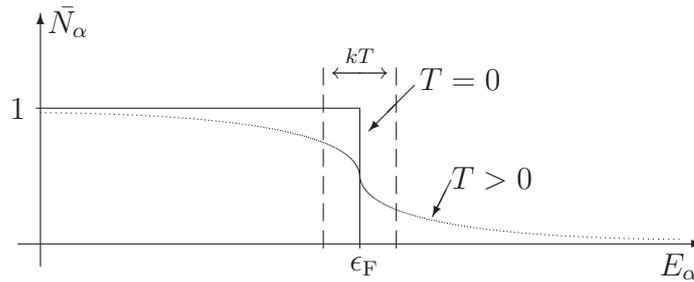
Am absoluten Nullpunkt sind also – im Einklang mit dem PAULI-Prinzip<sup>17</sup> – die niedrigsten Energiezustände bis zur FERMI-Grenzenergie  $\epsilon_F$  mit je einem Elektron besetzt. Für  $0 < T \ll T_F$  hat  $\bar{N}_\alpha$  etwa folgenden Verlauf:

Version vom 7. März 2009

<sup>16</sup>Wegen  $(1-x)^{\frac{2}{3}} \approx 1 - \frac{2}{3}x$ .

<sup>17</sup>Man beachte:

$$\frac{\bar{N}}{2} = \int_{\substack{|\mathbf{n}| < R \\ n_1, n_2, n_3 > 0}} d\mathbf{n} \iff R = R(\bar{N}) \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{3\bar{N}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \frac{1}{2m} \left( \frac{\pi \hbar^2 R(\bar{N})}{L} \right)^2 = \epsilon_F.$$



Gleichung (4.21) läßt sich z.B. dazu verwenden, die Elektronenemission aus Glühkathoden (**RICHARDSON-Effekt**) zu berechnen (siehe z.B. (Sommerfeld, 1965, §39. D.)).

Für die Zustandsgleichung ergibt sich

$$\begin{aligned}
 P & \stackrel{(4.5)}{=} 2 \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} f_{\frac{5}{2}} \left( e^{\frac{\mu}{kT}} \right) \\
 & \stackrel{(4.19)}{\approx} \underbrace{\frac{2}{15\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}}_{(4.20) \quad = \frac{2}{5} \frac{\bar{N}}{V} \epsilon_F^{-\frac{3}{2}}} \left( \mu^{\frac{5}{2}} + \frac{5}{8} (\pi kT)^2 + \dots \right)
 \end{aligned}$$

und damit nach (4.21):<sup>18</sup>

$$P \approx \frac{2}{5} \frac{\bar{N}}{V} \epsilon_F \left( 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 \right) \quad \text{für } T \ll T_F. \quad (4.23)$$

Selbst am absoluten Nullpunkt hat also das Elektronengas noch einen nicht verschwindenden Druck ( $\approx 3,8 \cdot 10^5$  atm für Kupfer).<sup>19</sup>

Für die innere Energie ergibt sich (vgl. (4.2))

$$U = \sum_{\alpha} E_{\alpha} \frac{e^{\frac{\mu - E_{\alpha}}{kT}}}{1 + e^{\frac{\mu - E_{\alpha}}{kT}}}$$

Version vom 7. März 2009

<sup>18</sup>Wegen  $(1-x)^{\frac{5}{2}} \approx 1 - \frac{5}{2}x$ .

<sup>19</sup>Man spricht in diesem Zusammenhang von *statistischer Abstoßung*.

und somit analog (4.5) im thermodynamischen Limes

$$\begin{aligned}
 \frac{U}{V} &= \frac{2kT}{\lambda^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^4 \frac{e^{\frac{\mu}{kT} - x^2}}{1 + e^{\frac{\mu}{kT} - x^2}} dx \\
 &\stackrel{y=x^2}{=} \frac{kT}{\lambda^3} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{y^{\frac{3}{2}}}{e^{y - \frac{\mu}{kT}} + 1} dy \\
 &\stackrel{(4.18)}{=} \frac{3kT}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(e^{\frac{\mu}{kT}}) \\
 &\stackrel{(4.5)}{=} \frac{3}{2} P;
 \end{aligned}$$

d.h.:

$$U = \frac{3}{2} PV. \quad (4.24)$$

Mit (4.23) folgt daraus im Einklang mit dem 3. Hauptsatz

$$C_V \approx Nk \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\epsilon_F} \quad \text{für } T \ll T_F. \quad (4.25)$$

## 4.2 Ideale Bose-Gase

### 4.2.1 Allgemeiner Formalismus

$\mathcal{S}$  bestehe aus gleichartigen **Bosonen** variabler Anzahl, die nicht miteinander wechselwirken.  $\{\Psi_\alpha\}_{\alpha \in \mathbb{Z}_+}$  sei ein MONS für den 1-Teilchen-Raum  $\mathcal{H}_S^{(1)}$  mit:

$$\hat{H}_S^{(1)} \Psi_\alpha = E_\alpha \Psi_\alpha; \quad E_0 \leq E_1 \leq \dots,$$

wobei:  $\hat{H}_S^{(1)} \stackrel{\text{def}}{=} 1\text{-Teilchen-Hamilton-Operator von } \mathcal{S}$ .

Nach (3.37) gilt also

$$\hat{\rho}_{T,\mu,\mathcal{S}}^{\text{gr}} = \sum_{\substack{N_0, N_1, \dots \in \mathbb{Z}_+ \\ N_\alpha=0 \text{ für hinr. große } \alpha}} e^{\frac{\sum_{\alpha=0}^\infty N_\alpha (\mu - E_\alpha)}{kT}} \hat{P}_{|N_0, N_1, \dots\rangle^s} \quad (4.26)$$

und nach (3.40):<sup>20</sup>

$$Z_S^{\text{gr}}(T, \mu) = \prod_{\alpha \in \mathbb{Z}_+} \left( \sum_{N_\alpha \in \mathbb{Z}_+} e^{N_\alpha \frac{\mu - E_\alpha}{kT}} \right). \quad (4.27)$$

(4.27) ist nur im Falle

$$e^{\frac{\mu - E_0}{kT}} < 1 \quad (4.28)$$

Version vom 7. März 2009

<sup>20</sup>Man beachte, daß (4.27) in die Gleichung (4.2) für **Fermionen** übergeht, wenn man für die  $N_\alpha$  nur die Werte 0, 1 zuläßt.

endlich, in dem dann

$$Z_S^{\text{gr}}(T, \mu) = \prod_{\alpha \in \mathbb{Z}_+} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\mu - E_\alpha}{kT}}} \quad (4.29)$$

gilt. Analog (4.2) resp. (4.4) folgt durch Einsetzen von (4.29) in (3.41) resp. (3.43):

$$\bar{N}(T, \mu) = \sum_{\alpha \in \mathbb{Z}_+} \bar{N}_\alpha(T, \mu), \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} \text{wobei: } \bar{N}_\alpha(T, \mu) &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{e^{-\frac{\mu - E_\alpha}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\mu - E_\alpha}{kT}}} \\ &= \begin{cases} \text{Erwartungswert für die Zahl der} \\ \text{Teilchen im Zustand } \Psi_\alpha, \end{cases} \end{aligned}$$

$$\frac{P(T, \mu)}{kT} = -\frac{1}{V} \sum_{\alpha \in \mathbb{Z}_+} \ln \left( 1 - e^{-\frac{\mu - E_\alpha}{kT}} \right) \quad \text{im thermodynamischen Limes.} \quad (4.31)$$

**Abschließende Bemerkung:** Nach (4.28) und (4.30) ist der Erwartungswert für die Zahl der Teilchen oberhalb des Grundniveaus durch  $\sum_{\alpha=1}^{\infty} \bar{N}_\alpha^{\text{max}}(T)$  beschränkt, wobei:

$$\begin{aligned} \bar{N}_\alpha^{\text{max}}(T) &\stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\mu \rightarrow E_0} \bar{N}_\alpha(T, \mu) \\ &= \begin{cases} \text{Supremum für die Zahl der Teilchen} \\ \text{im Zustand } \Psi_\alpha \text{ bei der Temperatur } T. \end{cases} \end{aligned}$$

Dagegen divergiert  $\bar{N}_0(T, \mu)$  für  $\mu \rightarrow E_0$ . Dieses Phänomen bezeichnet man –etwas mißverständlich– als **BOSE-EINSTEIN-Kondensation**.

## 4.2.2 Quantisierung des elektromagnetischen Feldes

Äquivalent zu den MAXWELLSchen Gleichungen

$$\text{div } \mathbf{B} = 0, \quad \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \partial_t \mathbf{B}$$

(im HEAVISIDESchen Maßsystem, siehe Anhang A.3.4 von (Lücke, edyn)) ist die Möglichkeit, das elektromagnetische Feld

$$(F^{\mu\nu}) = \begin{pmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ +E_x & 0 & -B_z & +B_y \\ +E_y & +B_z & 0 & -B_x \\ +E_z & -B_y & +B_x & 0 \end{pmatrix}$$

gemäß

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}, \quad \mathbf{E} = -\text{grad } \Phi - \frac{1}{c} \partial_t \mathbf{A} \quad (4.32)$$

durch Potentiale  $(A^\mu) = (\Phi, \mathbf{A})$  auszudrücken. Die Existenz solcher Potentiale ist garantiert, z.B. durch die sog. **POINCARÉ-Konstruktion**

$$A^\mu(x) = \int_0^1 s x_\nu F^{\nu\mu}(sx) ds, \quad (x_\nu) = (ct, -\mathbf{x}).$$

Im folgenden sei stets der freie Fall  $\rho = 0$ ,  $\mathbf{j} = 0$  vorausgesetzt. Dann führt die POINCARÉ-Konstruktion auf die **LORENTZ-Eichung**

$$\frac{1}{c} \partial_t \Phi + \text{div } \mathbf{A} = 0, \quad (4.33)$$

die bekanntlich die verbleibenden beiden MAXWELLSchen Gleichungen äquivalent zu den Wellengleichungen

$$\begin{aligned} \frac{1}{c^2} (\partial_t)^2 \Phi - \Delta \Phi &= 0, \\ \frac{1}{c^2} (\partial_t)^2 \mathbf{A} - \Delta \mathbf{A} &= 0 \end{aligned} \quad (4.34)$$

macht. Damit läßt sich zeigen, daß auch die sog. **Strahlungseichung**

$$\Phi = 0, \quad \text{div } \mathbf{A} = 0 \quad (4.35)$$

(für  $\rho = 0$ ,  $\mathbf{j} = 0$ ) stets existiert.

**Beweis:** Aus den Wellengleichungen (4.34) folgt

$$\partial_t \square \int_0^t \Phi(\mathbf{x}, t') dt' = \square \Phi(\mathbf{x}, t) = 0, \quad \square \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{c^2} (\partial_t)^2 - \Delta,$$

und somit

$$\square \int_0^t c \Phi(\mathbf{x}, t') dt' = h(\mathbf{x}) \quad \text{für geeignetes } h, \text{ unabhängig von } t.$$

Wählt man also eine Lösung  $g(\mathbf{x})$  der POISSON-Gleichung<sup>21</sup>

$$\Delta g = h$$

und definiert

$$f(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^t c \Phi(\mathbf{x}, t') dt' + g(\mathbf{x}),$$

dann führt die Eichtransformation

$$\left. \begin{array}{l} \Phi(\mathbf{x}, t) \\ \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) \end{array} \right\} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \Phi'(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \Phi(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{x}, t) \\ \mathbf{A}'(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) + \text{grad } f(\mathbf{x}, t) \end{array} \right.$$

<sup>21</sup>Eine solche Lösung existiert für beliebiges Verhalten von  $h(\mathbf{x})$  im Unendlichen (Lücke, 1995).

wegen

$$\Delta f(\mathbf{x}, t) = \left( -\square + \frac{1}{c^2} (\partial_t)^2 \right) \int_0^t c \Phi(\mathbf{x}, t') dt' + \Delta g(\mathbf{x}) = \frac{1}{c} \Phi(\mathbf{x}, t)$$

mit (4.33) auf

$$\Phi' = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{A}' = 0. \quad \blacksquare$$

Die allgemeinste **reelle** Lösung von (4.34) und (4.35) in einem Würfel der Kantenlänge  $L$  zu **periodischen Randbedingungen**<sup>22</sup>

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{x} + L\mathbf{n}, t) \quad \text{für ganze } n^1, n^2, n^3 \quad (4.36)$$

ist – bis auf eine additive Vektorkonstante – von der Form

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \mathbf{A}^{(+)} + (\mathbf{A}^{(+)*}), \quad \text{wobei:} \\ \mathbf{A}^{(+)}(\mathbf{x}, t) &\stackrel{\text{def}}{=} \hbar\sqrt{c} \sum_{\substack{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3 \\ \mathbf{n} \neq (0,0,0)}} \frac{1}{\sqrt{2}|\mathbf{p}_{\mathbf{n}}|L^3} \sum_{j=1}^2 a_{\mathbf{n},j} \mathbf{e}_j(\mathbf{p}_{\mathbf{n}}) e^{-\frac{i}{\hbar}(|\mathbf{p}_{\mathbf{n}}|ct - \mathbf{p}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \\ \mathbf{p}_{\mathbf{n}} &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\pi\hbar}{L} \mathbf{n}; \quad \left\{ \mathbf{e}_1(\mathbf{p}_{\mathbf{n}}), \mathbf{e}_2(\mathbf{p}_{\mathbf{n}}), \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{n}}}{|\mathbf{p}_{\mathbf{n}}|} \right\} \text{ rechtshändige Orthonormalbasis von } \mathbb{R}^3 \end{aligned} \quad (4.37)$$

**Anmerkung:** Die für die Thermodynamik unwesentlichen Faktoren  $\hbar\sqrt{c}$  und  $\frac{1}{\sqrt{2}|\mathbf{p}_{\mathbf{n}}|L^3}$  sind eingefügt, damit (4.39) gilt und im thermodynamischen Limes bei Verwendung von  $\mathbf{k}_{\mathbf{n}} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{p}_{\mathbf{n}}/\hbar$  die Reihe in das übliche Integral der Quantenelektrodynamik (siehe Kap. 4 von (Lücke, qft)) übergeht.

Mit

$$\int_{\text{Kasten}} e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_{\mathbf{n}_1} - \mathbf{p}_{\mathbf{n}_2}) \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x} = \begin{cases} L^3 & \text{für } \mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

und

$$|\mathbf{p}_{\mathbf{n}} \times \mathbf{A}_{\mathbf{n}}| = |\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| |\mathbf{A}_{\mathbf{n}}| \quad \text{falls } \mathbf{p}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{n}} = 0$$

ergibt sich für den elektromagnetischen Energieinhalt

$$H = \frac{1}{2} \int_{\text{Kasten}} (|\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)|^2 + |\mathbf{B}(\mathbf{x}, t)|^2) d\mathbf{x} \quad (4.38)$$

des Kastens durch Einsetzen von (4.32) und (4.37)

$$H = \sum_{\mathbf{n}, j} c |\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| a_{\mathbf{n},j}^* a_{\mathbf{n},j}. \quad (4.39)$$

<sup>22</sup>Periodische Randbedingungen sind natürlich unrealistisch. Für den thermodynamischen Limes kommt es jedoch auf die Wahl der Randbedingungen nicht an.

In der Theorie des **quantisierten** elektromagnetischen Feldes wird der 1-**Photon**-Zustandsraum  $\mathcal{H}^{(1)}$  aus den **komplexen** positiv-frequenten Anteilen  $\mathbf{A}^{(+)}(\mathbf{x}, t)$  der reellen Lösungen (4.37) mit der HILBERT-Raum-Norm

$$|\mathbf{A}^{(+)}| \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\sum_{\mathbf{n}, j} |a_{\mathbf{n}, j}|^2}$$

gebildet. Mit

$$\Phi_{\mathbf{n}, j}(\mathbf{x}, t) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{\hbar^2 c}{2 |\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| L^3}} \mathbf{e}_j(\mathbf{p}_{\mathbf{n}}) e^{-\frac{i}{\hbar}(|\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| ct - \mathbf{p}_{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})}$$

ist somit

$$\{\Phi_{\mathbf{n}, j}\}_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}}^{j=1,2} \quad \text{MONS von } \mathcal{H}^{(1)}.$$

Die Zeitentwicklung der  $\mathbf{A}^{(+)}(\mathbf{x}, t)$  läßt sich äquivalent durch die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$i\hbar \partial_t \mathbf{A}^{(+)}(\mathbf{x}, t) = \hat{H}^{(1)} \mathbf{A}^{(+)}(\mathbf{x}, t)$$

festlegen, wobei der 1-Photon-HAMILTON-Operator  $\hat{H}^{(1)}$  durch

$$\hat{H}^{(1)} \Phi_{\mathbf{n}, j} = c |\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| \Phi_{\mathbf{n}, j}$$

charakterisiert ist, dessen Erwartungswert im Zustand  $\mathbf{A}^{(+)}(\mathbf{x}, t)$  jeweils mit der Energie (4.39) der entsprechenden (reellen) elektromagnetischen Welle  $\mathbf{A}^{(+)}(\mathbf{x}, t) + (\mathbf{A}^{(+)}(\mathbf{x}, t))^*$  übereinstimmt.<sup>23</sup>

Man interpretiert  $\Phi_{\mathbf{n}, j}$  jeweils als 1-Photon-Zustand mit genauem Impuls  $\mathbf{p}_{\mathbf{n}}$ , genauer Energie  $c|\mathbf{p}_{\mathbf{n}}|$  und linearer Polarisation in  $\mathbf{e}_j(\mathbf{p}_{\mathbf{n}})$ -Richtung. Der volle Zustandsraum (beliebige Photonenzahl) wird wie in 4.2.1 gebildet:

Mit den Definitionen

$$\Phi_{\mathbf{n}_1, j_1; \dots; \mathbf{n}_N, j_N}^s \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 1 & \text{für } N = 0, \\ \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi \in S_N} \Phi_{\mathbf{n}_{\pi 1}, j_{\pi 1}} \otimes \dots \otimes \Phi_{\mathbf{n}_{\pi N}, j_{\pi N}} & \text{sonst,} \end{cases}$$

$$|\{N_{\mathbf{n}, j}\}\rangle^s \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\sqrt{\prod_{\mathbf{n}, j} (N_{\mathbf{n}, j})!}} \Phi_{\underbrace{\mathbf{n}_0, j_0; \dots; \mathbf{n}_0, j_0}_{N_{\mathbf{n}_0, j_0} \text{-mal}}; \dots; \underbrace{\mathbf{n}_1, j_1; \dots; \mathbf{n}_1, j_1}_{N_{\mathbf{n}_1, j_1} \text{-mal}}; \dots}$$

ist also

$$\left\{ |\{N_{\mathbf{n}, j}\}\rangle^s : \sum_{\substack{\mathbf{n}, j \\ \in \mathbb{Z}_+}} N_{\mathbf{n}, j} < \infty \right\} \text{ MONS von } \mathcal{H} \text{ mit:} \quad (4.40)$$

$$\hat{H} |\{N_{\mathbf{n}, j}\}\rangle^s = \sum_{\mathbf{n}, j} N_{\mathbf{n}, j} c |\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| |\{N_{\mathbf{n}, j}\}\rangle^s.$$

<sup>23</sup>**Warnung:** Der Erwartungswert für das elektromagnetische Feld der voll quantisierten Theorie ist für Zustände genauer Photonenzahl stets Null!

**Anmerkung:** Das **quantisierte** Vektorpotential  $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, t) = \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, t)^*$  ergibt sich, indem man in (4.37) anstelle der komplexen Zahlen  $a_{\mathbf{n},j}$  resp.  $a_{\mathbf{n},j}^*$  die durch

$$\hat{a}_{\mathbf{n}_0, j_0} |\{N_{\mathbf{n},j}\}\rangle^s \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{N_{\mathbf{n}_0, j_0}} |\{N_{\mathbf{n},j} - \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}_0} \delta_{j, j_0}\}\rangle^s$$

charakterisierten **Vernichtungsoperatoren**  $\hat{a}_{\mathbf{n},j}$  resp. die dazu adjungierten **Erzeugungoperatoren**  $\hat{a}_{\mathbf{n},j}^*$  einsetzt (2. **Quantisierung**). Die Observablen  $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{x}, t)$ ,  $\hat{\mathbf{B}}(\mathbf{x}, t)$  für das **quantisierte elektromagnetische Feld** im **Heisenberg-Bild** ergeben sich dann aus  $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, t)$  gemäß (4.32) und genügen damit allen MAXWELLSchen Gleichungen. Die Vertauschungsrelationen

$$[\hat{a}_{\mathbf{n},j}, \hat{a}_{\mathbf{n}',j'}^*]_- = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \delta_{j, j'}$$

entsprechen denjenigen eines (durch  $\mathbf{n}, j$  indizierten) Satzes ungekoppelter 1-dim. Oszillatoren, wofür der Gesamt-HAMILTON-Operator bekanntlich<sup>24</sup>

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{n},j} \hbar \omega_{\mathbf{n},j} \underbrace{\hat{a}_{\mathbf{n},j}^* \hat{a}_{\mathbf{n},j}}_{=\hat{N}_{\mathbf{n},j}} + \text{const.}$$

ist, im Einklang mit (4.39) für

$$\omega_{\mathbf{n},j} = c \left| \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{n}}}{\hbar} \right| = c |\mathbf{k}_{\mathbf{n}}|.$$

Im thermodynamischen Limes ergibt sich eine **relativistisch** konsistente Theorie.

