

4.6.3 Phasenübergänge 2. Art (kontinuierliche). Ehrenfest-Gleichungen

Die für Phasenübergänge 1. Art charakteristische Diskontinuität (Differenz in beiden Phasen) der Entropiedichte, Δs und der spezifischen Volumina, Δv tritt nicht bei allen Phasenübergängen auf. So beobachtet man zum Beispiel beim Übergang von der normal-leitenden zur supraleitenden Phase in Festkörpern keine signifikanten Diskontinuitäten. Nichtsdestotrotz liegen klar unterschiedliche makroskopische Phasen, und damit ein Phasenübergang vor, man bezeichnet diese aber als „*kontinuierliche Phasenübergänge*“. Analog ist es bei anderen Phasenübergängen in Festkörpern, z.B. beim Übergang zwischen verschiedenen Phasen in Legierungen oder verschiedenen Formen von Eis in Wasser. Bei diesen Übergängen verschwinden also die Diskontinuitäten der ersten Ableitungen der chemischen Potentiale. Folgerichtig erwartet man dann, dass sich die Hauptunterschiede zwischen den Phasen in den zweiten Ableitungen der chemischen Potentiale zeigen. In der Tat ist das der Fall. Die entsprechenden Eigenschaften sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Auch bei Phasenübergängen 2. Art existieren

Oberservable	PÜ 1. Art	PÜ 2. Art
$\Delta\mu(T, p) = \mu_2 - \mu_1$	0	0
$\Delta\left.\frac{\partial\mu}{\partial T}\right _p$ $\Delta\left.\frac{\partial\mu}{\partial p}\right _T$	$-\Delta s(T, p) = -\frac{q_{12}}{T} \neq 0$ $v_2 - v_1 \neq 0$	0 0
$\Delta\left.\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right _p$ $\Delta\left.\frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}\right _T$ $\Delta\left.\frac{\partial^2\mu}{\partial p\partial T}\right _p = \Delta\left.\frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p}\right _p$	irrelevant irrelevant irrelevant	$\frac{\Delta c_p}{T} \neq 0$ $\Delta\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right _T \neq 0$ $\Delta\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right _p \neq 0$
Koexistenzdruck: $\frac{dp_c}{dT}$	Glg. (4.11)	Glg. (4.14)

Tabelle 4.1: Vergleich von Phasenübergängen 1. und 2. Art. Δ bezeichnet die Diskontinuität zwischen den Phasen, d.h. $\Delta A = A_2 - A_1$.

Koexistenzlinien zwischen den Phasen, für die allerdings andere Bestimmungsgleichungen gefunden werden müssen. Da hier die Diskontinuitäten der ersten Ableitungen der chemischen Potentiale verschwinden [vgl. Tab. 4.1] müssen wir die chemischen Potentiale bis zur zweiten Ordnung entwickeln. Äquivalent, aber günstiger ist es, die Diskontinuität von Entropiedichte und spezifischen Volumina zu entwickeln, da wir hier nur bis zur ersten Ordnung gehen müssen:

$$0 = \Delta s(T + dT, p + dp) \approx \Delta\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p dT + \Delta\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T dp, \quad (4.12)$$

$$0 = \Delta v(T + dT, p + dp) \approx \Delta\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p dT + \Delta\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T dp. \quad (4.13)$$

Diese Gleichungssystem wird als *Ehrenfest-Gleichungen* bezeichnet²⁴. Dies ist ein homogenes Gleichungssystem für zwei Unbekannte, nämlich dT und dp , das genau dann nichttriviale Lösungen besitzt, wenn seine Determinante verschwindet:

$$\Delta\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p \cdot \Delta\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T - \Delta\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T \cdot \Delta\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = 0,$$

was eine Abhängigkeit zwischen den vier Ableitungen herstellt. Eine weitere Abhängigkeit folgt aus den Maxwellrelationen für das chemische Potential (zweiten Ableitungen), vgl. Tab. 4.1:

$$\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p = -\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T,$$