### 4.2.3 Hohlraumstrahlung

Aus (4.40) folgt gemäß (4.26)

$$\hat{\rho}_{T,V,\mu}^{\text{gr}} = \sum_{\{N_{\mathbf{n},j}\}} e^{\frac{1}{kT} \sum_{\mathbf{n},j} N_{\mathbf{n},j} (\mu - c |\mathbf{p}_{\mathbf{n}}|)} \hat{P}_{\{N_{\mathbf{n},j}\}\rangle^s}, \quad (4.41)$$

gemäß (4.29)

$$\ln(Z^{\text{gr}}(T, V, \mu)) = -2 \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3 \setminus \{0\}} \ln \left( 1 - e^{\frac{\mu - c |\mathbf{p}_{\mathbf{n}}|}{kT}} \right), \quad (4.42)$$

und gemäß (4.30)

$$\overline{N_{\mathbf{n},j}} = \frac{1}{e^{\frac{c |\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| - \mu}{kT}} - 1}. \quad (4.43)$$

Wegen

$$\begin{aligned} U &\stackrel{(1.10)}{=} F + TS \\ &= \underbrace{\mu \bar{N} - kT \ln Z^{\text{gr}}}_{\stackrel{(3.39)}{=} F} + T \underbrace{\partial_T (kT \ln Z^{\text{gr}})}_{\stackrel{(3.44)}{=} S} \\ &= \mu \bar{N} + kT^2 \partial_T \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu) \end{aligned}$$

Version vom 7. März 2009

<sup>24</sup>Der HAMILTON-Operator  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{q}^2$  nimmt mit  $\hat{a} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hat{p} - im\omega\hat{q}}{\sqrt{2m\hbar\omega}}$  die Form  $\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}^* \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^*)$  an.

folgt aus (4.42)

$$\begin{aligned}
 U &= \mu \bar{N} + 2 \sum_{\mathbf{n}} \frac{c|\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| - \mu}{e^{\frac{c|\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| - \mu}{kT}} - 1} \\
 &\stackrel{(4.43), (4.30)}{=} 2 \sum_{\mathbf{n}} \frac{c|\mathbf{p}_{\mathbf{n}}|}{e^{\frac{c|\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| - \mu}{kT}} - 1}, \tag{4.44}
 \end{aligned}$$

im Einklang mit der Interpretation von (4.43).

Nach Anmerkung zu (3.43) gilt

$$P = kT \partial_V (\ln Z^{\text{gr}})_{T, \mu} \stackrel{(4.42)}{=} \sum_{\mathbf{n}} \frac{-2c}{e^{\frac{c|\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| - \mu}{kT}} - 1} \partial_V |\mathbf{p}_{\mathbf{n}}|.$$

Mit (4.44) und

$$\partial_V |\mathbf{p}_{\mathbf{n}}| \stackrel{(4.37)}{=} 2\pi\hbar |\mathbf{n}| \frac{d}{dV} V^{-1/3} = -\frac{1}{3V} |\mathbf{p}_{\mathbf{n}}|$$

folgt daraus die Zustandsgleichung

$$\boxed{PV = \frac{1}{3}U}. \tag{4.45}$$

Im thermodynamischen Limes ergibt sich aus (4.43)/(4.44) aufgrund der Dichte  $(\frac{L}{2\pi\hbar})^3$  der  $\mathbf{p}_{\mathbf{n}}$ -Vektoren (im Impulsraum):

$$\frac{U}{V} = \int_{\mathbb{R}^3} c|\mathbf{p}| n(\mathbf{p}) d\mathbf{p}, \tag{4.46}$$

$$\begin{aligned}
 \text{wobei: } n(\mathbf{p}) &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\frac{c|\mathbf{p}| - \mu}{kT}} - 1} \\
 &= \begin{cases} \text{Erwartungswert für die Photonen-} \\ \text{zahldichte im Phasenraum.} \end{cases}
 \end{aligned}$$

Erfahrungsgemäß ist der thermodynamische Zustand eines geschlossenen Photongases bereits durch  $T$  und  $V$  festgelegt. Daher<sup>25</sup> sollte sich  $\bar{N}$  so einstellen, daß die freie Energie minimal wird. Wegen  $(\partial_N F)_{T, V} \stackrel{(3.35)}{=} \mu$  ist das für  $\mu = 0$  der Fall.

Damit ergibt sich durch Auswertung von (4.46) in Polarkoordinaten:

PLANCKsche Strahlungsformel:<sup>26</sup>

$$\begin{aligned}
 u(\omega, T) &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \\
 &= \lim_{\Delta\omega \rightarrow +0} \frac{\text{Gesamtenergie im Kreisfrequenzintervall } (\omega, \omega + \Delta\omega)}{V \Delta\omega} \\
 &\quad \text{\textit{Energiedichte}} \text{ f\"ur die Kreisfrequenz } \omega \text{ zur Temperatur } T.
 \end{aligned}
 \tag{4.47}$$

**Begründung:** Der Energieanteil der Strahlung mit Kreisfrequenz  $\omega' \in (\omega, \omega + \Delta\omega)$  ist

$$\int_{|\mathbf{p}| \in \frac{\hbar}{c}(\omega, \omega + \Delta\omega)} c |\mathbf{p}| n(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \stackrel{(4.46)}{=} \frac{8\pi c}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\frac{\hbar\omega}{c}}^{\frac{\hbar}{c}(\omega + \Delta\omega)} \frac{p^3}{e^{\frac{cp}{kT}} - 1} dp.$$

Durch Substitution  $p \rightarrow \omega' \stackrel{\text{def}}{=} \frac{cp}{\hbar}$  folgt daraus die Behauptung. ■

Wegen  $e^x \approx 1 + x$  für  $x \ll 1$  folgt aus (4.47) die **Strahlungsformel von RAYLEIGH-JEANS**:

$$u(\omega, T) \approx \underbrace{\frac{kT}{\pi^2 c^3}}_{\text{von } \hbar \text{ unabhängig!}} \omega^2 \quad \text{für } \hbar\omega \ll kT$$

Im anderen Extremfall ergibt sich die **WIENSche Strahlungsformel**:

$$u(\omega, T) \approx \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad \text{für } kT \ll \hbar\omega.$$

Außerdem folgt aus (4.47) sog. **WIENSche Verschiebungsgesetz**:

Die Frequenz, für die die Verteilungsfunktion ihr Maximum annimmt, ist proportional zu  $T$ .<sup>27</sup>

Durch 1-fache resp. 3-fache Integration<sup>28</sup> der FOURIER-Reihe<sup>29</sup>

$$\frac{4}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\sin((2\nu+1)x)}{2\nu+1} = \begin{cases} +1 & \text{für } x \in (0, \pi) \\ -1 & \text{für } x \in (-\pi, 0) \end{cases}$$

Version vom 7. März 2009

<sup>26</sup>Die sog. **kosmologische Hintergrundstrahlung** entspricht einer Temperatur von ca. 3 K.

<sup>27</sup>Und zwar ist  $\omega_{\max} = \lambda_{\max} \frac{kT}{\hbar}$ , wobei  $\lambda_{\max}$  die Stelle bezeichnet, an der  $\frac{\lambda^3}{e^{\frac{\lambda^3}{\hbar\lambda^3}} - 1}$  über der rechten Halbachse maximal ist.

<sup>28</sup>Die Stammfunktionen sollen jeweils bei  $x = 0$  verschwinden.

<sup>29</sup>Siehe z.B. (Bronstein et al., 2001, S. 78, Nr. 5).

ergibt sich

$$\frac{4}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1 - \cos((2\nu + 1)x)}{(2\nu + 1)^2} = |x|$$

resp.

$$\frac{4}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\cos((2\nu + 1)x) - 1 + \frac{1}{2}(2\nu + 1)^2 x^2}{(2\nu + 1)^4} = \frac{|x|^3}{6}.$$

Auswertung an der Stelle  $x = \frac{\pi}{2}$  ergibt

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} (2\nu + 1)^{-2} = \frac{\pi^2}{8}, \quad \sum_{\nu=0}^{\infty} (2\nu + 1)^{-4} = \frac{\pi^4}{96} \quad (4.48)$$

und somit

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}, \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90} \quad (4.49)$$

(im Einklang mit (4.16)), sowie

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}. \quad (4.50)$$

**Beweis:** (4.49) folgt aus

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{\infty} j^{-x} &= \sum_{\substack{j=1 \\ \text{ungerade}}}^{\infty} j^{-x} + \sum_{\substack{j=1 \\ \text{gerade}}}^{\infty} j^{-x} \\ &\stackrel{\text{Fußn. (13)}}{=} \sum_{\substack{j=1 \\ \text{ungerade}}}^{\infty} j^{-x} + 2^{-x} \sum_{j=1}^{\infty} j^{-x} \end{aligned}$$

für  $x = 2$  resp.  $x = 4$ . Damit folgt (4.50) aus

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^3 \frac{1}{e^x - 1} dx &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-(\nu+1)x} dx \\ &= \underbrace{\sum_{\nu=0}^{\infty} (\nu+1)^{-4}}_{\substack{= \frac{\pi^4}{90} \\ (4.49)}} \underbrace{\int_0^{\infty} y^3 e^{-y} dy}_{=3!}. \quad \blacksquare \end{aligned}$$

Aus (4.47) und (4.50) ergibt sich für die gesamte räumliche Strahlungsdichte:

$$\boxed{\frac{U}{V} = \frac{\pi^2 (kT)^4}{15 (\hbar c)^3}}. \quad (4.51)$$

Der zum Raumwinkel  $d\Omega$  gehörige Anteil der (isotropen) Energiestromdichte ist  $c \frac{U}{V} \frac{d\Omega}{4\pi}$ , die gesamte Energiestromdichte  $I(T)$  der Strahlung einer schwarzen Oberfläche (Loch im Hohlraum) also

$$\begin{aligned} I(T) &= \frac{c}{4\pi} \frac{U}{V} \int_0^{2\pi} \left( \int_0^{\frac{\pi}{2}} \underbrace{\cos \vartheta \sin \vartheta}_{=\frac{1}{2} \frac{d}{d\vartheta} \sin^2 \vartheta} d\vartheta \right) d\varphi \\ &= \frac{c}{4} \frac{U}{V}. \end{aligned}$$

Mit (4.51) folgt daraus das sog.:

STEFAN-BOLTZMANN-*Gesetz*:

$$I(T) = \sigma T^4, \quad (4.52)$$

$$\text{wobei:}^{30} \sigma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} \approx 5,7 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}.$$

Also z. B.:

$$I(\underbrace{300 \text{ K}}_{\approx 27^\circ \text{C}}) \approx 450 \frac{W}{m^2}.$$

Der Druck des Photonengases ist nach (4.45), (4.51) und (4.52):

$$P(T) = \frac{4\sigma}{3c} T^4. \quad (4.53)$$

Also z. B.:<sup>31</sup>

$$P(300 \text{ K}) \approx 2 \cdot 10^{-6} \frac{N}{m^2} \approx 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}.$$

<sup>30</sup>Siehe z.B. (Ebert, 1967, Abschnitt 124.52).

<sup>31</sup>Der Ultrahochvakuumbereich liegt bei  $10^{-7} - 10^{-11}$  Torr ; 760 Torr  $\approx 10^5 \frac{N}{m^2}$ .

# Anhang A

## Übungsaufgaben

**Aufgabe 1 (Mischungstemperatur)** Zwei zunächst abgeschlossene Systeme  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  in Temperaturzuständen mit den Temperaturen  $T_1$  resp.  $T_2$  werden miteinander so in rein thermischen Kontakt gebracht, daß das Gesamtsystem in einen Temperatur-Zustand der Temperatur  $T$  übergeht. Die Wärmekapazitäten  $C_1$  resp.  $C_2$  von  $\mathcal{S}_1$  resp.  $\mathcal{S}_2$  seien als konstant (und positiv) angenommen.

a) Man zeige, daß dann aufgrund des 1. Hauptsatzes  $T = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$  und somit  $T_1 < T_2 \implies T_1 < T < T_2$  gilt.

b) Man diskutiere die Anwendung dieses Resultats auf die Mischung von Flüssigkeiten.

**Aufgabe 2 (Hysteresisverluste)** Ein Eisenkern werde thermisch isoliert so einem veränderlichen, räumlich homogenen, äußeren Magnetfeld ausgesetzt, daß er einen thermodynamischen Prozeß durchläuft, während dessen die Hysteresis-Schleife mit dem Flächeninhalt  $F$  genau  $N$ -mal durchlaufen werde.

a) Welcher Art von thermodynamischem Kontakt ist der Eisenkern ausgesetzt?

b) Man zeige, daß sich die Temperatur des Eisenkerns während des Prozesses um den Betrag  $NVF/C$  erhöht, wobei  $V$  sein Volumen und  $C$  seine – als konstant vorausgesetzte – Wärmekapazität bezeichnet.

**Aufgabe 3 (Wirkungsgrad von Maschinen-Aggregaten)** Zwei unabhängig voneinander arbeitende Maschinen  $\mathcal{M}$  resp.  $\mathcal{M}'$  mit den Wirkungsgraden  $\eta, \eta'$  seien als eine einzige Maschine mit dem Wirkungsgrad  $\hat{\eta}$  aufgefaßt.

a) Man zeige, daß dann

$$\frac{1}{\hat{\eta}} = \frac{W}{W + W'} \frac{1}{\eta} + \frac{W}{W' + W'} \frac{1}{\eta'}$$

gilt, wobei  $W$  resp.  $W'$  die Arbeit bezeichnet, die  $\mathcal{M}$  resp.  $\mathcal{M}'$  während einer Arbeitsperiode leistet.

- b) Man diskutiere die Fälle  $W = W'$  und  $W/W' \rightarrow \infty$ .
- c) Man zeige

$$Q_2 = Q_1 \implies \hat{\eta} = \frac{1}{2}(\eta + \eta'),$$

wobei  $Q_2$  resp.  $Q_2'$  die Energie (bzw. Wärmemenge) bezeichnet, die  $\mathcal{M}$  resp.  $\mathcal{M}'$  während einer Arbeitsperiode zugeführt wird.

**Aufgabe 4 (2. Hauptsatz)** Wie die physikalische Erfahrung zeigt, existiert im Prinzip zu jedem Wärmespeicher

1. ein *inverses Perpetuum Mobile 2. Art*, d.h. ein Apparat, der mechanische Arbeit **vollständig** in Wärme umwandeln und diesem Wärmespeicher zuführen kann, und
2. ein zweiter Wärmespeicher, der bei rein thermischem Kontakt mit ersterem (positive) Wärme abgibt.

Man erläutere diesen Sachverhalt und zeige damit:

- a) Die in der Vorlesung gewählte Formulierung des 2. Hauptsatzes ist äquivalent zur sog. *KELVINSchen Aussage*:

Es existiert keine thermodynamische Maschine mit dem Wirkungsgrad 1 (*Perpetuum Mobile 2. Art*).

- b) Bei der in der Vorlesung gewählten Formulierung des 2. Hauptsatzes kann man sich auf den Fall  $W = 0$  (*CLAUSIUSsche Aussage*) beschränken.

**Aufgabe 5 (Isotherme Zustandsänderung)** Gegeben sei ein einfaches thermodynamisches System der in Abschnitt 1.2.1 der Vorlesung betrachteten Art. In Abschnitt 1.2.3 der Vorlesung wird dafür gezeigt werden, daß mit der sog. *freien Energie*  $F(T, V)$  die Beziehung

$$P(T, V) = -\frac{\partial}{\partial V}F(T, V)$$

gilt.

- a) Man zeige, daß bei isothermen, quasistatischen Prozessen die Zunahme der freien Energie mit der am System geleisteten mechanischen Arbeit übereinstimmt:

$$\Delta F = \Delta A.$$

- b) Was folgt daraus für die übertragene Wärmemenge, wenn die innere Energie nur von der Temperatur  $T$  abhängt?

**Aufgabe 6 (CARNOT-Prozeß)** Ein thermodynamisches System der in Abschnitt 1.2.1 der Vorlesung betrachteten Art genüge der thermischen Zustandsgleichung

$$PV = f(T).$$

$f(T)$  und die innere Energie  $U(T, V) = U(T)$  seien streng monoton wachsende Funktionen der absoluten Temperatur  $T$ . Das System durchlaufe als Arbeitssubstanz einer CARNOT-Maschine im Sinne von Abschnitt 1.2.2 der Vorlesung einen CARNOT-Prozeß mit den Grenztemperaturen  $T_1, T_2$ .

- a) Man zeige, daß für den Wirkungsgrad dieser Maschine<sup>1</sup>

$$\eta = 1 - \frac{f(T_1)}{f(T_2)}$$

gilt.

- b) Man zeige, daß  $f(T)$  somit proportional zu  $T$  ist und diskutiere die Bedeutung dieses Resultats für den Zusammenhang der Temperaturskala eines Gasthermometers mit der KELVINSchen Temperaturskala.

**Aufgabe 7 (STIRLING-Motor)** Gegeben sei ein System  $\mathcal{S}$  der in Abschnitt 1.2.1 der Vorlesung betrachteten Art mit konstanter Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial}{\partial T} U(T, V) = \text{const.} > 0,$$

das der idealen Gasgleichung

$$\frac{PV}{T} = \text{const.}$$

genügt.

- a) Man zeige mithilfe von Satz 1.2.4 der Vorlesung, daß die innere Energie aufgrund der idealen Gasgleichung nur von der absoluten Temperatur abhängt (ideales Gas):  $U = U(T)$ .
- b) Man berechne den Wirkungsgrad  $\eta$  einer Maschine  $\mathcal{M}$ , die  $\mathcal{S}$  optimal so als Arbeitssubstanz benutzt, daß  $\mathcal{S}$  während jeder Arbeitsperiode einen Kreisprozeß durchläuft, der sich aus je zwei isothermen Prozessen zu den Temperaturen  $T_1 < T_2$  und zwei isochoren Prozessen zu den Volumina  $V_1 < V_2$  zusammensetzt (**STIRLING-Prozeß**).

---

Version vom 7. März 2009

<sup>1</sup>**Hinweis:** Man beachte Aufgabe 5b) und zeige mithilfe von Gleichung (1.14) der Vorlesung, daß  $\int_C \frac{dV}{V}$  nur von Anfangs- und Endtemperatur abhängt, wenn  $\mathcal{C}$  ein (zusammenhängendes) Teilstück einer Adiabaten ist.

- c) Man zeige, daß  $\eta$  kleiner ist, als der Wirkungsgrad einer CARNOT-Maschine, und begründe, wieso das möglich ist, obwohl sich der STIRLING-Prozeß mithilfe geeigneter Kontakte umkehren läßt.
- d) Wie hängt  $\eta$  qualitativ von  $C_V$  ab?
- e) Man vergleiche die Arbeit, die die unter b) beschriebene Maschine leisten kann, qualitativ mit der Arbeit, die eine Maschine leisten kann, bei der  $\mathcal{S}$  (wie in Abschnitt 1.2.2 der Vorlesung beschrieben) als Arbeitssubstanz einen CARNOT-Prozeß durchläuft, der innerhalb des Gebietes  $(T_1, T_2) \times (V_1, V_2)$  liegt.

**Aufgabe 8 (Materialgrößen)** Gegeben sei ein System  $\mathcal{S}$  der in Abschnitt 1.2.1 der Vorlesung betrachteten Art.

- a) Man zeige, daß für die Wärmekapazitäten

$$C_P \stackrel{\text{def}}{=} (\partial_T H)_P, \quad C_V \stackrel{\text{def}}{=} (\partial_T U)_V$$

die Beziehung

$$C_P - C_V = (P + (\partial_V U)_T) (\partial_T V)_P$$

gilt.

- b) Mithilfe von Satz 1.2.4 der Vorlesung zeige man, daß

$$C_P - C_V = T V P \alpha \beta$$

gilt, wobei

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} (\partial_T V)_P$$

den isobaren Ausdehnungskoeffizienten und

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{P} (\partial_T P)_V$$

den isochoren Spannungskoeffizienten bezeichnet.

- c) Unter der Voraussetzung, daß jede der drei Größen  $T, V, P$  eine hinreichend gutartige Funktion der übrigen ist, zeige man, daß die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} (\partial_P V)_T$$

(im Falle  $\beta \neq 0$ ) durch

$$\kappa_T = \frac{\alpha}{\beta P}$$

gegeben ist.<sup>2</sup>

<sup>2</sup>**Hinweis:** Man untersuche  $(\partial_T)_{V_0} V(P(V_0, T), T)$ .

- d) Mithilfe der Gleichung (1.35) der Vorlesung zeige man, daß (im Falle  $\alpha \neq 0 \neq \beta$ ) die adiabatische Kompressibilität

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} (\partial_P V)_S$$

durch

$$\kappa_S = \kappa_T \frac{C_V}{C_P} < \kappa_T$$

gegeben ist.

- e) Für (geschlossene) ideale Gase zeige man:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T}, \quad C_P - C_V = \text{const.}$$

**Aufgabe 9 (Konkavität der Entropie)** Gegeben sei ein System  $\mathcal{S}$  der in Abschnitt 1.2.1 der Vorlesung betrachteten Art, für das auch das Paar  $(U, P)$  ein vollständiger Satz thermodynamischer Parameter sei.

- a) Man gebe physikalische Plausibilitätserklärungen für die Ungleichungen

$$\kappa_U \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} (\partial_P V)_U > \kappa_S > 0$$

und

$$\frac{1}{\alpha_U} \stackrel{\text{def}}{=} V (\partial_V T)_U \geq 0.$$

- b) Man zeige (für normale Punkte im Zustandsraum):

$$(\partial_U)_V (\partial_U)_V S = \frac{-1}{T^2 C_V}, \quad (\partial_V)_U (\partial_V)_U S = -\frac{1}{\kappa_U} \frac{1}{VT} - \frac{1}{\alpha_U} \frac{P}{VT^2}.$$

- c) Man zeige, daß eine symmetrische, reelle  $2 \times 2$ -Matrix  $M$  die Bedingung

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \neq 0 \implies M_{11}x^2 + (M_{12} + M_{21})xy + M_{22}y^2 < 0$$

(für reelle  $x, y$  entsprechender physikalischer Dimension) genau dann erfüllt, wenn ihre Spur negativ und ihre Determinante positiv ist.

- d) Man zeige, daß (für normale Punkte im Zustandsraum) auch die Gleichungen

$$(\partial_V \frac{1}{T})_U = (\partial_V)_U (\partial_U)_V S = (\partial_U)_V (\partial_V)_U S = \left( \partial_U \frac{1}{T} \right)_V \left( \partial_{(\frac{1}{T})} \frac{P}{T} \right)_V$$

und

$$(\partial_V)_U (\partial_V)_U S = \left( \partial_V \frac{P}{T} \right)_T + \left( \partial_V \frac{1}{T} \right)_U \left( \partial_{(\frac{1}{T})} \frac{P}{T} \right)_V$$

gelten.

- e) Für endliche, positive  $\kappa_T, \kappa_U$  und nichtnegatives  $1/\alpha_U$  zeige man:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \neq 0 \implies \left( x(\partial_V)_U + y(\partial_U)_V \right)^2 S < 0$$

(für reelle  $x, y$  entsprechender physikalischer Dimension).

**Aufgabe 10 (LEGENDRE-Transformation)** Gegeben sei wieder ein System  $\mathcal{S}$  der in Abschnitt 1.2.1 der Vorlesung betrachteten Art. Man zeige unter den Voraussetzungen von Aufgabe 9e):

- a) Mit der MASSIEU-*Funktion*

$$\Psi \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{F}{T},$$

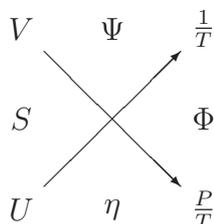
der PLANCK-*Funktion*

$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{G}{T}$$

und

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{U - G}{T}$$

gilt das folgende – im Sinne von Abschnitt 1.2.3 zu interpretierende – Diagramm:



Zu beiden Seiten des jeweiligen Potentials stehen seine natürlichen Variablen, die durch Pfeile mit dem  $\epsilon$ -fachen der zugehörigen partiellen Ableitung verbunden sind. Dabei ist

$$\epsilon = \begin{cases} +1, & \text{falls der Pfeil zur partiellen Ableitung hinzeigt} \\ -1, & \text{falls der Pfeil von der partiellen Ableitung wegzeigt.} \end{cases}$$

- b) Es gilt

$$d\Phi = -H d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{V}{T} dP$$

und deshalb ist auch das Paar  $(1/T, P)$  als Satz natürlicher Variabler von  $\Phi$  verwendbar.

- c) Auch  $\Phi$  als Funktion von  $1/T$  und  $P$  legt sowohl die thermische als auch die kalorische Zustandsgleichung fest.

**Aufgabe 11 (Entropie des idealen Gases)** Gegeben sei ein (abgeschlossenes) ideales Gas  $\mathcal{S}$  mit konstanter Wärmekapazität  $C_V$  und  $\lim_{T \rightarrow +0} U(T) = 0$ .

Man zeige, daß die Entropie von  $\mathcal{S}$  bis auf eine additive Konstante durch

$$S(U, V) = C_V \ln\left(\frac{U}{U_0}\right) + \frac{PV}{T} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right), \quad (U_0, V_0) \text{ beliebig,}$$

gegeben ist,<sup>3</sup> und überprüfe die Ergebnisse von Aufgabe 9 konkret an diesem Beispiel.

**Aufgabe 12 (Joule-Thomson Effekt)** Gegeben sei ein (hinreichend gutartiges) thermodynamisches System der in Abschnitt 1.2 der Vorlesung betrachteten Art.

a) Man beweise die Gleichungen<sup>4</sup>

$$(\partial_P H)_T = V - T(\partial_T V)_P$$

und<sup>5</sup>

$$(\partial_P T)_H = \frac{T(\partial_T V)_P - V}{C_P} \quad \text{Joule-Thomson-Koeffizient.}$$

b) Für den Spezialfall

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \rho T, \quad ab\rho > 0, ,$$

(Van-der-Waals-Gas) zeige man, daß der Joule-Thomson-Koeffizient genau dann positiv ist, wenn die Ungleichung

$$T < \frac{2a}{\rho b} \left(\frac{V - b}{V}\right)^2$$

gilt<sup>6</sup> und diskutiere den Grenzübergang zum idealen Gas.

Version vom 7. März 2009

<sup>3</sup>Hier gilt also

$$U(V, S) = \exp\left(\frac{S - \frac{PV}{T} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)}{C_V}\right) U_0, \quad \frac{PV}{T} = \text{const.},$$

im Einklang mit  $U(T) = C_V T$  und den Gleichungen (1.21)/(1.22) der Vorlesung.

<sup>4</sup>Man beachte die Gleichungen (1.30)/(1.31) sowie (1.39)/(1.40) der Vorlesung und verwende  $(\partial_T)_P(\partial_P)_T = (\partial_P)_T(\partial_T)_P$ .

<sup>5</sup>Man beachte, daß  $(\partial_T H)_P(\partial_H P)_T(\partial_P T)_H = -1$  gilt, wenn jede der Größen  $T, H, P$  eine hinreichend gutartige Funktion der beiden anderen ist.

<sup>6</sup>Man wende zunächst den Operator  $(\partial_T)_P$  auf die Van-der-Waals-Gleichung an.

**Aufgabe 13 (Joule-Thomson-Experiment)** Ein Gas (geschlossenes System der in Abschnitt 1.2 der Vorlesung betrachteten Art) werde mit dem konstanten Druck  $P_1$  langsam und **adiabatisch** durch eine poröse Wand gedrückt, und (während des gesamten Prozesses) auf deren Gegenseite unter dem konstanten Druck  $P_2 < P_1$  gehalten. Man zeige:

- Die Enthalpie des Gases ändert sich bei diesem Prozeß nicht, obwohl Gleichung (1.29) der Vorlesung hier nicht anwendbar ist.
- Man zeige, daß der Prozeß, den das Gas durchläuft, **irreversibel** im Sinne von Folgerung 1.2.7 der Vorlesung ist.<sup>7</sup>
- Man diskutiere die Temperaturänderung eines ohne Enthalpieänderung expandierenden VAN-DER-WAALS-Gases (Möglichkeit von Verflüssigungsanlagen) in Abhängigkeit seines JOULE-THOMSON-Koeffizienten und im Vergleich zu einem idealen Gas.
- Man zeige, daß für VAN-DER-WAALS-Gase stets

$$(\partial_P T)_S = \frac{T (\partial_T V)_P}{C_P} > 0$$

gilt und vergleiche die Temperaturänderung bei (reversibler) quasistatischer adiabatischer Druckerniedrigung mit derjenigen entsprechend c).

**Aufgabe 14 (Chemische Potentiale)** Gegeben sei ein Teil-System  $\mathcal{S}_\nu$  der in Abschnitt 1.3.4 der Vorlesung betrachteten Art.

- Man zeige, daß für sein GIBBSsches Potential

$$G_\nu = U_\nu - S_\nu T_\nu + P_\nu V_\nu$$

stets

$$(\partial_{M_\nu^j} G_\nu)_{P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, \underbrace{M_\nu^j, \dots, M_\nu^f}_{\text{weglassen}}} = \mu_\nu^j \quad \text{für } j = 1, \dots, f$$

im Sinne von Gleichung (1.44) der Vorlesung gilt.

- Man diskutiere, unter welchen Umständen  $G_\nu$  eine homogene Funktion der Massen  $M_\nu^1, \dots, M_\nu^f$  sein, d.h.

$$G_\nu(P_\nu, T_\nu, \lambda M_\nu^1, \dots, \lambda M_\nu^f) = \lambda G_\nu(P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, M_\nu^f) \quad \text{für } \lambda > 0$$

gelten sollte.

Version vom 7. März 2009

<sup>7</sup>Man untersuche dazu  $(\partial_P S)_H$  unter Beachtung der 2. Fußnote zu Aufgabe 12a) sowie der Gleichungen (1.30) und (1.31) der Vorlesung.

- c) Man zeige, daß im Falle entsprechender Homogenität die **DUHEM-GIBBS-Relation**

$$0 = S_\nu dT_\nu - V_\nu dP_\nu + \sum_{j=1}^f M_\nu^j d\mu_\nu^j$$

gilt.<sup>8</sup>

**Aufgabe 15 (Oberflächeneffekt bei Kondensation)** Für die innere Energie eines Wassertropfen der Temperatur  $T$  und Masse  $M$  sollte unter dem Außendruck  $P$  näherungsweise

$$U_{\text{Tropfen}}(P, T, M) = u_{\text{Wasser}}(P_i, T) M + U_{\text{Rand}}(P, T, M)$$

gelten, wobei:

$$\begin{aligned} u_{\text{Wasser}} &\stackrel{\text{def}}{=} \text{spezifische innere Energie von Wasser} \\ &\quad \text{ohne Oberflächeneffekte,} \\ P_i &\stackrel{\text{def}}{=} \text{Druck im Inneren des Tropfens,} \\ U_{\text{Rand}} &\stackrel{\text{def}}{=} \text{Energie der gespannten Oberfläche.} \end{aligned}$$

Dabei behandelt man die Tropfenoberfläche als unendlich dünn (keine Wärmekapazität) und das Tropfeninnere als homogen. Weiterhin seien Oberflächenspannung  $\gamma$  und Massendichte  $\rho$  näherungsweise als konstant und  $u_{\text{Wasser}}(P_i, T) \approx u_{\text{Wasser}}(P, T)$  (geringe Kompressibilität von Wasser) angenommen.

- a) Man zeige, daß dann das GIBBSsche Potential des Tropfens durch

$$G_{\text{Tropfen}}(P, T, M) = g_{\text{Wasser}}(P, T) M + 4\pi\gamma r^2(P, T, M)$$

gegeben ist, wobei  $g_{\text{Wasser}}$  das spezifische GIBBSsche Potential von Wasser (ohne Oberflächeneffekte) und  $r$  den Tropfenradius bezeichnet.

- b) Man zeige, daß im thermodynamischen Gleichgewicht mit Dampf des Druckes  $P$  und der Temperatur  $T$  entsprechend o.a. Näherung der Radius  $r(P, T)$  des (nun realistisch als offenes System betrachteten) Tropfens durch

$$\begin{aligned} g_{\text{Dampf}}(P, T) &\stackrel{\text{def}}{=} \text{spezifisches GIBBSches Potential des Dampfes} \\ &= g_{\text{Wasser}}(P, T) + \frac{2\gamma}{\rho r(P, T)} + g_0 \end{aligned}$$

gegeben ist, wenn man die Konstante  $g_0$  in Abhängigkeit von der Normierung von  $g_{\text{Dampf}}$  und  $g_{\text{Wasser}}$  richtig wählt.

---

Version vom 7. März 2009

<sup>8</sup>Man zeige zunächst  $G_\nu = \sum_{j=1}^f M_\nu^j \mu_\nu^j$  und untersuche  $dG_\nu$ .

- c) Man zeige, daß sich durch Differentiation dieser Gleichgewichtsbedingung nach dem Dampfdruck bei konstanter Temperatur<sup>9</sup> die Näherungsgleichung

$$(\partial_P r)_T = -\frac{RT}{mP} \frac{\rho r^2}{2\gamma}, \quad m \stackrel{\text{def}}{=} \text{Molekulargewicht des Wassers}$$

ergibt, wenn man für den Dampf die ideale Gasgleichung

$$P m v_{\text{Dampf}} = RT$$

als hinreichend genau und das spezifische Volumen  $v_{\text{Dampf}}$  des Dampfes als groß gegenüber demjenigen des Wassers ansieht.

- d) Man zeige, daß gemäß c) für den Gleichgewichtsdampfdruck  $P_r(T)$  eines Tropfens mit dem Radius  $r$  bei der Temperatur  $T$  die Beziehung

$$\frac{P_r(T)}{P_\infty(T)} = \exp\left(\frac{2m\gamma}{RT\rho} \frac{1}{r}\right)$$

(in entsprechender Näherung) gilt und diskutiere die Konsequenzen des Ergebnisses für Kondensationsvorgänge.

**Aufgabe 16 (Reziprozitätssätze)** Sei  $\mathcal{S}$  ein System der in Abschnitt 1.2.1 der Vorlesung betrachteten Art. Man zeige für quasistatische Prozesse die Gültigkeit folgender Aussagen:

- Wenn Wärmezufuhr bei konstantem Volumen zu Druckerhöhung führt, dann<sup>10</sup> führt adiabatische Ausdehnung zu Temperatursenkung.
- Wenn Wärmezufuhr bei konstantem Druck zu Volumenvergrößerung führt, dann<sup>11</sup> führt adiabatische Druckerhöhung zu Temperaturerhöhung.
- Wenn Temperaturerhöhung bei konstantem Druck zu Volumenverringerng führt (wie z.B. bei Eis), dann führt isotherme Druckerhöhung zu Wärmeaufnahme. Außerdem ist dann die Positivität der (endlich vorausgesetzten) isothermen Kompressibilität  $\kappa_T$  äquivalent zur Negativität des isochoren Spannungskoeffizienten  $\beta$ .
- Der isochore Spannungskoeffizient ist genau dann positiv, wenn das System bei isothermer Expansion Wärme aufnimmt.

---

Version vom 7. März 2009

<sup>9</sup>Man zeige zunächst, daß für Wasser und Dampf  $(\partial_P g)_T$  jeweils mit dem spezifischen Volumen  $v$  übereinstimmt.

<sup>10</sup>Man verwende  $(\partial_S)_V(\partial_V)_S = (\partial_V)_S(\partial_S)_V$  und erinnere sich an die partiellen Ableitungen erster Ordnung der inneren Energie nach ihren natürlichen Variablen.

<sup>11</sup>Man erinnere sich an das Differential der Enthalpie.

**Aufgabe 17 (Prinzip von LE CHATELIER)** Für das in Abschnitt 2.2.1 der Vorlesung betrachtete System, dessen Volumen nun allerdings nicht fixiert sei, begründe<sup>12</sup> und diskutiere man folgende Aussage:

Bei isothermer Expansion verlagert sich das Reaktionsgleichgewicht mehr auf die rechte resp. linke Seite von Gleichung (2.2) der Vorlesung, wenn  $\sum_{j=1}^f \nu_j > 0$  resp.  $\sum_{j=1}^f \nu_j < 0$  gilt.

**Aufgabe 18 (Bestimmung der chemischen Konstanten)** Betrachtet sei ein Gleichgewichtssystem  $\mathcal{S}$  der in Abschnitt 2.1.1 der Vorlesung betrachteten Art, das aus einer flüssigen Phase  $\mathcal{S}_1$  und einer dampfförmigen Phase  $\mathcal{S}_2$  bestehe.

- a) Unter der Voraussetzung, daß die Temperatur von  $\mathcal{S}_1$  bei konstantem Druck bis zum absoluten Nullpunkt abgesenkt werden kann, zeige man, daß das molare GIBBSSche Potential von  $\mathcal{S}_1$  durch

$$g^1(P, T) = h^1(P, T) - T \int_0^T \frac{c_P^1(P, T')}{T'} dT'$$

gegeben ist<sup>13</sup>, wenn  $h^1$  seine molare Enthalpie und  $c_P^1$  seine molare Wärmekapazität bei konstantem Druck bezeichnet.

- b) Man zeige, daß das molare GIBBSSche Potential von  $\mathcal{S}_2$ , als ideales Gas betrachtet, von der Form

$$g^2 = w^2 - T \left( c_P^2 \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + a^2 - c_P^2 \right), \quad P_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{RT_0}{v_0},$$

ist,<sup>14</sup> wobei  $a^2$  die sog. *chemische Konstante* von  $\mathcal{S}_2$  entsprechend Gleichung (2.9) der Vorlesung ist.

- c) Man leite für die molare Verdampfungswärme die Gleichung

$$\lambda(P, T) = c_P^2 T + w^2 - h^1(P, T)$$

ab.

- d) Man zeige, daß somit – aufgrund der Gleichgewichtsbedingung – für den Sättigungsdampfdruck  $P(T)$  die Gleichung

$$c_P^2 \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P(T)}{P_0} + a^2 = \frac{\lambda(P(T), T)}{T} + \int_0^T \frac{c_P^1(P, T')}{T'} dT'$$

Version vom 7. März 2009

<sup>12</sup>Man gehe wie in Abschnitt S1.2.2.b der Vorlesung vor und beachte die Unabhängigkeit der Massenwirkungskonstanten von  $V$ .

<sup>13</sup>Man bestimme zunächst die **absolute** Entropie aus  $c_P^1$  mithilfe des 3. Hauptsatzes.

<sup>14</sup>Man gehe von Gleichung (2.9) der Vorlesung aus und beachte das Ergebnis von Aufgabe 8d).

gilt und die chemische Konstante daher für hinreichend kleine Temperaturen, bei denen die Eigenschaften eines idealen Gases für  $\mathcal{S}_2$  noch hinreichend gültig sind, angenähert durch

$$a^2 \approx \frac{\lambda(P(T), T)}{T} + R \ln \frac{P(T)}{P_0} - c_P^2 \ln \frac{T}{T_0}$$

gegeben ist.

**Aufgabe 19 (Statistischer Operator für Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme)** Betrachtet sei eine einzige Sorte quantenmechanischer ‘Teilchen’ mit ‘Spin  $\frac{1}{2}$ ’. Wenn man sich nur für den Spin-Freiheitsgrad interessiert, kann man als Zustandsraum  $\mathcal{H}_S$  den Raum  $\mathbb{C}^2$  der komplexen 2er-Vektoren mit dem üblichen Skalarprodukt wählen. Die (Vektor-)Observable des Spins ist dann bekanntlich

$$\hat{\mathbf{s}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$$

wobei:  $\sigma^1 \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\sigma^2 \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\sigma^3 \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ ; **PAULI-Matrizen**.

Sei  $\hat{T}_{\text{Spin}}$  der statistische Operator, der im Sinne von Gleichung (3.9) der Vorlesung zu einem vorgegebenen Zeitpunkt den momentanen Spin-Zustand einer entspr. Gesamtheit beschreibt. Man zeige:

a) Es existiert genau ein  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$  mit

$$\hat{T}_{\text{Spin}} = \hat{T}_{\mathbf{x}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \left( \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sum_{j=1}^3 x^j \sigma^j \right).$$

b) Für den sog. **Polarisationsgrad**  $|\mathbf{x}|$  des  $\hat{T}_{\mathbf{x}}$  entsprechenden Zustandes gilt

$$|\mathbf{x}| \leq 1$$

und

$$|\mathbf{x}| = 1 \iff \hat{T}_{\mathbf{x}} \text{ entspricht einem reinen Zustand.}$$

c) Für beliebige  $\vartheta \in [0, 2\pi]$ ,  $\varphi \in [0, 2\pi)$  gilt

$$\hat{T}_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} \Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} = \Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}}, \quad \hat{T}_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} \Psi_{-\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} = 0$$

und

$$(\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi} \cdot \hat{\mathbf{s}}) \Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} = \pm \frac{\hbar}{2} \Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}},$$

mit

$$\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi} = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix}, \quad \Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\vartheta}{2} \\ e^{+i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix}.$$

d) Für beliebiges  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$  mit  $|\mathbf{x}| \leq 1$  gilt

$$\text{Tr} \left( \hat{T}_{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{s}} \right) = \frac{\hbar}{2} \mathbf{x}$$

und

$$\hat{T}_{\mathbf{x}} = \frac{|\mathbf{x}| + 1}{2} \hat{T}_{\frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|}} + \left( 1 - \frac{|\mathbf{x}| + 1}{2} \right) \hat{T}_{-\frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|}}.$$

e) Für beliebige  $\vartheta \in [0, 2\pi]$ ,  $\varphi \in [0, 2\pi)$  gilt

$$\Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} = e^{-i\frac{\varphi}{2}\sigma^3} e^{-i\frac{\vartheta}{2}\sigma^2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

**Aufgabe 20 (Lemma von PFEIL)** Gegeben sei ein beliebiger Satz endlich vieler<sup>15</sup> Fragen  $Q_1, \dots, Q_n$ . Man definiere eine Abbildung  $f : \{Q_1, \dots, Q_n\} \longrightarrow \mathcal{E} \stackrel{\text{def}}{=} \{0, 1\}^n$  durch

$$f(Q_\nu) \stackrel{\text{def}}{=} \{E = (E_1, \dots, E_n) \in \mathcal{E} : E_\nu = +1\}$$

und zeige:

- Zu jedem Satz von Wahrscheinlichkeiten  $W_\nu$  dafür, auf die Frage  $Q_\nu$  die Antwort ‘ja’ zu bekommen, existiert eine Gesamtheit  $\Psi$ , deren Individuen je eine ‘Eigenschaft’  $E \in \mathcal{E}$  so zugeordnet ist, daß die relative Anzahl der Individuen von  $\Psi$  mit  $E \in f(Q_\nu)$  jeweils  $W_\nu$  ist (für  $\nu = 1, \dots, n$ ).<sup>16</sup>
- Falls  $Q_2$  die Negation der Frage  $Q_1$  und also konsistenterweise  $W_2 = 1 - W_1$  ist, dann stimmt die relative Anzahl der Individuen mit  $E \in f(Q_1)$  für Gesamtheiten gem. a) mit der relativen Anzahl der Individuen mit  $E \in \mathcal{E} \setminus f(Q_2)$  überein, obwohl  $\mathcal{E} \setminus f(Q_2) \neq f(Q_1)$ .

Man diskutiere die Bedeutung solcher Möglichkeiten für die Interpretation der Quantenmechanik.