²⁴Man beachte, dass bei einem Phasenübergang 2. Ordnung die Kompressibilität i.d.R. positiv bleibt und keine Nicht-Monotonität der Druck-Isothermen auftritt.

wodurch sich die Entropieableitung nach p eliminieren lässt. Auch die Entropieableitung nach T lässt sich durch eine besser zugängliche Materialgröße ersetzen: $T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_p \equiv c_p$. Damit lassen sich die beiden Ehrenfest-Gleichungen (4.12) und (4.13) umformen. Für den Koexistenzdruck, p_c , sowie für den Zusammenhang zwischen Diskontinuitäten von spezifischer Wärme, c_p , isothermer Kompressibilität, κ_T und Volumenausdehnungskoeffizient β [vgl. Abschnitt 4.3] beim Phasenübergang 2. Ordnung folgt schließlich

$$\begin{aligned} \frac{dp_c}{dT} &= \frac{\Delta c_p}{T \Delta \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p}, \\ 0 &= \frac{1}{T} \Delta c_p \cdot \Delta \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_T + \left[\Delta \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p \right]^2. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Die hier eingehenden Materialgrößen sind i.d.R. gut experimentell zugänglich. Wenn man sie in beiden Phasen messen kann, sind akkurate Aussagen über den Phasenübergang möglich. Analog ist das Ziel theoretischer Betrachtungen und von Computersimulationen, diese Größen zu berechnen²⁵.

Beispiel für Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung: Supraleiter im Magnetfeld. Supraleitung – das Verschwinden des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen – ist inzwischen in sehr vielen Materialien beobachtet worden und der Mechanismus gut verstanden (BCS-Theorie)²⁶. Für viele Metalle werden zwei Phasenübergänge beobachtet:

- I.** in Abwesenheit eines Magnetfeldes H , ein Phasenübergang 2. Ordnung, unterhalb einer kritischen Temperatur T_c , sowie
- II.** bei endlichem Magnetfeld und unterhalb von T_c ein Phasenübergang 1. Ordnung, bei dem sich eine geringere kritische Temperatur, $T_c(H) < T_c(0)$, einstellt bzw. ein kritisches Magnetfeld (Koexistenzkurve) $H_c(T)$, s. Abb. 4.8.

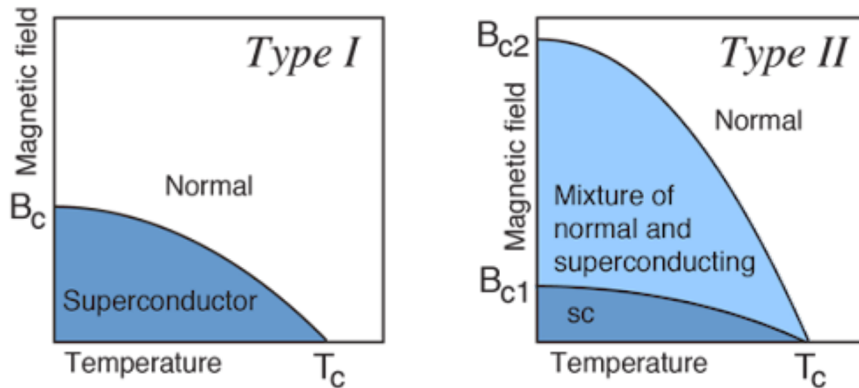


Abbildung 4.8: Typische Phasendiagramme für den Normalleiter-Supraleiter-Übergang. Das Beispiel im Text betrachtet nur Typ 1-Supraleiter. In einer Reihe von Materialien (Typ 2) gibt es stattdessen 3 Phasen mit zwei Koexistenzkurven. Quelle: Wikipedia

Wir berechnen nun die Koexistenzkurven. Dazu gilt es zunächst, die thermodynamische Variable zu identifizieren, die mit dem Magnetfeld, H , verknüpft ist. Dies ist die Magnetisierung

²⁵Häufig sind diese Größen in Simulationen nicht direkt zugänglich. Ein erfolgreicher Weg besteht über die Linear response theory, bei der diese Größen verknüpft werden mit geeigneten Korrelationsfunktionen von Fluktuationen.