**Aufgabe 21 (Thermodynamischer Limes für das BOLTZMANN-Gas)** Sei  $\epsilon$  ein beliebig vorgegebener positiver Energiewert. Man zeige mithilfe der STIRLINGschen Formel

$$\lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{k}{\lambda} \ln \left( \Omega^\Delta(\lambda U, \lambda L^3, \lambda N) \right) = S_B(U, L^3, N) \quad \forall \Delta > \epsilon$$

Version vom 7. März 2009

<sup>15</sup>Die Beschränkung auf endlich viele Fragen dient lediglich der technischen Vereinfachung.

<sup>16</sup>Man zeige zunächst, daß es konsistent ist, den Individuen mit der ‘Eigenschaft’  $E = (E_1, \dots, E_N)$  jeweils die relative Häufigkeit  $\prod_{\nu=1}^n \lambda_\nu(E_\nu)$  zuzuordnen, wobei:

$$\lambda_\nu(1) \stackrel{\text{def}}{=} W_\nu, \quad \lambda_\nu(0) \stackrel{\text{def}}{=} 1 - W_\nu.$$

für

$$\Omega^\Delta(U, L^3, N) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{N!} \sum_{\substack{0 < n_1^1, \dots, n_N^3 \text{ ganz} \\ U - \Delta \leq \frac{1}{2m} \sum_{\nu=1}^N \left(\frac{n_\nu \pi \hbar}{L}\right)^2 \leq U}} 1$$

wobei  $S_B(U, L^3, N)$  die absolute Entropie des BOLTZMANN-Gases gemäß Gleichung (3.24) der Vorlesung bezeichnet.

### Aufgabe 22 (SACKUR-TETRODE-Gleichung)

- a) Man zeige, daß sich bei Übertragung der Überlegungen von Abschnitt 3.1.4 der Vorlesung auf Atome mit  $\omega$ -fach entartetem (innerem) Grundzustand die allgemeine SACKUR-TETRODE-Gleichung

$$S_B(U, V, N) = Nk \left( \frac{5}{2} + \ln \left( \omega \frac{V}{N} \left( \frac{4}{3} \frac{\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \frac{U}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

ergibt und sich der Wert von  $\omega$  somit nur auf die chemische Konstante<sup>17</sup> auswirkt.

- b) Man bestimme für diese Entropie-Funktion gemäß Gleichung (1.41) der Vorlesung, bzw. Aufgabe 10, Temperatur  $T$  und Druck  $P$  als Funktion von  $U$  und  $V$  (zu gegebenem  $N$ ) sowie die zugehörige thermische Zustandsgleichung.
- c) Man bestimme die Wärmekapazität<sup>18</sup>  $C_P$  und die mittlere Energie pro Teilchen als Funktion der Temperatur.
- d) Man zeige, daß das chemische Potential (bzgl. der Teilchenzahl) durch

$$\mu(T, V, N) = -kT \ln \left( \omega \frac{V}{N} \left( 2 \frac{\pi m}{(2\pi\hbar)^2} kT \right)^{\frac{3}{2}} \right)$$

gegeben ist.

**Aufgabe 23 (Negative absolute Temperaturwerte)**  $\mathcal{S}$  sei ein System  $N$  unterscheidbarer ‘Teilchen’, die nicht miteinander wechselwirken und nur die nicht entarteten Energiewerte  $\pm\epsilon$  annehmen können.

- a) Man zeige, daß die Zahl der Zustände von  $\mathcal{S}$  mit Gesamtenergie  $U$  durch

$$\Omega(U, N) = \frac{N!}{\left(\frac{1}{2}(N + \frac{U}{\epsilon})\right)! \left(\frac{1}{2}(N - \frac{U}{\epsilon})\right)!}$$

<sup>17</sup>Vgl. Aufgabe 18

<sup>18</sup>Beachte dazu Aufgabe 8.

gegeben ist.<sup>19</sup>

- b) Man zeige, daß sich für die PLANCKSche Entropie  $S(U, N) \stackrel{\text{def}}{=} k \ln \Omega(U, N)$  dementsprechend der thermodynamische Limes

$$\begin{aligned} & \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} S(\lambda U, \lambda N) \\ &= k \left( N \ln(2N) - \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\epsilon}\right) \ln \left(N + \frac{U}{\epsilon}\right) - \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\epsilon}\right) \ln \left(N - \frac{U}{\epsilon}\right) \right) \end{aligned}$$

ergibt.<sup>20</sup>

- c) Man berechne und diskutiere die durch  $\frac{1}{T} \stackrel{\text{def}}{=} (\partial_U)_N S$  definierte absolute Temperatur  $T$  als Funktion der inneren Energie  $U$  im thermodynamischen Limes. Insbesondere zeige man, daß  $T$  auch negative Werte annimmt.
- d) Man zeige, daß umgekehrt  $U$  als Funktion von  $T$  und  $N$  durch

$$U = N\epsilon \frac{1 - e^{\frac{2\epsilon}{kT}}}{1 + e^{\frac{2\epsilon}{kT}}}$$

gegeben ist.

- e) Man bestimme und diskutiere die entsprechende Wärmekapazität  $C \stackrel{\text{def}}{=} (\partial_T U)_N$ .
- f) Man diskutiere, inwieweit sich die Betrachtungen von Abschnitt 3.1.3 der Vorlesung auf das vorliegende System anwenden lassen.

### Aufgabe 24 (Energie-Unschärfe der kanonischen Gesamtheit)

- a) Unter der Voraussetzung, daß der thermodynamische Limes

$$\lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} U^{\text{kan}}(T, \lambda V, \lambda N, \dots)$$

existiert, zeige man,<sup>21</sup> daß die quantenmechanisch berechnete relative Energie-Unschärfe im thermodynamische Limes verschwindet:

$$\frac{\text{tr}(\hat{T}_{T, \lambda V, \lambda N, \dots}^{\text{kan}} \hat{H}^2) - \left(\text{tr}(\hat{T}_{T, \lambda V, \lambda N, \dots}^{\text{kan}} \hat{H})\right)^2}{\left(\text{tr}(\hat{T}_{T, \lambda V, \lambda N, \dots}^{\text{kan}} \hat{H})\right)^2} \xrightarrow{\lambda \rightarrow \infty} 0$$

Version vom 7. März 2009

<sup>19</sup> $U \in (-N\epsilon, +N\epsilon)$  sei hier ein ganzzahliges Vielfaches von  $\epsilon$  und  $N + \frac{U}{\epsilon}$  sei gerade. Man berechne erst die Zahl  $N_+$  der Teilchen mit Energie  $+\epsilon$  und überlege, wieviele  $N_+$ -Teilmengen eine  $N$ -Menge besitzt.

<sup>20</sup>Man beachte Gleichung (3.21) der Vorlesung.

<sup>21</sup>Man beachte die entspr.  $\lambda$ -Abhängigkeit von  $C_V^{\text{kan}}(T, \lambda V, \lambda N, \dots) \stackrel{\text{def}}{=} \partial_T U^{\text{kan}}(T, \lambda V, \lambda N, \dots)$  und Gleichung (3.33) der Vorlesung.

- b) Man diskutiere die Bedeutung dieses Ergebnisses im Hinblick auf makroskopische Äquivalenz von mikrokanonischer und kanonischer Gesamtheit.

**Aufgabe 25 (Makrosk. Äquiv. von mikrokan. und kanon. Gesamtheit)**

Man zeige für das in Aufgabe 23 behandelte System  $\mathcal{S}$ , daß auch die zur kanonischen Zustandssumme  $Z(T, N)$  gehörige innere Energie  $U = U^{\text{kan}}(T, N) \stackrel{\text{def}}{=} kT^2 \partial_T \ln Z(T, N)$  durch

$$U = N\epsilon \frac{1 - e^{\frac{2\epsilon}{kT}}}{1 + e^{\frac{2\epsilon}{kT}}}$$

gegeben ist.

**Aufgabe 26 (LANDAUSCHER DIAMAGNETISMUS)** Sei  $\mathcal{S}$  ein Gas der in Abschnitt 3.1.4 der Vorlesung betrachteten Art. Die Gaspartikel mögen nun aber die elektrische Ladung  $q$  besitzen und einem konstanten homogenen magnetischen Kraftflußfeld vom Betrage  $B$  ausgesetzt sein. Zustände, die sich nur durch Teilchen-Permutation unterscheiden, seien wieder im Sinne der Boltzmann-Abzählung identifiziert. Die Temperatur sei nicht zu tief, so daß Zustände mit mehrfach besetzten 1-Teilchen-Niveaus vernachlässigt werden können. Man kann zeigen,<sup>22</sup> daß (im GAUSSSchen Maß-System) die möglichen Energie-Eigenwerte i.w. durch

$$E_{n,j} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2m} \left( \frac{\pi \hbar n}{L} \right)^2 + \left( j + \frac{1}{2} \right) \frac{|q| \hbar}{mc} B; \quad n-1, j \in \mathbf{Z}_+$$

und ihre Entartungsgrade i.w. durch

$$\omega(n, j) = \omega \stackrel{\text{def}}{=} L^2 \frac{|q| B}{2\pi \hbar c}$$

gegeben sind.

- a) Man zeige, daß die magnetische Suszeptibilität durch

$$\begin{aligned} \chi(T, V, \mu) &= \left( (\partial_B)_{T, V, \mu} \left( -\frac{1}{V} \text{Tr} \left( \hat{T}_{T, V, \mu, B}^{\text{gr}} (\partial_B)_V \hat{H}_{V, B} \right) \right) \right) \Big|_{B=0} \\ &= \frac{kT}{V} \left( (\partial_B)_{T, V, \mu}^2 \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, B) \right) \Big|_{B=0} \end{aligned}$$

gegeben ist.<sup>23</sup>

<sup>22</sup>Siehe z.B. (Landau und Lifschitz, 1966a, Kap. XV §111).

<sup>23</sup>Man erinnere sich daran, wie der  $\mathbf{B}$ -abhängige Anteil des Wechselwirkungsoperators für 1-Teilchen-Systeme zu interpretieren ist.

b) Man zeige, daß für  $\mu < 0$  und großes  $L = V^{\frac{1}{3}} > 0$  in guter Näherung

$$\ln Z^{\text{gr}}(T, \lambda V, \mu, B) = \frac{\omega L}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - E_j(p)}{kT}} \right) dp,$$

gilt, wobei

$$E_j(p) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{p^2}{2m} + \left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{|q|\hbar}{mc} B.$$

c) Man zeige, daß für  $T \rightarrow \infty$ , bei fester mittlerer Teilchenzahl  $\bar{N}$ ,  $\mu \rightarrow -\infty$  gelten muß<sup>24</sup> und daher für hohe Temperaturen

$$\ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, B) \approx \frac{\omega L}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{j=0}^{\infty} e^{\frac{\mu - E_j(p)}{kT}} dp, \quad \bar{N} \approx \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, B)$$

gilt.

d) Man werte Integration und Summation in c) aus und zeige durch Betrachtung des Grenzfalles  $B \rightarrow 0$ , daß für hohe Temperaturen das **CURIEsche Gesetz**

$$\chi(T, V, \mu(T, V, \bar{N})) = \frac{C(V, \bar{N})}{kT}$$

gilt, wobei die sog. **CURIE-Konstante** in diesem Falle

$$C(V, \bar{N}) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{3} \frac{\bar{N}}{V} \left( \frac{q\hbar}{2mc} \right)^2$$

ist.<sup>25</sup>

<sup>24</sup>Man beachte Gleichung (3.41) der Vorlesung.

<sup>25</sup>Für ein Elektronengas wird die CURIE-‘Konstante’ positiv, wenn man den Elektronenspin  $s$  und das entsprechende magnetische Moment  $2 \frac{q}{2mc} s$  mit berücksichtigt (Paramagnetismus).



# Anhang B

## Lösungsvorschläge

**Zu Aufgabe 1:** Aus

$$(T - T_1) C_1 = \Delta Q_1 \stackrel{\text{1. Hauptsatz}}{=} -\Delta Q_2 = -(T - T_2) C_2$$

folgt

$$T = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} = T_1 + \frac{C_2 (T_2 - T_1)}{C_1 + C_2} = T_2 - \frac{C_1 (T_2 - T_1)}{C_1 + C_2}.$$

**Zu Aufgabe 2:** Der thermische Kontakt ist als rein ‘mechanisch’ anzusehen, da weder chemischer noch thermischer Kontakt besteht. Die ‘mechanische’ Leistung, die das magnetische Feld  $\mathbf{H}$  am Eisenkern verrichtet, ist durch  $\mathbf{H} \cdot \frac{d}{dt} (-V \mathcal{M})$  gegeben (siehe Abschn. 3.2.2 von (Lücke, edyn)), wobei  $\mathbf{H}$  das äußere Magnetfeld und  $\mathcal{M}$  die magnetische Dipoldichte des Eisenkerns bezeichnet. Mit

$$\mathcal{M} = \mathcal{M} \mathbf{e}, \quad \mathbf{H} = H \mathbf{e}$$

ergibt sich

$$W \stackrel{\text{def}}{=} -V \int_{t_1}^{t_2} \left( \mathbf{H} \cdot \frac{d}{dt} \mathcal{M} \right) dt = V F,$$

wenn  $F$  den Flächeninhalt der Hysteresisschleife ( $\mathcal{M}$ - $H$ -Diagramm) bezeichnet, die während des Zeitintervalls  $[t_1, t_2]$  einmal durchlaufen wird.  $NW$  ist die Arbeit, die gemäß 1. Hauptsatz während des gesamten Prozesses im Eisenkern vollständig in Wärme umgesetzt wird. Die Temperaturänderung des Eisenkerns ist demnach

$$\Delta T = W/C = NVF/C.$$

**Zu Aufgabe 3:** Die Formel für  $1/\hat{\eta}$  folgt direkt aus

$$\eta = \frac{W}{Q_2}, \quad \eta' = \frac{W'}{Q_2'}, \quad \hat{\eta} = \frac{W + W'}{Q_2 + Q_2'}.$$

Für  $W = W'$  addieren sich die Kehrwerte der Wirkungsgrade zum Kehrwert von  $\hat{\eta}/2$  – in Analogie zu Widerständen in Parallelschaltung ( $U \hat{=} W$ ,  $R \hat{=} \eta$ ,  $I \hat{=} Q_2$ ). Für  $W/W' \rightarrow \infty$  geht  $\hat{\eta}$  in  $\eta$  über ( $\mathcal{M}$  dominiert  $\mathcal{M}'$ ). Einsetzen von  $W = \eta Q_2$ ,  $W' = \eta' Q'_2$  in die Formel für  $\eta$  liefert  $\hat{\eta} = \frac{Q_2}{Q_2+Q'_2}\eta + \frac{Q'_2}{Q_2+Q'_2}\eta'$  und somit  $\hat{\eta} = (\eta + \eta')/2$  für  $Q_2 = Q'_2$  ( $2\hat{\eta}$  entspricht dann der Parallelschaltung der ‘Widerstände’  $\eta$  und  $\eta'$ ). Bei gleicher mittlerer Energiezufuhr für beide Maschinen stimmt also der Wirkungsgrad der Kombinationsmaschine mit dem Mittelwert der Einzelwirkungsgrade überein.

**Zu Aufgabe 4a):** Im Falle  $\eta = 1$  könnte man auf den unteren Wärmespeicher verzichten (bzw. denselben in die Maschine integrieren) und um einen Apparat erweitern, der  $W$  vollständig in Wärme umwandelt, die er einem ‘wärmeren’ Wärmespeicher  $\mathcal{S}_3$  zuführt. Auf diese Weise ergäbe sich eine Maschine  $\mathcal{M}'$ , die zwischen  $\mathcal{S}'_2 = \mathcal{S}_3$  und  $\mathcal{S}'_1 = \mathcal{S}_2$  arbeitet. Die Kelvin’sche Aussage folgt also aus dem 2. Hauptsatz (sogar bereits aus der CLAUSIUSSchen Aussage).

Wäre der 2. Hauptsatz ungültig, könnte man eine entsprechende Maschine zu einem Perpetuum Mobile 2. Art ergänzen, indem man zusätzlich zwischen beiden Speichern eine normale Maschine laufen läßt, die die vom Perpetuum Mobile 2. Art ‘hochgepumpte’ Wärmemenge vollständig verbraucht (und evtl. teilweise an den anderen Wärmespeicher ableitet). Die Kelvin’sche Aussage könnte also nicht richtig sein, wenn der 2. Hauptsatz falsch wäre.

**Zu Aufgabe 4b):** Indem man die Maschine ergänzt durch einen Apparat, der  $W$  vollständig in Wärme umwandelt, die er dem oberen Wärmespeicher  $\mathcal{S}_2$  zuführt, ergibt sich im Falle  $\eta < 1$  eine Maschine mit  $W = 0$ , die zwischen denselben Wärmespeichern arbeitet. Im Falle  $\eta = 1$  wäre der 2. Hauptsatz ohnehin verletzt, wie unter a) gezeigt.

**Zu Aufgabe 5:** Allgemein gilt

$$\begin{aligned}\Delta F &= \int \left( (\partial T F) dT + \underbrace{(\partial V F)}_{=-P} dV \right) \\ &= \int (\partial T F) dT + \Delta A.\end{aligned}$$

Für isotherme Prozesse ( $dT = 0$ ) folgt daraus direkt die Behauptung a). Im Falle  $U = U(T)$  ändert sich  $U$  bei isothermen Prozessen nicht, woraus

$$\Delta Q = -\Delta A = -\Delta F$$

folgt; d.h. die Zunahme an freier Energie stimmt – bei konstanter innerer Energie – mit der Wärmemenge überein, die isotherm an die Umgebung abgegeben wird.

**Zu Aufgabe 6:** Aus Gleichung (1.14) folgt für Adiabaten

$$\{(T(V), V) : V \in [V_1, V_2]\}$$

zunächst

$$\frac{dT}{dV} = \frac{P}{\frac{d}{dT}U}$$

und somit

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \int_{T(V_1)}^{T(V_2)} \frac{\frac{d}{dT}U(T)}{f(T)} dT.$$

Im Sinne der Skizze von 1.2.2 gilt also

$$\int_{c_1} \frac{dV}{V} = - \int_{c_1} \frac{dV}{V}$$

und deshalb

$$\int_{c_1} \frac{dV}{V} = - \int_{c_1} \frac{dV}{V}$$

Da gemäß Aufgabe 5

$$Q_2 = f(T_2) \int_{c_2} \frac{dV}{V}, \quad Q_1 = -f(T_1) \int_{c_1} \frac{dV}{V}$$

gilt, folgt daraus die Behauptung a). Mit Gleichung (1.7) der Vorlesung folgt daraus

$$\frac{f(T_1)}{f(T_2)} = \frac{T_1}{T_2}$$

und somit auch die Behauptung b).

**Zu Aufgabe 7a):** Aufgrund der idealen Gasgleichung gilt

$$\begin{aligned} T(\partial_T)_V P &= T(\partial_T)_V \left( \frac{\text{const.}}{V} T \right) \\ &= T \frac{\text{const.}}{V} \\ &= P. \end{aligned}$$

Mit Satz 1.2.4 folgt daraus  $(\partial_V)_T U = 0$ .

**Zu Aufgabe 7b):** Die Substanz nimmt während der isothermen Expansion die Wärmemenge  $Q_{2,1}$  aus dem wärmeren Speicher auf, die aufgrund der Konstanz von  $U$  gemäß 1. Hauptsatz mit der Arbeit übereinstimmt, die das System an seiner Umgebung verrichtet:

$$Q_{2,1} = \text{const.} T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}.$$

Außerdem nimmt es während der isochoren Erwärmung die Wärmemenge

$$Q_{2,2} = C_V (T_2 - T_1)$$

aus dem wärmeren Speicher auf. Es gilt also

$$Q_2 = \text{const. } T_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + C_V (T_2 - T_1).$$

Analog ergibt sich für die an den kälteren Wärmespeicher abgegebene Wärmemenge:

$$Q_1 = \text{const. } T_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + C_V (T_2 - T_1).$$

Der Wirkungsgrad der Stirling-Maschine ist also

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2 + \Delta}, \quad \Delta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_V (T_2 - T_1)}{\text{const.} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}}.$$

**Zu Aufgabe 7c):** Wegen  $\Delta > 0$  gilt

$$\eta < \eta(\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2) \stackrel{(1.8)}{=} \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

Tatsächlich ist die Maschine nicht reversibel da zur Umkehrung der isochoren Teilprozesse die Speicher vertauscht werden müßten.

**Zu Aufgabe 7d):** Der Wirkungsgrad fällt mit wachsender Wärmekapazität.

**Zu Aufgabe 7e):** Die Arbeit, die eine entsprechende CARNOT-Maschine während eines Umlaufs verrichten kann, ist kleiner, weil der entsprechende CARNOT-Prozeß in der  $P$ - $V$ -Ebene nur eine Teilfläche im Vergleich zu STIRLING-Maschine umläuft.

**Zu Aufgabe 8a):** Aus  $H \stackrel{\text{def}}{=} U + PV$  folgt gemäß verallgemeinerter Kettenregel

$$C_P = \underbrace{(\partial_T)_P U}_{=(\partial_T)_V U + (\partial_T)_P V} + P (\partial_T)_P V$$

und daraus die Behauptung.

**Zu Aufgabe 8b):** Nach Satz 1.2.4 der Vorlesung folgt weiter

$$C_P - C_V = (T (\partial_T)_V P) (\partial_T)_P V$$

und damit aufgrund der Definitionen von  $\alpha$  und  $\beta$  die Behauptung.

**Zu Aufgabe 8c):** Aus

$$V(P(V_0, T), T) = V_0 \quad \forall T > 0$$

folgt gemäß verallgemeinerter Kettenregel (siehe Gleichung 4.10 von (Lücke, ein))

$$0 = ((\partial_T)_{V_0} P) ((\partial_P)_T V)_{P=P(V_0, T)} + ((\partial_T)_P V)_{P=P(V_0, T)}$$

für beliebiges  $V_0$ . Mit den Definitionen der Materialkonstanten folgt daraus die Behauptung.

**Zu Aufgabe 8d):** Aus Gleichung (1.35) der Vorlesung folgt für  $\alpha \neq 0 \neq \beta$

$$(\partial_P)_S V = -V \frac{C_V}{C_P} \frac{\alpha}{\beta P},$$

da  $C_P$  gemäß b) und Gleichung (1.13) der Vorlesung stets positiv ist. Mit c) und der Definition von  $\kappa_S$  folgt daraus die Behauptung.

**Zu Aufgabe 8e):** Aus

$$\frac{PV}{T} = \text{const.}$$

folgt

$$\alpha = \beta = \frac{\text{const.}}{VP} = 1/T$$

und daraus mit b)

$$C_P - C_V = \frac{VP}{T} = \text{const.}$$

**Zu Aufgabe 9a):** Daß sich das Volumen bei adiabatischer Kompression verkleinert, also  $\kappa_S > 0$ , ist wohl physikalisch direkt plausibel. Dadurch erhöht sich aber nach dem 1. Hauptsatz die innere Energie. Um die innere Energie konstant zu halten, muß man also zusätzlich zu einer Druckerhöhung Wärme ableiten. Dadurch sollte sich das Volumen noch mehr verringern.

Wenn

$$(\partial_V T)_U = -(\partial_U T)_V (\partial_V U)_T = -(\partial_V U)_T / C_V$$

negativ wäre, würde sich die innere Energie  $U$  bei isothermer Expansion – also (im Falle  $P > 0$ ) dadurch, daß man es Arbeit verrichten läßt – erhöhen. Ein solches Verhalten wäre sehr merkwürdig, wenn auch prinzipiell wohl nicht ausschließbar.

**Zu Aufgabe 9b):** Z.B. aus Gleichung (1.23) der Vorlesung ergibt sich

$$(\partial_U S)_V = 1/T.$$

Mit

$$(\partial_U \frac{1}{T})_V \stackrel{\text{Kettenr.}}{=} (\partial_U T)_V \frac{-1}{T^2} = \frac{-1}{T^2 (\partial_T U)_V}$$

folgt daraus

$$(\partial_U)_V (\partial_U)_V S = \frac{-1}{T^2 C_V}.$$

Entsprechend folgt

$$(\partial_V)_U(\partial_V)_U S = -\frac{1}{\kappa_U} \frac{1}{VT} - \frac{1}{\alpha_U} \frac{P}{VT^2}$$

aus

$$(\partial_V S)_U = \frac{P}{T}$$

und

$$(\partial_V \frac{P}{T})_U \stackrel{\text{Produkt.}}{=} \frac{1}{T} \underbrace{(\partial_V P)_U}_{=1/(\partial_P V)_U} + P \underbrace{(\partial_V \frac{1}{T})_U}_{\stackrel{\text{Kettenr.}}{=} \frac{-1}{T^2} (\partial_V T)_U}$$

mit den Definitionen für  $\kappa_U$  und  $1/\alpha_U$ .

**Zu Aufgabe 9c):** Zu jeder symmetrischen, reellen  $2 \times 2$ -Matrix  $M$  existieren eine unitäre Matrix  $U$  und reelle Zahlen  $m_1, m_2$  (ihre Eigenwerte) mit

$$U^{-1} M U = \begin{pmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{pmatrix}.$$

Aus

$$0 > \text{tr}(M) = \text{tr}(M U U^{-1}) = \text{tr}(U^{-1} M U) = m_1 + m_2$$

und

$$0 < \text{Det } M = \text{Det}(U^{-1} M U) = m_1 m_2$$

folgt

$$m_1 < 0 < m_2$$

und daraus

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} \neq 0 \implies (x', y') U^{-1} M U \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = m_1 x'^2 + m_2 y'^2 < 0.$$

Angewandt auf

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = U^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

ergibt sich daraus die Behauptung.

**Zu Aufgabe 9d):** In b) wurde bereits  $(\partial_U)_V S = \frac{1}{T}$  gezeigt, woraus

$$(\partial_V)_U(\partial_U)_V S = \left( \partial_V \frac{1}{T} \right)_U$$

unmittelbar folgt. Entsprechend folgt

$$(\partial_U)_V(\partial_V)_U S = \left( \partial_U \frac{P}{T} \right)_V$$

und mit

$$(\partial_U)_V \stackrel{\text{Kettenr.}}{=} \left( \partial_U \frac{1}{T} \right)_V \left( \partial_{\frac{1}{T}} \right)_V$$

daraus

$$(\partial_U)_V (\partial_V)_U S = \left( \partial_U \frac{1}{T} \right)_V \left( \partial_{\left(\frac{1}{T}\right)} \frac{P}{T} \right)_V .$$

Mit

$$(\partial_V)_U \stackrel{\text{verallg. Kettenr.}}{=} (\partial_V)_{\frac{1}{T}} + \left( \partial_V \frac{1}{T} \right)_U \left( \partial_{\frac{1}{T}} \right)_V$$

folgt außerdem

$$(\partial_V)_U (\partial_V)_U S = \left( \partial_V \frac{P}{T} \right)_U = \left( \partial_V \frac{P}{T} \right)_T + \left( \partial_V \frac{1}{T} \right)_U \left( \partial_{\left(\frac{1}{T}\right)} \frac{P}{T} \right)_V .$$

**Zu Aufgabe 9e):** Nach c) genügt der Nachweis, daß

$$M = \begin{pmatrix} (\partial_V)_U (\partial_V)_U S & (\partial_U)_V (\partial_V)_U S \\ (\partial_V)_U (\partial_U)_V S & (\partial_U)_V (\partial_U)_V S \end{pmatrix}$$

negative Spur und positive Determinante hat. Daß die Spur negativ ist, folgt direkt aus b). Mit

$$(\partial_U)_V (\partial_U)_V S = \left( \partial_U \frac{1}{T} \right)_V$$

folgt andererseits aus d):

$$\text{Det}(M) = \left( \partial_V \frac{P}{T} \right)_T \left( \partial_U \frac{1}{T} \right)_V = \left( \partial_V \frac{P}{T} \right)_T (\partial_U)_V (\partial_U)_V S .$$

Mit

$$\left( \partial_V \frac{P}{T} \right)_T = -\frac{1}{T \kappa_T}$$

und a) folgt daraus unter den gegebenen Voraussetzungen<sup>1</sup>  $\text{Det}(M) > 0$ .

**Zu Aufgabe 10a):** Bzgl.  $S$  ist die Interpretation des angegebenen Diagramms durch Gleichung (1.41) der Vorlesung gegeben, die die beiden bereits zur Lösung von Aufgabe 9 benutzten Aussagen

$$(\partial_U S)_V = \frac{1}{T}, \quad (\partial_V S)_U = \frac{P}{T} \quad (*)$$

zusammenfaßt.

<sup>1</sup>Im Phasenübergangsbereich für Dampf und Wasser ist allerdings  $1/\kappa_T = 0$ .

Gemäß Aufgabe 9e) ist ihre LEGENDRE-Transformation (siehe z.B. Satz 3.1.2 von (Lücke, mech)) sowohl hinsichtlich  $U$  oder  $V$  als auch hinsichtlich beider Variablen gleichzeitig möglich.

Die LEGENDRE-Transformation hinsichtlich  $U$  ist durch

$$-\Psi \stackrel{\text{def}}{=} U (\partial_U S)_V - S \stackrel{(*), (1.23)}{=} F/T$$

gegeben und für ihre natürlichen Variablen  $1/T, V$  gilt

$$\left( \partial_{\frac{1}{T}} \Psi \right)_V = -U, \quad (\partial_V \Psi)_{\frac{1}{T}} = (\partial_V S)_U \stackrel{(*)}{=} \frac{P}{T},$$

was durch die Interpretation

$$d\Psi = -U d\frac{1}{T} + \frac{P}{T} dV$$

des angegebenen Diagramms hinsichtlich  $\Psi$  zusammengefaßt wird.

Entsprechend ist die LEGENDRE-Transformation hinsichtlich  $V$  durch

$$-\eta = V (\partial_V S)_U \stackrel{(*)}{=} V \frac{P}{T} - S \stackrel{(1.37), (1.23)}{=} \frac{G - U}{T}$$

gegeben und für ihre natürlichen Variablen  $U, P/T$  gilt

$$-\left( \partial_{\frac{P}{T}} \eta \right)_U = V, \quad -(\partial_U \eta)_V = -(\partial_U S)_V \stackrel{(*)}{=} -\frac{1}{T},$$

zusammengefaßt durch die Interpretation

$$d\eta = -V d\frac{P}{T} + \frac{1}{T} dU$$

des Diagramms bzgl.  $\eta$ .

Die von  $S$  LEGENDRE-Transformation hinsichtlich des Tupels  $(U, V)$  schließlich ist durch

$$-\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} U \\ V \end{pmatrix} \cdot \text{grad } S(U, V) - S \stackrel{(*)}{=} \frac{U}{T} + \frac{VP}{T} - S \stackrel{(1.37), (1.23)}{=} G/T$$

gegeben und für ihre natürlichen Variablen  $1/T, P/T$  gilt

$$\text{grad } \Phi \left( \frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right) = - \begin{pmatrix} U \\ V \end{pmatrix},$$

zusammengefaßt durch die Interpretation

$$d\Phi = -U d\frac{1}{T} - V d\frac{P}{T} \quad (**)$$

des Diagramms bzgl.  $\Phi$ .

**Zu Aufgabe 10b):** Wir betrachten einen (normalen) Zustandsbereich, in dem jeweils zwei der Größen  $T, V, P$  die dritte eindeutig bestimmen.

Nach (\*\*) und Gleichung (1.28) der Vorlesung gilt

$$d\Phi = -H d\frac{1}{T} + V \left( P d\frac{1}{T} - d\frac{P}{T} \right).$$

Mit

$$d\frac{P}{T} \underset{\text{Produkt.}}{=} \frac{1}{T} dP + P d\frac{1}{T}$$

folgt daraus

$$d\Phi = -H d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{V}{T} dP.$$

Das ist äquivalent zu

$$\left(\partial_{\frac{1}{T}}\Phi\right)_P = H, \quad (\partial_P\Phi)_{\frac{1}{T}} = \frac{V}{T}.$$

Mithilfe von  $(\partial_P\Phi)_{\frac{1}{T}}$  kann man also  $V$  aus  $1/T$  und  $P$  berechnen. Die thermische Zustandsgleichung ist dadurch festgelegt. Wenn man aber den Zusammenhang zwischen  $V$ ,  $1/T$  und  $P$  bestimmt hat, kann man (im Prinzip) auch

$$U \underset{(1.28)}{=} H - PV = \left(\partial_{\frac{1}{T}}\Phi\right)_P - PV$$

als Funktion von  $T$  und  $V$  – also die kalorische Zustandsgleichung – mithilfe (der entspr. Ableitung) von  $\Phi$  bestimmen.

**Zu Aufgabe 11:** Wenn  $U$  nur von  $T$  abhängt und  $(\partial_T U)_V = C_V$  konstant ist, dann muß auch  $U - C_V T$  konstant sein. Mit  $\lim_{T \rightarrow +0} U(T) = 0$  folgt daraus  $U = C_V T$  und somit gemäß Gleichung (1.41) der Vorlesung

$$dS = C_V \frac{dU}{U} + \frac{PV}{T} \frac{dV}{V}.$$

Da auch  $PV/T$  als konstant vorausgesetzt ist, folgt daraus

$$\begin{aligned} S - S_0 &= C_V \int_{U_0}^U \frac{dU'}{U'} + \frac{PV}{T} \int_{V_0}^V \frac{dV'}{V'} \\ &= C_V \ln(U/U_0) + \frac{PV}{T} \ln(V/V_0), \end{aligned}$$

wobei der Zustand  $(U_0, V_0)$  und die dazu gehörige Entropie

$$S_0 \stackrel{\text{def}}{=} S(U_0, V_0)$$

beliebig gewählt werden können. Daraus folgt unmittelbar die Behauptung für  $S$ .<sup>2</sup>

Damit gilt im Einklang mit Aufgabe 9:

$$\begin{aligned} \kappa_U & \stackrel{U=C_V T}{=} -\frac{1}{V} (\partial_P V)_T \stackrel{\text{Gasgl.}}{=} \frac{1}{P} > 0, \\ \frac{1}{\alpha_U} & = V (\partial_V T)_U = 0, \\ (\partial_U)_V^2 S & = \left(\partial_U \frac{C_V}{U}\right)_V = -\frac{C_V}{U^2}, \\ (\partial_V)_U^2 S & = \left(\partial_V \frac{P}{T}\right)_U = \frac{1}{T} (\partial_V P)_U = -\frac{1}{\kappa_U} \frac{V}{T} \\ (\partial_V)_U (\partial_U)_V S & = \left(\partial_V \frac{C_V}{U}\right)_U = 0, \\ (\partial_U)_V (\partial_V)_U S & = \left(\partial_U \frac{P}{T}\right)_V \stackrel{\text{Gasgl.}}{=} 0. \end{aligned}$$

Außerdem folgt

$$V (\partial_V P)_S = - \left(1 + \frac{\text{const.}}{C_V}\right) P$$

aus

$$P + V (\partial_V P)_S \stackrel{\text{Produkt.}}{=} (\partial_V P V)_S \stackrel{\text{Gasgl.}}{=} \text{const.} (\partial_V T)_S \stackrel{(1.14), U=C_V T}{=} -\text{const.} \frac{P}{C_V}$$

und damit

$$\kappa_S = \frac{-1}{V (\partial_V P)_S} = \frac{1}{P} \left(1 + \frac{\text{const.}}{C_V}\right) \in (0, \kappa_U).$$

**Zu Aufgabe 12a):** Zunächst gilt

$$\begin{aligned} (\partial_P H)_T & = \partial_P H(P, S(P, T)) \\ & \stackrel{\text{verallg. Kettenr.}}{=} (\partial_P H)_S + (\partial_S H)_P (\partial_P S)_T \\ & \stackrel{(1.30)/(1.31)}{=} V + T (\partial_P S)_T \\ & \stackrel{(1.39)}{=} V - T (\partial_P)_T (\partial_T)_P G \\ & = V - T (\partial_T)_P (\partial_P)_T G \\ & \stackrel{(1.40)}{=} V - T (\partial_T V)_P. \end{aligned}$$

Weiterhin gilt

$$(\partial_P T)_H \stackrel{\text{Fußn.}}{=} -\frac{(\partial_P H)_T}{(\partial_T H)_P} \stackrel{\text{s.o., Def. } C_P}{=} \frac{T(\partial_T V)_P - V}{C_P}.$$

**Zu Aufgabe 12b):** Anwendung von  $(\partial_T)_P$  auf die VAN-DER-WAALS-Gleichung liefert

$$\left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right) (\partial_T V)_P = \rho.$$

<sup>2</sup>Auf die Problematik von  $\lim_{T \rightarrow +0} S(U(T, V), V)$  im Hinblick auf den 3. Hauptsatz soll hier nicht eingegangen werden.

Nach a) gilt  $(\partial_P T)_H > 0$  also genau dann, wenn

$$T \rho > \left( P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right) V \quad (*)$$

gilt. Aufgrund der VAN-DER-WAALS-Gleichung

$$P = \frac{\rho T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

ist das gleichbedeutend mit

$$\rho T \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V - b} \right) > -\frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}$$

d.h. (im angenommenen Falle  $\rho b \neq 0$ ) mit

$$T < \frac{2a}{\rho b} \left( \frac{V - b}{V} \right)^2. \quad (**)$$

Für ideale Gase gilt (\*) stets mit '=' statt '>', d.h. der JOULE-THOMSON-Koeffizient ist stets Null. Der Grenzübergang  $a, b \rightarrow +0$  zum idealen Gas darf deshalb nur so durchgeführt werden, daß auch (\*\*) zu einer Gleichung wird.

**Zu Aufgabe 13a):** Der Anfangszustand (noch kein Gas durch die poröse Wand gedrückt) sei  $\mathcal{Z}_1$ , der Endzustand (das gesamte Gas durch die poröse Wand gedrückt)  $\mathcal{Z}_2$ . Nach dem 1. Hauptsatz gilt dann

$$U(\mathcal{Z}_2) - U(\mathcal{Z}_1) = P_1 V(\mathcal{Z}_1) - P_2 V(\mathcal{Z}_2).$$

Mit

$$H(\mathcal{Z}_j) \stackrel{(1.28)}{=} U(\mathcal{Z}_j) + P_j V(\mathcal{Z}_j)$$

folgt daraus

$$H(\mathcal{Z}_2) - H(\mathcal{Z}_1) = 0.$$

**Zu Aufgabe 13b):** Entsprechend Fußnote gilt

$$(\partial_P S)_H = \frac{-1}{(\partial_S H)_P (\partial_H P)_S} \stackrel{(1.30), (1.31)}{=} -\frac{V}{T} < 0.$$

Der Endzustand hat also größere Entropie, der Prozeß somit gemäß Folgerung 1.2.7 der Vorlesung nicht reversibel.

**Zu Aufgabe 13c):** Wenn ein VAN-DER-WAALS-Gas bei gegebenem (hohem) Druck schon hinreichend vorgekühlt ist, ist sein JOULE-THOMSON-Koeffizient gemäß

Aufgabe 12 positiv, d.h. es kühlt sich entspr. a) weiter ab, wenn man es durch eine Drossel austreten läßt. Das wird beim sog. **LINDE-Verfahren** (siehe z.B. H. Vogel, GERTHSEN *Physik*, S. 271) zur Gasverflüssigung ausgenutzt.

**Zu Aufgabe 13d):** Aus

$$V \stackrel{(1.31)}{=} (\partial_P H)_T + \underbrace{(\partial_T H)_P}_{\stackrel{(1.32)}{=} C_P} (\partial_P T)_S$$

folgt

$$(\partial_P T)_S = \frac{V - (\partial_P H)_T}{C_P}$$

und daraus nach Aufgabe 12a)

$$(\partial_P T)_S = \frac{T (\partial_T V)_P}{C_P}.$$

Daß die (für jedes Gas zu erwartende) Ungleichung

$$(\partial_T V)_P > 0$$

aus der VAN-DER-WAALS-Gleichung folgt, ist leicht zu sehen. ...

**Zu Aufgabe 14a):** Entsprechend den Erläuterungen zu Gleichung (1.44) der Vorlesung gilt

$$\begin{aligned} & (\partial_{M_\nu^j} U)_{P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, \underbrace{M_\nu^j}_{\text{weglassen}}, \dots, M_\nu^f} \\ &= (\partial_{M_\nu^j} U)_{S_\nu, V_\nu, M_\nu^1, \dots, \underbrace{M_\nu^j}_{\text{weglassen}}, \dots, M_\nu^f} \\ &+ (\partial_{S_\nu} U)_{V_\nu, M_\nu^1, \dots, M_\nu^f} (\partial_{M_\nu^j} S_\nu)_{P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, \underbrace{M_\nu^j}_{\text{weglassen}}, \dots, M_\nu^f} \\ &+ (\partial_{V_\nu} U)_{S_\nu, M_\nu^1, \dots, M_\nu^f} (\partial_{M_\nu^j} V_\nu)_{P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, \underbrace{M_\nu^j}_{\text{weglassen}}, \dots, M_\nu^f} \\ &= \mu_\nu^j \\ &+ T_\nu (\partial_{M_\nu^j} S_\nu)_{P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, \underbrace{M_\nu^j}_{\text{weglassen}}, \dots, M_\nu^f} \\ &- P_\nu (\partial_{M_\nu^j} V_\nu)_{P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, \underbrace{M_\nu^j}_{\text{weglassen}}, \dots, M_\nu^f}. \end{aligned}$$

Mit

$$G_\nu = U_\nu - S_\nu T_\nu + P_\nu V_\nu$$

folgt daraus die Behauptung.

**Zu Aufgabe 14b):** Zunächst einmal sollte das System aus einer einzigen Phase bestehen, damit  $P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, M_\nu^f$  das GIBBSsche Potential überhaupt eindeutig beschreiben. Außerdem sollten Geometrie (Elastizität, Elektromagnetismus) und Oberflächeneffekte (siehe Aufgabe 15) keine wesentliche Rolle spielen.

**Zu Aufgabe 14c):** Durch Differentiation der Gleichung aus b) nach  $\lambda$  ergibt sich

$$\sum_{j=1}^f M_\nu^j (\partial_{M_\nu^j} G_\nu)_{P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, \underbrace{M_\nu^j, \dots, M_\nu^f}_{\text{weglassen}}} = G_\nu(P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, M_\nu^f)$$

und daraus mit a)

$$G_\nu(P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, M_\nu^f) = \sum_{j=1}^f M_\nu^j \mu_\nu^j(P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, M_\nu^f).$$

Damit erhalten wir

$$\sum_{j=1}^f (M_\nu^j d\mu_\nu^j + \mu_\nu^j dM_\nu^j) = dG_\nu \stackrel{(1.38), (1.44)}{=} V_\nu dP_\nu - S_\nu dT_\nu + \sum_{j=1}^f \mu_\nu^j dM_\nu^j,$$

woraus die DUHEM-GIBBS-Relation folgt.<sup>3</sup>

**Zu Aufgabe 15a):** Da die Entropie der Oberfläche vernachlässigt werden und  $u_{\text{Wasser}}(P, T)$  mit  $u_{\text{Wasser}}(P, T)$  identifiziert werden soll, gilt

$$G_{\text{Tropfen}}(P, T, M) = g_{\text{Wasser}}(P, T) M + U_{\text{Rand}}(P, T, M). \quad (*)$$

Die Oberflächenspannung  $\gamma$  ist die Kraft pro Randlänge, die notwendig ist, um ein herausgeschnittenes Flächenstück gespannt zu halten. Die Arbeit die zu leisten ist, um den Inhalt eines solchen Flächenstücks um  $\Delta|\mathcal{F}|$  zu ändern ist daher

$$\Delta A = \gamma \Delta|\mathcal{F}|.$$

Die aus der Oberflächenspannung  $\gamma$  resultierende potentielle Energie der Oberfläche einer Kugel vom Radius  $r$  ist also – bei sinnvoller Normierung – durch  $\gamma 4\pi r^2$  gegeben.<sup>4</sup> Daraus folgt mit (\*) die abzuleitende Gleichung.

Version vom 7. März 2009

<sup>3</sup>**Warnung:** Aus

$$\sum_{j=1}^f M_\nu^j \mu_\nu^j(P_\nu, T_\nu, M_\nu^1, \dots, M_\nu^f) = \sum_{j=1}^f M_\nu^j \mu_\nu^j(P_\nu, T_\nu, \lambda M_\nu^1, \dots, \lambda M_\nu^f) \quad \forall \lambda > 0$$

kann man **nicht** schließen, daß die  $\mu_\nu^j$  von den  $M_\nu^1, \dots, M_\nu^f$  völlig unabhängig seien. Vielmehr hängen die chemischen Potentiale von  $S_\nu$  i.a. nichttrivial von den Quotienten  $M_\nu^1/M_\nu^2, \dots, M_\nu^{f-1}/M_\nu^f$  ab.

<sup>4</sup>Das entspricht auch dem zur Aufrechterhaltung der Oberflächenspannung notwendigen inneren Überdruck  $2\gamma/R$ .

**Zu Aufgabe 15b):** Nach Folgerung 1.3.3 nimmt  $M$  im thermodynamischen Gleichgewicht des geschlossenen Systems Wasserdampf + Tropfen<sup>5</sup> einen Wert an, für den

$$\begin{aligned} & G_{\text{Dampf}}(P, T, M_{\text{ges}} - M) + G_{\text{Tropfen}}(P, T, M) \\ & \stackrel{\text{a)}}{=} g_{\text{Dampf}}(P, T) (M_{\text{ges}} - M) + g_0 M + g_{\text{Wasser}}(P, T) M + 4\pi\gamma r^2(M) \end{aligned}$$

(zu geg.  $P, T$ ) minimal ist. Es muß also

$$-g_{\text{Dampf}} + g_0 + g_{\text{Wasser}}(P, T) + 4\pi\gamma \frac{dr^2}{dM} = 0 \quad (**)$$

gelten. Aus

$$M = \rho \frac{4}{3} \pi r^3$$

folgt andererseits

$$r = \left( \frac{3M}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$$

und somit

$$\frac{dr^2}{dM} = \frac{3}{4\pi\rho} \frac{2}{3} \left( \frac{3M}{4\pi\rho} \right)^{-1/3} = \frac{1}{2\pi\rho r}.$$

Mit (\*\*) folgt daraus die Behauptung.

**Zu Aufgabe 15c):** Wenn das GIBBSsche Potential  $G$  — wie bei Wasser und Dampf — homogen von der Masse  $M$  abhängt, also von der Form  $G(P, T, M) = g(P, T) M$  ist, dann gilt

$$(\partial_P g)_T = \frac{1}{M} (\partial_P G)_{T, M} = \frac{V}{M} = v.$$

Dementsprechend liefert Anwendung von  $(\partial_P)_T$  auf die in b) angegebene Gleichgewichtsbedingung

$$v_{\text{Dampf}} = v_{\text{Wasser}} - \frac{2\gamma}{\rho r^2} (\partial_P r)_T$$

und somit

$$(\partial_P r)_T = \frac{\rho r^2}{2\gamma} (v_{\text{Wasser}} - v_{\text{Dampf}}) \approx -\frac{\rho r^2}{2\gamma} v_{\text{Dampf}}.$$

Aus der idealen Gasgleichung folgt andererseits

$$v_{\text{Dampf}} \approx \frac{RT}{mP}$$

und damit die abzuleitende Näherungsgleichung für  $(\partial_P r)_T$ .

<sup>5</sup>Man sieht übrigens leicht, daß sich der gleiche Tropfenradius ergeben würde, wenn man mehr als einen Tropfen in das geschlossene System einbeziehen würde.

**Zu Aufgabe 15d):** Aus c) folgt zunächst

$$\frac{\partial_r P_r(T)}{P_r(T)} = -\frac{2m\gamma}{RT\rho} \frac{1}{r^2}$$

und daraus durch Integration über  $r$  von  $r_1$  bis  $r_2$

$$\ln \left( \frac{P_{r_2}(T)}{P_{r_1}(T)} \right) = \frac{2m\gamma}{RT\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Indem man  $r_2 = r$  setzt und  $r_1$  gegen  $+\infty$  gehen läßt, ergibt sich daraus durch Exponentiation die angegebene Gleichung. Man erkennt daraus folgendes (für festes  $T$ ):

- Der Sättigungsdampfdruck  $P_r(T)$  eines Tröpfchens vom Radius  $r$  ist höher als der Sättigungsdampfdruck  $P_\infty(T)$  von Wasser (ohne Oberflächeneffekt).
- Für zu große Tröpfchen ist der tatsächliche Dampfdruck größer als der Sättigungsdampfdruck der Tröpfchen; d.h. die Tröpfchen werden noch größer.
- Für zu kleine Tröpfchen ist der tatsächliche Dampfdruck kleiner als der Sättigungsdampfdruck der Tröpfchen; d.h. die Tröpfchen werden noch kleiner.
- Das Gleichgewicht von Tröpfchen und Dampf ist also labil.
- Wenn nur **übersättigter Dampf** vorliegt,<sup>6</sup> dann müssen zunächst hinreichend große Wassertropfen gebildet werden, um den Kondensationsvorgang einzuleiten. Der Gleichgewichtszustand übersättigten Dampfes ist also metastabil.

**Zu Aufgabe 16a):** Es ist

$$(\partial_U P)_V > 0 \implies (\partial_V T)_S < 0$$

zu zeigen, was gemäß

$$\begin{aligned} (\partial_V T)_S &= (\partial_V)_S (\partial_S U)_V \\ &= (\partial_S)_V (\partial_V U)_S \\ &= -(\partial_S P)_V \\ &= -(\partial_U P)_V (\partial_S U)_V \\ &= -(\partial_U P)_V T \end{aligned}$$

folgt.

<sup>6</sup>D.h. wenn der tatsächliche Dampfdruck höher ist als der Sättigungsdampfdruck von Wasser.

**Zu Aufgabe 16b):** Entsprechend (1.29) ist hier

$$(\partial_H V)_P > 0 \implies (\partial_P T)_S > 0$$

zu zeigen, was gemäß

$$\begin{aligned} (\partial_P T)_S &= (\partial_P)_S (\partial_S H)_P \\ &= (\partial_S)_P (\partial_P H)_S \\ &= (\partial_S V)_P \\ &= (\partial_H V)_V (\partial_S H)_P \\ &= (\partial_H V)_P T \end{aligned}$$

folgt.

**Zu Aufgabe 16c):** Hier ist zunächst

$$(\partial_T V)_P < 0 \implies (\partial_P S)_T > 0$$

zu zeigen, was gemäß

$$\begin{aligned} (\partial_P S)_T &= (\partial_P)_T (\partial_T G)_P \\ &= -(\partial_T)_P (\partial_P G)_T \\ &= -(\partial_T V)_P \end{aligned}$$

folgt. Daß außerdem<sup>7</sup>

$$\alpha < 0 \implies (\kappa_T \iff \beta < 0)$$

gilt, folgt unmittelbar aus der in Aufgabe 8c) hergeleiteten Beziehung

$$\kappa_T = \frac{\alpha}{\beta P}.$$

**Zu Aufgabe 16d):** Hier ist

$$(\partial_T P)_V > 0 \iff (\partial_V S)_T > 0$$

zu zeigen. Tatsächlich gilt sogar

$$\begin{aligned} (\partial_T P)_V &= -(\partial_T)_V (\partial_V)_T F \\ &= -(\partial_V)_T (\partial_T)_V F \\ &= (\partial_V S)_T. \end{aligned}$$

**Zu Aufgabe 17:** Aufgrund der Geschlossenheit von  $\mathcal{S}$  genügen die Gleichgewichtsmolzahlen  $n^j$  bei konstanter Temperatur  $T$  der Beziehung

$$n^j(V) = n^j(V_0) + \nu_j \sigma(V, V_0) \text{ für } j = 1, \dots, f$$

---

Version vom 7. März 2009

<sup>7</sup>Zur Erinnerung:

$$\kappa_T \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} (\partial_P V)_T, \quad \alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} (\partial_T V)_P, \quad \beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{P} (\partial_T P)_V.$$

mit einer geeigneten Funktion  $\sigma$ , die positiv ist, falls sich das Reaktionsgleichgewicht bei der Volumen-Änderung  $V_0 \rightarrow V$  mehr auf die rechte Seite von (2.2) verlagert. Wegen  $v^j = V/n^j$  gilt also

$$\prod_{j=1}^f (v^j)^{\nu_j} = V^{\nu_1+\dots+\nu_f} \prod_{j=1}^f (n^j(V_0) + \nu_j \sigma(V, V_0))^{-\nu_j} .$$

Da die linke Seite gemäß (2.10) von  $V$  unabhängig ist, folgt daraus

$$\begin{aligned} 0 &= \partial_V \ln \left( V^{\nu_1+\dots+\nu_f} \prod_{j=1}^f (n^j(V_0) + \nu_j \sigma(V, V_0))^{-\nu_j} \right) \\ &= \sum_{j=1}^f \nu_j / V - \sum_{j=1}^f \frac{\nu_j^2}{n^j(V_0) + \nu_j \sigma(V, V_0)} \partial_V \sigma(V, V_0) . \end{aligned}$$

Für  $V = V_0$  liefert das wegen  $\sigma(V_0, V_0) = 0$

$$\left( \partial_V \sigma(V, V_0) \right)_{|V=V_0} = \frac{\sum_{j=1}^f \nu_j}{V \sum_{j=1}^f \nu_j^2 / n^j(V_0)} ,$$

und damit die Behauptung.

Eine Volumenvergrößerung sollte sich durch Erniedrigung des Umgebungsdrucks ergeben. Das System reagiert darauf – im Sinne des Prinzips von LE CHATELIER – mit einer Erhöhung der Molzahl, die dem Druckabbau entgegenwirkt.

**Zu Aufgabe 18a):** Aus

$$c_P \stackrel{\text{def}}{(1.32)} (\partial_T h_1)_P \stackrel{(1.29)}{=} T (\partial_T s_1)_P$$

folgt

$$s_1(T) - s_1(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{c_P(P, T')}{T'} dT' \quad \forall T, T_0 > 0$$

und daraus mit dem 3. Hauptsatz

$$s_1(T) = \int_0^T \frac{c_P(P, T')}{T'} dT' \quad \forall T > 0$$

für die absolute molare Entropie  $s_1$  von  $\mathcal{S}_1$ . Mit  $g_1 = h_1 - T s_1$  folgt daraus die Behauptung.

**Zu Aufgabe 18b):** Nach Gleichung (2.9) der Vorlesung gilt für ideale Gase<sup>8</sup>

$$\begin{aligned} f^2 &= c_V^2 T + w^2 - T \left( c_V^2 \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v^j}{v_0} + a^2 \right) \\ &= c_V^2 T + w^2 - T \left( c_V^2 \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \left( \frac{T P_0}{P T_0} \right) + a^2 \right) . \end{aligned}$$

<sup>8</sup>Es sei daran erinnert, daß wir obere Indizes verwenden, die man nicht mit Potenzen verwechseln darf!

Da nach Aufgabe 8e) für ideale Gase auch

$$c_V^2 = c_P^2 - R$$

gilt, folgt somit

$$f^2 = -RT + w^2 - T \left( c_P^2 \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \left( \frac{T P_0}{P T_0} \right) - c_P^2 + a^2 \right)$$

und daraus mit

$$g^2 = f^2 + P v^2 = f^2 + RT$$

schließlich die Behauptung.<sup>9</sup>

**Zu Aufgabe 18c):** Die molare Enthalpie des Dampfes ist nach Gleichung (1.28) der Vorlesung

$$h^2 = u^2 + P v \stackrel{\text{id. Gasgl.}}{=} u^2 + RT \stackrel{(2.9)}{=} c_V^2 T + w^2 + RT \stackrel{\text{s.o.}}{=} c_P^2 T + w^2.$$

Gemäß Fußnote zu Gleichung (1.29) der Vorlesung folgt daraus die Behauptung.

**Zu Aufgabe 18d):** Aus Folgerung 1.3.3 der Vorlesung ergibt sich wie bei der Herleitung der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung (2.1) die Gleichgewichtsbedingung  $g^1 = g^2$ , hier also

$$T \left( c_P^2 \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + a^2 \right) = c_P^2 T + w^2 - h^1 + T \int_0^T \frac{c_P^1(P, T')}{T'} dT'.$$

Mit c) folgt hieraus

$$c_P^2 \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P(T)}{P_0} + a^2 = \frac{\lambda(P(T), T)}{T} + \int_0^T \frac{c_P^1(P, T')}{T'} dT'$$

und damit wegen

$$\lim_{T \rightarrow +0} \int_0^T \frac{c_P^1(P, T')}{T'} dT' = 0$$

(siehe a)) die angegebene Näherung für die chemische Konstante.<sup>10</sup>

**Zu Aufgabe 19a):** Es ist klar, daß sich jede selbstadjungierte komplexwertige Matrix der Spur 1 in der Form

$$\hat{T}_x \frac{1}{2} \left( \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sum_{j=1}^3 x^j \sigma^j \right) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + x^3 & x^1 - ix^2 \\ x^1 + ix^2 & 1 - x^3 \end{pmatrix}$$

Version vom 7. März 2009

<sup>9</sup>Es sei angemerkt, daß die molaren GIBBSSchen Potentiale mit den chemischen Potentialen bzgl. der Molzahl übereinstimmen.

<sup>10</sup>Siehe auch (Planck, 1954, §295). Dort wird allerdings  $a - c_P^2$  als *chemische Konstante* bezeichnet.

mit eindeutigem  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$  darstellen läßt.

**Zu Aufgabe 19b):** Wegen

$$\det(\hat{T}_{\mathbf{x}}) = 1 - \|\mathbf{x}\|^2$$

muß  $\|\mathbf{x}\| \leq 1$  sein, damit  $\hat{T}_{\mathbf{x}}$  nur nichtnegative Eigenwerte hat (vgl. 9c)), also einen statistischen Operator darstellt. Die Abbildung

$$\mathbf{x} \mapsto \hat{T}_{\mathbf{x}}$$

ist also eine Bijektion der abgeschlossenen Einheitskugel auf die Menge der statistischen Operatoren. Dabei gilt offensichtlich

$$\lambda \hat{T}_{\mathbf{x}_1} + (1 - \lambda) \hat{T}_{\mathbf{x}_2} = \hat{T}_{\lambda \mathbf{x}_2 + (1 - \lambda) \mathbf{x}_1} \quad \forall \lambda \in (0, 1),$$

und folglich beschreibt  $\hat{T}_{\mathbf{x}}$  genau dann einen gemischten Zustand, wenn  $\mathbf{x}$  im Inneren der Einheitskugel liegt, also  $\|\mathbf{x}\| < 1$  gilt.

**Zu Aufgabe 19c):** Es gilt

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} \Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos \vartheta & \sin \vartheta e^{-i\varphi} \\ \sin \vartheta e^{+i\varphi} & 1 - \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \cos \frac{\vartheta}{2} \\ e^{+i\frac{\varphi}{2}} \sin \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \left( \cos \frac{\vartheta}{2} (1 + \cos \vartheta) + \sin \frac{\vartheta}{2} \sin \vartheta \right) \\ e^{+i\frac{\varphi}{2}} \left( \cos \frac{\vartheta}{2} \sin \vartheta + \sin \frac{\vartheta}{2} (1 - \cos \vartheta) \right) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Mit<sup>11</sup>

$$\cos \frac{\vartheta}{2} \cos \vartheta + \sin \frac{\vartheta}{2} \sin \vartheta = \cos \frac{\vartheta}{2}, \quad \cos \frac{\vartheta}{2} \sin \vartheta - \sin \frac{\vartheta}{2} \cos \vartheta = \sin \frac{\vartheta}{2}$$

folgt daraus

$$\hat{T}_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} \Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} = \Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}}.$$

Mit

$$\Psi_{-\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} \sim \begin{pmatrix} -\sin \frac{\vartheta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ +\cos \frac{\vartheta}{2} e^{+i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix}$$

folgt analog

$$\hat{T}_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} \Psi_{-\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} = 0,$$

d.h.  $\hat{T}_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}}$  ist der Projektor auf den von  $\Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}}$  aufgespannten Teilraum. Mit

$$\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \hbar \hat{T}_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} - \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Version vom 7. März 2009

<sup>11</sup>Beachte:

$$\cos \vartheta = \cos^2 \frac{\vartheta}{2} - \sin^2 \frac{\vartheta}{2}, \quad \sin \vartheta = 2 \sin \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2}.$$

folgt daraus weiterhin

$$(\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi} \cdot \hat{\mathbf{s}}) \Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} = \pm \frac{\hbar}{2} \Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}}.$$

$\Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}}$  entspricht also dem Quantenzustand der Spin-Polarisation in Richtung  $\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}$ .

**Zu Aufgabe 19d):** Aus der Definition von  $\hat{T}_{\mathbf{x}}$  und der leicht nachzuprüfenden Beziehung

$$\text{tr}(\sigma^\mu \sigma^\nu) = 2 \delta^{\mu\nu} \quad \forall \mu, \nu \in \{0, \dots, 3\},$$

wobei

$$\sigma^0 \stackrel{\text{def}}{=} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

folgt

$$\text{Tr}(\hat{T}_{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{s}}) = \frac{\hbar}{2} \mathbf{x}.$$

Die Beziehung

$$\hat{T}_{\mathbf{x}} = \frac{|\mathbf{x}| + 1}{2} \hat{T}_{\frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|}} + \left(1 - \frac{|\mathbf{x}| + 1}{2}\right) \hat{T}_{-\frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|}},$$

die auch noch einmal zeigt, daß  $\hat{T}_{\mathbf{x}}$  für  $\|\mathbf{x}\| < 1$  einer Mischung entspricht, folgt fast unmittelbar aus der Definition von  $\hat{T}_{\mathbf{x}}$ .

**Zu Aufgabe 19e):** Mithilfe von

$$\sigma^\mu \sigma^\mu = \sigma^0 \quad \forall \mu \in \{0, \dots, 3\}$$

sieht man leicht

$$e^{-i\frac{\lambda}{2}\sigma^\mu} = \cos \frac{\lambda}{2} - i \sin \frac{\lambda}{2} \sigma^\mu \quad \forall \mu \in \{0, \dots, 3\},$$

insbesondere also

$$e^{-i\frac{\varphi}{2}\sigma^3} = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{+i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix}, \quad e^{-i\frac{\vartheta}{2}\sigma^2} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\vartheta}{2} & -\sin \frac{\vartheta}{2} \\ +\sin \frac{\vartheta}{2} & \cos \frac{\vartheta}{2} \end{pmatrix}$$

und somit

$$\Psi_{\mathbf{e}_{\vartheta, \varphi}} = e^{-i\frac{\varphi}{2}\sigma^3} e^{-i\frac{\vartheta}{2}\sigma^2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

**Zu Aufgabe 20a):** Man betrachte eine Gesamtheit  $\Psi$  von Individuen  $x$ , denen jeweils ein  $n$ -Tupel

$$E(x) = (E_1(x), \dots, E_n(x)) \in \mathcal{E}$$

zugeordnet ist. Die Frage  $Q_\nu$  sei für  $x \in \Psi$  genau dann mit ‘ja’ zu beantworten, wenn  $E_\nu(x) = 1$ ; d.h. wenn  $E(x) \in f(Q_\nu)$ .

Wenn man (versuchsweise) davon ausgeht, daß die Alternativen

$$„E_1 = 1 \text{ oder } E_1 = 0“ \quad \dots \quad „E_n = 1 \text{ oder } E_n = 0“$$

statistisch unabhängig sind, dann muß die Wahrscheinlichkeit für

$$„E_1(x) = \bar{E}_1 \text{ und } \dots \text{ und } E_n(x) = \bar{E}_n“$$

für ein zufällig ausgewähltes  $x \in \Psi$  zu gegebenem  $\bar{E} \in \mathcal{E}$  mit der Produktwahrscheinlichkeit

$$w(E) \stackrel{\text{def}}{=} \prod_{\nu=1}^n \lambda_{\nu}(\bar{E}_{\nu})$$

übereinstimmen, wobei

$$\begin{aligned} \lambda_{\nu}(\bar{E}_{\nu}) &\stackrel{\text{def}}{=} \text{Wahrscheinlichkeit für } „E_{\nu}(x) = \bar{E}_{\nu}“ \\ &= \begin{cases} w_{\nu} & \text{für } \bar{E}_{\nu} = 1, \\ 1 - w_{\nu} & \text{für } \bar{E}_{\nu} = 0. \end{cases} \end{aligned}$$

Tatsächlich gilt mit diesen Definitionen

$$\begin{aligned} \sum_{E \in \mathcal{E}} w(E) &= \sum_{E_1, \dots, E_n \in \{0,1\}} \prod_{\nu=1}^n \lambda_{\nu}(E_{\nu}) \\ &= \prod_{\nu \in \{1, \dots, n\}} \underbrace{(\lambda_{\nu}(1) + \lambda_{\nu}(0))}_{=1} \\ &= 1 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \sum_{E \in f(Q_{\nu_0})} w(E) &= \sum_{\substack{E_1, \dots, E_n \in \{0,1\} \\ E_{\nu_0} = 1}} \prod_{\nu=1}^n \lambda_{\nu}(E_{\nu}) \\ &= \lambda_{\nu_0}(1) \prod_{\substack{\nu \in \{1, \dots, n\} \\ \nu \neq \nu_0}} (\lambda_{\nu}(1) + \lambda_{\nu}(0)) \\ &= \lambda_{\nu_0}(1) = w_{\nu_0} \end{aligned}$$

für alle  $E \in \mathcal{E}$  und  $\nu_0 \in \{1, \dots, n\}$ . Man kann also die  $x$  so ‘auf die  $E \in \mathcal{E}$  verteilen’, daß

$$w_{\nu} = \text{relative Anzahl der } x \text{ mit } E(x) \in f(Q_{\nu})$$

für  $\nu \in \{1, \dots, n\}$  gilt. D.h.:

### Zu Aufgabe 20b):

Nach a) kann man die quantenmechanischen Wahrscheinlichkeiten also im Prinzip stets in eine klassische Wahrscheinlichkeitstheorie einbetten; solange man keine Zusatzforderung an letztere — wie etwa in der Theorie der **lokalen verborgenen Parameter**<sup>12</sup> — stellt.

Version vom 7. März 2009

<sup>12</sup>Siehe dazu N. Gisin und B. Gisin, *A local hidden variable model of quantum correlation exploiting the detection loophole*, quant-ph/9905018.

Gleichzeitig sieht man, daß man mit vermeintlich logischen Schlußfolgerungen sehr vorsichtig sein muß:

Z.B. kann man für quantenmechanische Aussagen  $Q_1, Q_2$  nicht ohne weiteres schließen, daß  $Q_2$  die Negation von  $Q_1$  (bis auf logische Äquivalenz) ist, wenn man nur weiß, daß sich die Wahrscheinlichkeiten für  $Q_1$  und  $Q_2$  in jeder **experimentell realisierbaren** Gesamtheit (i.w.) zu 1 summieren. Bei der unter a) angegebenen Konstruktion addieren sich nämlich auch die relativen Anzahlen der  $x$  mit  $E(x) \in f(Q_1)$  und derjenigen mit  $E(x) \in \mathcal{E} \setminus f(Q_1)$  zu 1, obwohl  $\mathcal{E} \setminus f(Q_1) \neq f(Q_2)$ .

**Zu Aufgabe 21:** Offenbar genügt es, die Aussage für

$$\hat{\Omega}^\Delta(U, L^3, N) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{N!} \sum_{\substack{0 < n_1^1, \dots, n_N^3 \text{ ganz} \\ U - \Delta < \frac{1}{2m} \sum_{\nu=1}^N \left(\frac{n_\nu \pi \hbar}{L}\right)^2 \leq U}} 1$$

statt  $\Omega^\Delta(U, L^3, N)$  zu zeigen:

Mit<sup>13</sup>

$$D_n(r) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\substack{0 \leq j_1, \dots, j_n \text{ ganz} \\ \|(j_\nu + 1, \dots, j_n + 1)\| \leq r}} 1$$

gilt dann

$$\begin{aligned} N! \hat{\Omega}^\Delta(U, L^3, N) &= \sum_{\substack{0 \leq n_1^1, \dots, n_N^3 \text{ ganz} \\ \frac{1}{2m} \sum_{\nu=1}^N \sum_{k=1}^3 (n_k^\nu + 1)^2 \in 2m \left(\frac{L}{\pi \hbar}\right)^2 (U - \Delta, U]}} 1 \\ &= D_{3N} \left( 2m \left(\frac{L}{\pi \hbar}\right)^2 U \right) - D_{3N} \left( 2m \left(\frac{L}{\pi \hbar}\right)^2 (U - \Delta) \right). \end{aligned}$$

Mit

$$\left( |j_\nu - j'_\nu| \leq 1 \quad \forall \nu \quad \Longrightarrow_{\text{Dreiecksungl.}} \left\| \mathbf{j} \right\| - \left\| \mathbf{j}' \right\| \leq \sqrt{n} \right) \quad \forall \mathbf{j}, \mathbf{j}' \in \mathbb{Z}^n$$

sieht man leicht

$$I_n(r - 2\sqrt{n}) \leq D_n(r) \leq I_n(r + 2\sqrt{n}),$$

wobei

$$\begin{aligned} I_n(r) &\stackrel{\text{def}}{=} \int_{\substack{0 \leq \xi_1, \dots, \xi_n \\ \|\xi_1, \dots, \xi_n\| \leq r}} d\xi_1 \cdots d\xi_n \\ &\stackrel{(3.19)}{=} 2^{-n} \frac{2}{n} \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2})} r^n. \end{aligned}$$

Version vom 7. März 2009

<sup>13</sup>Hier bezeichnet  $\|\cdot\|$  die übliche Norm im  $\mathbb{R}^n$ :

$$\|(j_\nu + 1, \dots, j_n + 1)\| = \sqrt{\sum_{\nu=1}^n (j_\nu + 1)^2}.$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} & I_{3N} \left( \sqrt{2m \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 U - 2\sqrt{3N}} \right) - I_{3N} \left( \sqrt{2m \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 (U - \epsilon) + 2\sqrt{3N}} \right) \\ & \leq N! \hat{\Omega}^\Delta(U, L^3, N) \leq I_{3N} \left( \sqrt{2m \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 U + 2\sqrt{3N}} \right). \end{aligned}$$

und dementsprechend

$$\begin{aligned} & \frac{k}{\lambda} \ln \left( \frac{1}{(\lambda N)!} I_{3\lambda N} \left( \lambda^{5/6} \left( \sqrt{2m \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 U - \lambda^{-\frac{1}{3}} 2\sqrt{3N}} \right) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \frac{1}{(\lambda N)!} I_{3\lambda N} \left( \lambda^{5/6} \left( \sqrt{2m \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 (U - \frac{\epsilon}{\lambda}) + \lambda^{-\frac{1}{3}} 2\sqrt{3N}} \right) \right) \right) \right) \\ & \leq \frac{k}{\lambda} \ln \left( \hat{\Omega}^\Delta(\lambda U, \lambda L^3, \lambda N) \right) \\ & \leq \frac{k}{\lambda} \ln \left( \frac{1}{(\lambda N)!} I_{3\lambda N} \left( \lambda^{5/6} \left( \sqrt{2m \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 U + \lambda^{-\frac{1}{3}} 2\sqrt{3N}} \right) \right) \right). \end{aligned} \quad (*)$$

Einerseits gilt

$$\begin{aligned} I'_n(r) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{d}{dr} I_n(r) &= \frac{n-1}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \sqrt{\pi} I_{n-1}(r) \\ &\stackrel{(3.21)}{\approx} \sqrt{\frac{e}{2}} (n-1) \left(\frac{n-1}{n}\right)^{\frac{n}{2}} I_{n-1}(r) \quad (\text{für große } n), \end{aligned}$$

und andererseits gilt

$$\lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{k}{\lambda} \ln \left( \frac{1}{(\lambda N)!} I_{3\lambda N} \left( \lambda^{5/6} \sqrt{2m \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 U} \right) \right) = S_B(U, V, N)$$

(im Sinne von (3.24)), wegen

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(\lambda N)!} I_{3\lambda N}(\lambda^{5/6} x) \\ &= \frac{2}{3\lambda N \Gamma(\lambda N - 1) \Gamma(3\lambda N/2)} \left( \frac{\sqrt{\pi} \lambda^{5/6} x}{2} \right)^{3\lambda N} \\ &\stackrel{(3.21)}{\approx} \frac{\sqrt{(\lambda N - 1) 3\lambda N/2}}{3\pi e} \left( \frac{\lambda N}{\lambda N - 1} \right)^{\lambda N - 1} \left( \left( \frac{e}{N} \right)^{\frac{5}{2}} \left( x \sqrt{\pi/6} \right)^3 \right)^{3\lambda N} \quad (\text{für große } N). \end{aligned}$$

Bei Anwendung des Mittelwertsatzes der Differentialrechnung auf

$$\begin{aligned} & I_{3\lambda N} \left( \lambda^{5/6} \left( \sqrt{2m \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 U - \lambda^{-\frac{1}{3}} 2\sqrt{3N}} \right) \right) \\ & - I_{3\lambda N} \left( \lambda^{5/6} \left( \sqrt{2m \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 (U - \frac{\epsilon}{\lambda}) + \lambda^{-\frac{1}{3}} 2\sqrt{3N}} \right) \right) \end{aligned}$$

in (\*) erkennt man damit leicht die Gültigkeit der Behauptung.

**Zu Aufgabe 22a):** Wenn sich ('normalen' Temperaturen entsprechend) alle Atome im Grundzustand befinden, ist  $\Omega$  mit  $\omega^N$  zu multiplizieren, da die Entartung der Energieniveaus der Einzelatome das  $\omega$ -fache derjenigen entsprechender Einzel'teilchen' ohne innere Freiheitsgrade ist. Dementsprechend ist

$$S_B(U, V, N) = Nk \left( \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4}{3} \frac{\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \frac{U}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

durch

$$\begin{aligned} S_B(U, V, N) &= Nk \left( \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{4}{3} \frac{\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \frac{U}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right) + k \ln(\omega^N) \\ &= Nk \left( \frac{5}{2} + \ln \left( \omega \frac{V}{N} \left( \frac{4}{3} \frac{\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \frac{U}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right) \end{aligned}$$

zu ersetzen, also nur  $R \ln(\omega)$  zur chemischen Konstanten hinzuzufügen.<sup>14</sup>

**Zu Aufgabe 22b):** Die reziproke Temperatur ergibt sich nach Gleichung (1.41) der Vorlesung zu

$$\frac{1}{T} = (\partial_U S_B)_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{U}. \quad (**)$$

Entsprechend folgt

$$\frac{P}{T} = (\partial_V S_B)_{U,N} = \frac{Nk}{V},$$

also die ideale Gasgleichung in der Form<sup>15</sup>

$$PV = NkT.$$

Konsistenz mit der molaren Form

$$\frac{Pv}{T} = R$$

verlangt, daß  $\frac{Nk}{R}$  die Molzahl des Gases ist.

Die Gleichen Schlußfolgerungen lassen sich natürlich auch durch Vergleich mit Ergebnis von Aufgabe 11 ziehen.

**Zu Aufgabe 22c):** Nach b) gilt

$$C_P \underset{\text{Aufg. 8e)}}{=} = C_V + Nk = \frac{5}{2} Nk.$$

<sup>14</sup>Man beachte, daß  $\frac{Nk}{R}$  die Molzahl des Gases ist (vgl. Teil b) dieser Aufgabe).

<sup>15</sup>Es gilt also  $P = \frac{2U}{3V}$ .

Gleichung (\*\*) ist äquivalent zu

$$U = 3N \frac{kT}{2}.$$

Die mittlere Energie pro ‘Teilchen’ und Freiheitsgrad beträgt also  $\frac{kT}{2}$  — im Einklang mit der kinetischen Gastheorie.<sup>16</sup>

**Zu Aufgabe 22d):** Entsprechend der zweiten Fußnote zu Aufgabe 12a) gilt<sup>17</sup>

$$(\partial_S U)_{N,V} (\partial_U N)_{S,V} (\partial_N S)_{U,V} = -1.$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} \mu & \stackrel{\text{per Def.}}{=} (\partial_N U)_{S,V} \\ & = -(\partial_S U)_{N,V} (\partial_N S)_{U,V} \\ & = -T (\partial_N S)_{U,V} \end{aligned}$$

und somit für  $S = S_B$  :

$$\begin{aligned} \mu & = -T \left( \frac{1}{N} S_B + Nk \frac{d}{dN} \ln(N^{-5/2}) \right) \\ & = -\frac{T}{N} \left( S_B - \frac{5}{2} Nk \right) \\ & = -kT \ln \left( \omega \frac{V}{N} \left( \frac{4}{3} \frac{\pi m}{(2\pi\hbar)^2} \frac{U}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right). \end{aligned}$$

Mit b) folgt daraus die Behauptung.

**Zu Aufgabe 23a):** Für einen Zustand mit genau  $N_+$  Teilchen der Energie  $+\epsilon$  muß

$$\epsilon N_+ - \epsilon(N - N_+) = U$$

und somit

$$N_+ = \frac{1}{2} \left( N + \frac{U}{\epsilon} \right)$$

gelten. Da es genau  $\binom{N}{N_+}$  verschiedene Auswahlen von  $N_+$  Teilchen aus den insgesamt  $N$  Teilchen gibt, folgt daraus die Behauptung.

**Zu Aufgabe 23b):** Nach Gleichung (3.21) (bzw. Fußnote 20 zu Kapitel 3) der Vorlesung gilt

$$\begin{aligned} \ln(n!) & = \ln(\Gamma(n+1)) \\ & = \frac{1}{2} \left( \ln(2\pi) - \ln(n+1) \right) + (n+1) \left( \ln(n+1) - 1 \right) + O\left(\frac{1}{n}\right) \\ & = \left( n + \frac{1}{2} \right) \ln(n+1) - (n+1) + \frac{1}{2} \ln(2\pi) + O\left(\frac{1}{n}\right) \end{aligned}$$

Version vom 7. März 2009

<sup>16</sup>Die Entartung des (inneren) Grundzustandes der Atome ist nicht in diesem Sinne als Freiheitsgrad anzusehen.

<sup>17</sup>Man beachte, daß  $U, S, N$  in den Faktoren **zyklisch vertauscht** sind.

und somit

$$\begin{aligned} \ln(\Omega(U, N)) &= (N + \frac{1}{2}) \ln(N + 1) \\ &\quad - (1 + \frac{1}{2} (N + \frac{U}{\epsilon})) \ln(1 + \frac{1}{2} (N + \frac{U}{\epsilon})) \\ &\quad - (1 + \frac{1}{2} (N - \frac{U}{\epsilon})) \ln(1 + \frac{1}{2} (N - \frac{U}{\epsilon})) + O(N^0). \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} \ln(\Omega(\lambda U, \lambda N)) &= N \ln N \\ &\quad - \frac{1}{2} (N + \frac{U}{\epsilon}) \ln(\frac{1}{2} (N + \frac{U}{\epsilon})) \\ &\quad - \frac{1}{2} (N - \frac{U}{\epsilon}) \ln(\frac{1}{2} (N - \frac{U}{\epsilon})) \end{aligned}$$

und damit die Behauptung.

**Zu Aufgabe 23c):** Gemäß b) folgt (im thermodynamischen Limes)

$$\frac{1}{T} = (\partial_U S)_N = -\frac{k}{2\epsilon} \ln\left(N + \frac{U}{\epsilon}\right) + \frac{k}{2\epsilon} \ln\left(N - \frac{U}{\epsilon}\right) = \frac{k}{2\epsilon} \ln\left(\frac{N - \frac{U}{\epsilon}}{N + \frac{U}{\epsilon}}\right)$$

und somit

$$T = \frac{2\epsilon}{k} / \ln\left(\frac{N - \frac{U}{\epsilon}}{N + \frac{U}{\epsilon}}\right)$$

für  $U \in (-\epsilon N, 0) \cup (0, +\epsilon N)$ . Für festes  $N$  ist also  $T(U, N)$  sowohl über  $(-\epsilon N, 0)$  als auch über  $(0, +\epsilon N)$  eine streng monoton wachsende, glatte Funktion von  $U$ . An der Stelle  $U = 0$  springt  $T$  von  $+\infty$  nach  $-\infty$ .

**Zu Aufgabe 23d):** Gemäß c) gilt

$$\ln\left(\frac{N - \frac{U}{\epsilon}}{N + \frac{U}{\epsilon}}\right) = \frac{2\epsilon}{kT}$$

und somit

$$\frac{N - \frac{U}{\epsilon}}{N + \frac{U}{\epsilon}} = e^{\frac{2\epsilon}{kT}}.$$

Daraus folgt die Behauptung.

**Zu Aufgabe 23e):** Gemäß d) gilt

$$U(T, N) = -N\epsilon \tanh\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)$$

und folglich

$$(\partial_T U)_N \underset{\text{Kettenr.}}{=} -N\epsilon \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)} \partial_T \frac{\epsilon}{kT} = \frac{N}{k} \left(\frac{\epsilon}{T \cosh\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)}\right)^2.$$

Für festes  $N$  ist die Wärmekapazität also eine symmetrische, nichtnegative, glatte Funktion von  $T$  über  $\mathbb{R}$ , die für  $T \rightarrow \pm 0$  ebenso wie für  $T \rightarrow \pm \infty$  rasch gegen Null konvergiert.

Das Verschwinden von  $(\partial_T U)_N$  für  $T \rightarrow \pm 0$ , das für den 3. Hauptsatz (vgl. Anmerkung dazu) notwendige Voraussetzung ist, entspricht einem Detail des Graphen von  $T(U, N)$ , das man einem groben Plot desselben nicht unbedingt ansieht.

**Zu Aufgabe 23f):** Die interpolierte Funktion

$$\Omega(U, N) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Gamma(1 + N)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{2}\left(N + \frac{U}{\epsilon}\right)\right) \Gamma\left(1 + \frac{1}{2}\left(N - \frac{U}{\epsilon}\right)\right)}$$

ist für festes  $N$  bzgl.  $U$  gerade, positiv und über  $(-N, 0]$  (streng) monoton wachsend. Deshalb gilt für natürliches  $N$  und  $U \in \epsilon(-N, +N)$  und  $(N + U/\epsilon)/2 \in \{1, \dots, N - 1\}$ :

$$\Omega(U, N) = \text{tr}\left(\chi_{\{U\}}(\hat{H})\right) \leq \Omega^\Delta(U, N) = \text{tr}\left(\chi_{[U-\Delta, U]}(\hat{H})\right) \leq N \Omega(U, N) \quad \text{falls } U < 0,$$

$$\Omega(U, N) \leq \text{tr}\left(\chi_{[U, U+\Delta]}(\hat{H})\right) \leq N \Omega(U, N) \quad \text{falls } U > 0.$$

Bei der getroffenen Festlegung des Energienullpunktes sind daher für  $U < 0$  alle Betrachtungen von Abschnitt 3.1.3 der Vorlesung (zumindest im Hinblick auf den thermodynamischen Limes) auf das vorliegende System anwendbar. Für den Bereich negativer Temperaturen, sollte man dagegen

$$\Omega^\Delta(U, N) \stackrel{\text{def}}{=} \text{tr}\left(\chi_{[U, U+\Delta]}(\hat{H})\right) \quad \text{für } U > 0$$

zu definieren, um

$$\lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} \ln(\Omega^\infty(U, N)) = \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} \frac{1}{\lambda} \ln(\Omega(U, N))$$

zu garantieren.

**Anmerkung:** Wenn man ein System im Zustand negativer Temperatur mit einem normalen System (positiver Temperatur) in rein thermischen Kontakt bringt, dann gibt das System negativer Temperatur Energie ab.<sup>18</sup> Dabei sinkt seine Temperatur ab, bis sie schließlich in den Bereich positiver Temperaturen überspringt.

**Zu Aufgabe 24:** Aus

$$U^{\text{kan}}(T, V, N, \dots) \stackrel{(3.33)}{=} \text{tr}\left(\hat{T}_{T, V, N, \dots}^{\text{kan}} \hat{H}\right) \stackrel{(3.27)}{=} \frac{\sum_{\mu=0}^{\infty} E_\mu e^{-\frac{E_\mu}{kT}}}{\sum_{\mu=0}^{\infty} e^{-\frac{E_\mu}{kT}}}$$

Version vom 7. März 2009

<sup>18</sup>Das war der Grund für die etwas umständlich wirkende Formulierung des 2. Hauptsatzes (vgl. Fußnote 9 zu Kapitel 1).

folgt

$$k T^2 (\partial_T)_{V,N} U^{\text{kan}} = \text{tr}(\hat{T}_{T,\lambda V,\lambda N,\dots}^{\text{kan}} \hat{H}^2) - \left( \text{tr}(\hat{T}_{T,\lambda V,\lambda N,\dots}^{\text{kan}} \hat{H}) \right)^2.$$

Deshalb folgt die Behauptung mit (3.33) aus

$$\lim_{\lambda \rightarrow +0} \frac{\partial_T U^{\text{kan}}(T, \lambda V, \lambda N, \dots)}{\left( U^{\text{kan}}(T, \lambda V, \lambda N, \dots) \right)^2} = \lim_{\lambda \rightarrow +0} \frac{\lambda \partial_T U^{\text{kan}}(T, V, N, \dots)}{\left( \lambda U^{\text{kan}}(T, V, N, \dots) \right)^2} = 0.$$

**Zu Aufgabe 25:** Wie bereits in Aufgabe 23a) gezeigt, lassen sich die Energieniveaus durch die Anzahl  $N_+$  der Teilchen mit Energie  $+\epsilon$  indizieren, wobei das Energieniveau

$$E_{N_+} = N_+ \epsilon - (N - N_+) \epsilon$$

jeweils  $\binom{N}{N_+}$ -fach entartet ist. Demnach ist die kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N_+=0}^N \binom{N}{N_+} e^{-\frac{E_{N_+}}{kT}} \\ &= \sum_{N_+=0}^N \binom{N}{N_+} (e^{-\frac{\epsilon}{kT}})^{N_+} (e^{+\frac{\epsilon}{kT}})^{N-N_+} \\ &= \left( e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + e^{+\frac{\epsilon}{kT}} \right)^N. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} U^{\text{kan}} &\stackrel{\text{def}}{=} k T^2 \partial_T \ln Z \\ &= k T^2 N \frac{-\frac{\epsilon}{kT} e^{+\frac{\epsilon}{kT}} + \frac{\epsilon}{kT} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{e^{+\frac{\epsilon}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}} \\ &= N \epsilon \tanh\left(\frac{\epsilon}{kT}\right). \end{aligned}$$

**Zu Aufgabe 26a):** Der  $\mathbf{B}$ -abhängige (additive) Anteil des HAMILTON-Operators eines einzelnen Teilchens ist die Observable der potentiellen Energie des magnetischen Dipolmomentes  $\mathbf{M}$  im gegebenen  $\mathbf{B}$ -Feld, d.h. die Observable von  $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ .

**Anmerkung:** Im GAUSSschen Maßsystem (siehe Anhang A.3.2 von (Lücke, edyn)) gilt für die Vakuumfelder  $\mathbf{H} = \mathbf{B}$ .

Da das  $\mathbf{B}$ -Feld homogen vorausgesetzt ist, muß der Erwartungswert des magnetischen Dipolmomentes parallel zu  $\mathbf{B}$  sein, also der Observablen  $-\partial_B \hat{H}_{1-T}(B) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|}$  entsprechen. Der Erwartungswert des induzierten magnetischen Dipolmomentes des Gases ist also

$$-\text{Tr} \left( \hat{T}_{T,V,\mu,B}^{\text{gr}} (\partial_B)_V \hat{H}_{V,B} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|},$$

die induzierte magnetische Dipoldichte  $-\frac{1}{V} \text{Tr} \left( \hat{T}_{T,V,\mu,B}^{\text{gr}} (\partial_B)_V \hat{H}_{V,B} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|}$ . Da die magnetische Suszeptibilität die Ableitung der  $\frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|}$ -Komponente der induzierten magnetischen Dipoldichte nach  $B = |\mathbf{B}|$  an der Stelle  $B = 0$  ist, folgt daraus

$$\begin{aligned} \chi(T, V, \mu) &= \left( (\partial_B)_{T,V,\mu} \left( -\frac{1}{V} \text{Tr} \left( \hat{T}_{T,V,\mu,B}^{\text{gr}} (\partial_B)_V \hat{H}_{V,B} \right) \right) \right) \Big|_{B=0} \\ &\stackrel{(3.37),(3.40)}{=} \frac{kT}{V} \left( (\partial_B)_{T,V,\mu}^2 \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, B) \right) \Big|_{B=0}. \end{aligned}$$

**Zu Aufgabe 26b):** Unter der Voraussetzung, daß i.w. kein 1-Teilchen-Niveau mehrfach besetzt ist, folgt Gleichung (4.2) aus Gleichung (3.41), also

$$\ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, B) = \omega \sum_{n,j \in \mathbb{Z}_+} \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - E_j(p_n)}{kT}} \right),$$

wobei

$$p_n \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\pi \hbar n}{L} \quad \forall n \in \mathbb{N}.$$

Daraus folgt die Behauptung aufgrund des bereits in Abschnitt 3.1.4 der Vorlesung benutzten Näherungsverfahrens (siehe auch Aufgabe 21).

**Zu Aufgabe 26c):** Entsprechende Anwendbarkeit findet hier Gleichung (4.3) der Vorlesung, also

$$\bar{N}(T, V, \mu, B) = \omega \sum_{n,j \in \mathbb{Z}_+} \frac{e^{\frac{\mu - E_j(p_n)}{kT}}}{1 + e^{\frac{\mu - E_j(p_n)}{kT}}} = \omega \sum_{n,j \in \mathbb{Z}_+} \frac{1}{e^{\frac{E_j(p_n) - \mu}{kT}} + 1}.$$

Für feste  $V, \mu, B$  würde demnach  $\bar{N}(T, V, \mu, B)$  mit  $T$  unbeschränkt anwachsen. Bei konstanten  $V, B$  läßt sich das nur dadurch verhindern, daß man  $\mu$  in Abhängigkeit von  $T$  so wählt, daß

$$\mu(T) \xrightarrow[\text{hinr. schnell}]{T \rightarrow +\infty} -\infty$$

gilt. Mit

$$\ln(1+x) = x + O(x^2) \quad \text{für } x > 0$$

folgt daraus gemäß b) zunächst

$$\ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, B) \approx \frac{\omega L}{2\pi \hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{j=0}^{\infty} e^{\frac{\mu - E_j(p)}{kT}} dp$$

und daraus mit Gleichung (3.41) der Vorlesung

$$\bar{N}(T, V, \mu, B) \approx \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, B).$$

**Zu Aufgabe 26d):** In der Näherung von c) gilt

$$\begin{aligned} \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, B) &= \frac{\omega L}{2\pi\hbar} e^{\frac{\mu}{kT}} e^{-\frac{|q|\hbar B}{2mckT}} \underbrace{\sum_{j=0}^{\infty} \left( e^{-\frac{|q|\hbar B}{mckT}} \right)^j}_{= \frac{1}{1 - e^{-\frac{|q|\hbar B}{mckT}}}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp}_{=\sqrt{2m\pi kT}} \\ &= f(T, V, \mu) \frac{\frac{|q|\hbar B}{2mckT}}{\sinh\left(\frac{|q|\hbar B}{2mckT}\right)} \quad (*) \end{aligned}$$

Mit einer geeigneten Funktion  $f$ , die wir nicht näher bestimmen müssen. Aus

$$\frac{\sinh(x)}{x} = 1 + \frac{1}{6}x^2 + \frac{1}{120}x^4 + O(x^5)$$

folgt<sup>19</sup>

$$\frac{x}{\sinh(x)} = 1 - \frac{1}{6}x^2 + O(x^3)$$

und somit

$$\left( \left( \frac{d}{dx} \right)^2 \frac{x}{\sinh(x)} \right) \Big|_{x=0} = -\frac{1}{3}.$$

Mit (\*) ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} ((\partial_B)^2 \ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, B)) \Big|_{B=0} &= -f(T, V, \mu) \frac{1}{3} \left( \frac{|q|\hbar}{2mckT} \right)^2 \\ &= -\ln Z^{\text{gr}}(T, V, \mu, 0) \frac{1}{3} \left( \frac{|q|\hbar}{2mckT} \right)^2 \\ &\stackrel{c)}{=} -\bar{N}(T, V, \mu, 0) \frac{1}{3} \left( \frac{|q|\hbar}{2mckT} \right)^2 \end{aligned}$$

und daraus gemäß a) die Behauptung.

Version vom 7. März 2009

<sup>19</sup>Man beachte:

$$P(x) = 1 + bx + cx^2 + O(x^3) \implies \frac{1}{P(x)} = 1 - bx + (b^2 - c)x^2 + O(x^3)$$

(siehe z.B. (Bronstein et al., 2001, S. 257)).

# Literaturverzeichnis

- Bronstein, I., Semendjajew, K., Musiol, G., und Mühlig, H. (2001). *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 5. Auflage. [98](#), [148](#)
- Ebert, H. (1967). *Physikalisches Taschenbuch*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. [100](#)
- Fermi, E. (1956). *thermodynamics*. Dover Publications, Inc., New York. [3](#), [50](#), [55](#)
- Giles, R. (1964). *Mathematical Foundations of Thermodynamics*. Pergamon Press.
- Huang, K. (1964). *Statistische Mechanik*. Bibliographisches Institut, Mannheim. [3](#), [56](#)
- Jahnke, E., Emde, F., und Lösch, F. (1960). *Tafeln höherer Funktionen*. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart. [88](#)
- Kubo, R. (1968). *Thermodynamics*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam. [3](#), [30](#)
- Landau, L. D. und Lifschitz, E. M. (1966a). *Quantenmechanik*, Band III von *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Akademie-Verlag, Berlin. [116](#)
- Landau, L. D. und Lifschitz, E. M. (1966b). *Statistische Physik*, Band V von *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Akademie-Verlag, Berlin. [67](#)
- Lücke, W. (1995). Solutions of the inhomogeneous wave equation with unusual propagation character and global solution of the Poisson equation. *J. Phys. A*, 28:5393–5400. [93](#)
- Lücke, W. (edyn). Elektrodynamik .  
<http://www.wolfgang-luecke.de/skripten/edyn.pdf>. [92](#), [119](#), [146](#)
- Lücke, W. (ein). Mathematische Methoden der Physik.  
<http://www.wolfgang-luecke.de/skripten/ein.pdf>. [67](#), [123](#)

- Lücke, W. (fuan). Mathematische Methoden der Physik: Funktionalanalytische Methoden.  
<http://www.wolfgang-luecke.de/skripten/fuan.pdf>. 61, 62
- Lücke, W. (mech). Klassische Mechanik  
<http://www.wolfgang-luecke.de/skripten/mech.pdf>. 28, 126
- Lücke, W. (qft). Particles and fields.  
<http://www.wolfgang-luecke.de/skripten/qft.pdf>. 59, 94
- Naas, J. und Schmid, H. L. (1967). *Mathematisches Wörterbuch*, Band II. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Berlin Stuttgart. 69
- Planck, M. (1923). *Vorlesung über die Theorie der Wärmestrahlung*. Barth, Leipzig. 63
- Planck, M. (1954). *Thermodynamik*. Walter De Gruyter & Co, Berlin W 35. 3, 48, 53, 55, 136
- Sommerfeld, A. (1965). *Thermodynamik und Statistik*, Band V von *Vorlesungen über Theoretische Physik*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig. 90
- Zeise, H. (1954). *Thermodynamik*, Band III/1 Tabellen. S. Hirzel Verlag, Leipzig. 65

# Index

- Adiabate, 22, 25
- adiabatische Näherung, 64
- Arbeit
  - makroskopische, 35
- Ausdehnungskoeffizient
  - isobarer, 29
- BOLTZMANN
  - Faktor, 67
  - Gas, 70
  - Konstante, 63
- BOSE-EINSTEIN-Kondensation, 92
- Bosonen, 91
- chemische Konstante, 111
- chemisches Potential, 79
- CLAUSIUS
  - CLAPEYRON
    - Gleichung von, 45
  - Gleichung von, 23
  - Satz von, 32
- Dampf
  - Druck, 44
  - übersättigter, 37, 133
- DE-BROGLIE-Wellenlänge, 85
- density matrix, 62
- Differential, 27
  - vollständiges, 27, 28, 53
- Diffusion, 36
- Druck, 20, 38
  - Dampf-, 56
    - Erniedrigung, 56
  - eines Photonengases, 100
  - einheitlicher, 46, 55
  - Elektronengas-, 90
  - osmotischer, 55
  - Partial-, 48
- DUHEM-GIBBS-Relation, 109
- Eichtransformation, 93
- Eichung
  - LORENTZ-, 93
  - Strahlungs-, 93
- elektromagnetische
  - Energie, 94
  - Felder, 92
    - quantisierte, 95, 96
  - Potentiale, 93
  - Welle, 95
- Elektronen, 84
  - Emission, 90
  - Gas, 90
- Energie
  - Eigenfunktionen, 67
  - Eigenvektor, 63
  - Eigenwerte, 63
  - Eigenzustände, 73
  - Nullpunkt, 73
  - Stromdichte, 99
  - Unschärfe
    - relative, 75
  - Zufuhr
    - chemische, 38
    - isochore, 64
    - mechanische, 38
- elektromagnetische, 94
- FERMI-, 89
- freie, 28, 35, 36, 50, 73, 77, 97, 102
  - Extensivität der, 76
  - molare, 49
  - natürliche Variablen, 77

- innere, 12, 27, 35, 36, 49, 52, 65, 66, 75, 90
- molare, 50
- natürliche Variable, 38
- Entartungsgrad
  - des Grundzustandes, 73, 74
- Enthalpie, 28
- Entropie, 24, 30, 31, 35–37, 49, 52, 53, 64, 69, 72, 73, 79
  - absolute, 34, 35, 63
  - Extensivität der, 72
  - natürliche Variablen, 65, 66
  - offener Systeme, 35
- Entwicklung
  - asymptotische, 88, 89
  - Taylor-
    - inverser Funktionen, 87
- Erwartungswert, 61, 62, 66
  - der Teilchenzahl, 84
- Feld
  - äußeres, 62
- FERMI
  - Energie, 89
  - Temperatur, 89
- Fermionen, 83, 84, 91
- Filter, 60
- Flüssigkeit
  - unterkühlte, 37
- FOURIER-Reihe, 67, 98
- Gas
  - Gemisch, 47, 50, 53
  - Gleichung
    - ideale, 49
  - Thermometer, 26
  - BOLTZMANN-, 70
  - Elektronen-, 90
  - ideales, 25, 30, 55, 70
  - Photonen-, 100
  - VAN-DER-WAALS-, 107
  - Van-der-Waals-VAN-DER-WAALS-, 43
- GAUSSSches Maßsystem, 92
- Gesamtheit
  - großkanonische, 59, 76, 77, 79, 84
  - kanonische, 70, 73–75
  - mikrokanonische, 65, 66, 70, 73, 74, 76
  - quantenmechanische, 59
- Gesetz
  - BOYLE-MARIOTTESches, 25
  - STEFAN-BOLTZMANN-, 100
  - WIENSches Verschiebungs-, 98
- GIBBS
  - Paradoxon, 69
  - Potential, 30
- Gleichgewicht
  - stabiles, 39
  - thermisches, 10
  - thermodynamisches, 10, 40
    - isolierter Systeme, 37
    - lokales, 10
- grand partition function, 77
- HAMILTON
  - Operator, 62, 63, 65, 66, 83, 91, 95, 96
- Hauptsatz
  - dritter, 34–36, 67, 73, 91
  - erster, 12, 35
  - nullter, 10
  - zweiter, 14, 33, 36
    - CLAUSIUSsche Aussage, 102
    - KELVINSche Aussage, 102
- HEISENBERG-Bild, 96
- HILBERT-Raum, 59
- isoliert
  - chemisch, 11, 35
  - mechanisch, 11
  - thermisch, 11
- Isotherme, 25, 43
- JOULE
  - THOMSON
    - Experiment, 108
    - Koeffizient, 107

- Expansionsexperiment, 26, 30, 32, 37
- Kalorie, 12
- Komponente, 46
- Kompressibilität, 45
  - adiabatische, 28
  - isotherme, 29
  - negative, 29
- Kondensation, 45
- Kontakt
  - chemischer, 35, 36
  - direkter, 11
  - mechanischer, 11, 35
  - thermischer, 10, 11
- Korrelation, 74
- Kreisprozeß, 10
  - realisierbarer, 33
  - reproduzierbarer, 32, 33
  - reversibler, 44
- Kupfer
  - Elektronengasdruck, 90
  - FERMI-Temperatur, 89
- Lösung
  - verdünnte, 52, 54
  - flüssige, 54
  - reaktionsfreie, 52, 55
- Lösungsmittel, 52, 54, 55
- LANDAU-Integral, 69
- LE CHATELIER
  - Prinzip von, 51
- LEGENDRE-Transformation, 28, 30
- LINDE-Verfahren, 130
- LORENTZ-Eichung, 93
- Maschine
  - CARNOT-, 14, 23
  - thermodynamische, 13
- Massenwirkungen
  - Gesetz, 49
  - Konstante, 48, 50
- MASSIEU-Funktion, 106
- Maßsystem
  - GAUSSSches, 92
- MAXWELL
  - Gleichungen, 92, 96
  - Konstruktion, 44
  - Relationen, 41
- Messung
  - ideale, 61
- Molzahl, 49, 52
- natürliche Variablen, 28, 30
  - der inneren Energie, 38
- Oberflächenspannung, 46
- Observable, 59, 61, 71, 76, 84
- osmotischer Druck, 55
- Parameter
  - lokale verborgene, 139
  - partition function, 73
- PAULI
  - Matrizen, 112
  - Prinzip, 89
- Perpetuum Mobile
  - erster Art, 13
  - zweiter Art, 14, 31, 102
  - inverses, 102
- Phase
  - Beschaffenheit einer, 47
- Phasen, 9, 46
  - Regel
    - GIBBSsche, 47
    - Übergang, 45, 81
- Phasenraum, 97
  - Volumen, 67, 74
- Photonen, 95
  - Energie, 95
  - Gas, 97, 100
  - Impuls, 95
  - Zahl, 95
  - Zahldichte, 97
  - Zustand, 95
- PLANCK
  - Formel, 66
  - Funktion, 106

- Hypothese, 63, 65, 66
- Strahlungsformel von, 98
- POINCARÉ-Konstruktion, 93
- POISSON-Gleichung, 93
- Polarisationsgrad, 112
- Potential
  - chemisches, 38, 39
  - GIBBSsches, 30, 39, 45
- Projektor, 60, 62, 65
- Prozeß, 10
  - CARNOT-, 22
  - Kreis-, 10
  - quasi-statischer, 10, 28, 34, 36, 38
    - adiabatischer, 21, 30, 31
    - isobarer, 21, 29
    - isochorer, 21, 29
    - isothermer, 21, 28, 31, 35, 49
  - realisierbarer, 36
  - reversibler, 32, 34, 54
  - Schmelz-, 46
  - STIRLING-, 103
  - Sublimations-, 46
  - thermodynamischer, 10
    - adiabatischer, 30
    - reproduzierbarer, 31, 32, 36
- Quantenelektrodynamik, 94
- Quantisierung
  - zweite, 96
- Randbedingungen, 67
  - periodische, 63, 94
- RAYLEIGH-JEANS
  - Strahlungsformel von, 98
- Reaktion
  - chemische, 48
  - endotherme, 51
  - exotherme, 51
- Reaktions-Gleichgewicht, 50, 51, 135
- RICHARDSON-Effekt, 90
- RIEMANNsche  $\zeta$ -Funktion, 88
- SACKUR-TETRODE-Gleichung, 70, 74, 87
- SCHRÖDINGER
  - Bild, 61, 62
  - Gleichung, 61, 95
- Spannungskoeffizient
  - isochorer, 29
- Spektraldarstellung, 61
- Spin, 84
- Spur, 60
- Statistik
  - klassische, 67
  - statistische Abstoßung, 90
  - statistischer Operator, 62, 65, 71, 72, 76, 77
- STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz, 100
- STIRLING
  - Formel, 69
  - Prozeß, 103
- Strahlung
  - Eichung, 93
  - Hintergrund-
    - kosmologische, 98
  - Hohlraum-, 99
- Strahlungsformel
  - von PLANCK, 98
  - von RAYLEIGH-JEANS, 98
  - WIENSche, 98
- Streuung, 66
- Superauswahlregeln, 59
- Symmetriebrechung
  - spontane, 59
- System
  - geschlossenes, 9, 34–36, 38, 39, 50, 54, 64, 134
  - heterogenes, 9
  - homogenes, 9, 45, 67
  - isoliertes, 38, 39, 64, 66
  - makroskopisches, 9, 63
  - mikroskopisches, 65
  - offenes, 9, 69, 79
  - physikalisches, 9
  - thermisch isoliertes, 32
  - unendliches, 81
  - zusammengesetztes, 74, 79

- geschlossenes, 46
- TAYLOR-Entwicklung
  - der inneren Energie, 40
- Teilchenzahl
  - Schwankung, 80
- Temperatur, 38
  - Skala
    - absolute, 15, 25
    - KELVINSche, 15, 35, 47
  - Zustand, 34, 65
  - einheitliche, 10, 33, 46, 54, 55, 74, 79
  - FERMI-, 89
  - gleiche, 10
  - höhere, 14
- thermodynamische Größen, 10
- thermodynamischer Limes, 67, 69, 75, 78, 80, 81, 84, 85, 91, 92, 94, 96, 97
- Tröpfchen, 46
- Übergangs
  - Amplitude, 60
  - Wahrscheinlichkeit, 60
- Ultrahochvakuum, 100
- VAN-DER-WAALS
  - Gas, 107
  - Gleichung, 107
- VAN'T HOFF'scher Reaktionskasten, 48
- Variabilität
  - Grad der, 47
- Vektorpotential
  - quantisiertes, 96
- Vernichtungsoperatoren, 96
- Vertauschungsrelationen, 96
- Volumen
  - 3N-dimensionaler Kugeln, 68
  - Änderung
    - adiabatische, 64
  - Gesamt-, 52, 54
  - molares, 49, 56
  - Phasenraum-, 68
  - spezifisches, 46
- VON NEUMANN-Gleichung, 62
- Wärme
  - Kapazität, 49
    - bei konstantem Druck, 29
    - bei konstantem Volumen, 26
  - molare, 49
  - Leitung, 36
  - Menge, 12, 29, 32, 33
  - Pumpe, 14
  - Speicher, 13, 32
  - Umwandlungs-
    - latente, 46
- Wellengleichungen, 93
- WIEN
  - Strahlungsformel von, 98
  - Verschiebungsgesetz von, 98
- Wirkungsgrad, 14
- Zustand, 9
  - Summe, 67
  - Aggregat-, 45, 52
  - Gleichgewichts-
    - labiler, 37
    - metastabiler, 37
    - thermodynamischer, 10, 66
  - heterogener, 45
  - instabiler, 44
  - makroskopischer, 35
  - metastabiler, 46
  - momentaner, 9
  - partieller, 70–72, 74, 76, 77
  - quantenmechanischer, 59
    - gemischter, 59, 62
    - momentaner, 61, 62
    - reiner, 59, 65, 66
  - stationärer, 9
  - Temperatur-, 10, 30, 35, 40
  - thermodynamischer, 35, 37–39
    - einheitlichen Drucks, 39
    - einheitlicher Temperatur, 39
- Zustands
  - Gleichung

- der Hohlraumstrahlung, 97
- kalorische, 21
- thermische, 20
- Größe, 34
  - extensive, 35, 36, 52
  - intensive, 36
  - makroskopische, 66
  - thermodynamische, 10
- Summe, 73
  - großkanonische, 77
  - kanonische, 73