²⁶Ausnahmen bilden nach wie vor die Hochtemperatur-Supraleiter.

M , d.h. das mittlere magnetische Moment der Atome pro Volumen, $\mathbf{M} = \sum_i \frac{\mathbf{m}_i}{V}$. Wie wir aus Tab. 3.1 wissen, ist mit der Änderung der Magnetisierung im Magnetfeld eine Arbeitsleistung

$$\delta W = \mathbf{H} d\mathbf{M},$$

verbunden, die zur Energiebilanz beiträgt genauso wie die Arbeit bei der Expansion oder Kompression eines Gases, $-pdv$. Dabei wächst die Energie im System, wenn M wächst²⁷. Die Analogie zwischen beiden Systemen können wir wie folgt zusammenfassen

$$\begin{aligned} p &\longleftrightarrow -\mathbf{H} \\ v &\longleftrightarrow \mathbf{M} \\ \text{gas- bzw. flüssige Phase} &\longleftrightarrow \text{normal- bzw. supraleitende Phase} \\ q_{\text{FG}} &\longleftrightarrow q_{\text{SN}} = T(s_N - s_S) \geq 0. \end{aligned}$$

Phasenübergang 1. Ordnung: Mit diesen Analogien ergibt sich aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung (4.11) die Koexistenzkurve beim Phasenübergang 1. Ordnung zwischen normalleitender und supraleitender Phase (s. Abb. 4.8):

$$\frac{dH_c(T)}{dT} = -\frac{q_{\text{SN}}}{T(M_N - M_S)}. \quad (4.15)$$

Die Magnetisierungen in den beiden Phasen lassen sich in folgender Weise bestimmen. In der normalleitenden Phase sind die Magnetmomente zufällig ausgerichtet und die Magnetisierbarkeit – der Proportionalitätsfaktor zwischen Magnetisierung und Magnetfeld – gering, $\chi_N = M_N/H \ll 1$. Der Zusammenhang zwischen dem externen Feld H und dem Gesamtfeld im Material, B , ist aus der Elektrodynamik bekannt²⁸:

$$B = H + 4\pi M = (1 + 4\pi\chi)H \equiv \mu H,$$

so dass M_N sehr klein ist und das Gesamtfeld in der normalleitenden Phase im wesentlichen mit dem externen übereinstimmt, $B_N \approx H_N$. Anders ist die Situation im Supraleiter: dort wird das Magnetfeld aus dem Material herausgedrückt (*Meißner-Ochsenfeld-Effekt*), und die Magnetisierung M_S wird durch das externe Feld bestimmt:

$$0 = B_S = H + 4\pi M_S \longrightarrow M_S = -\frac{1}{4\pi}H.$$

Mit Einsetzen dieser Ergebnisse in die Koexistenzfeldgleichung (4.15) können wir die Übergangswärme berechnen:

$$q_{\text{SN}} = -\frac{TH_c}{4\pi} \cdot \frac{dH_c}{dT}.$$

Eine gute Näherung für das kritische Feld ist durch eine quadratische Temperaturabhängigkeit gegeben, $H_c(T) = H_0[1 - (\frac{T}{T_c})^2]$, so dass wir für die Übergangswärme erhalten

$$q_{\text{SN}} = -\frac{H_0^2}{2\pi} \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right].$$

Daraus folgt insbesondere, dass bei der kritischen Temperatur, die $H = 0$ entspricht, $q_{\text{SN}} = 0$. Das heißt umgekehrt: in Abwesenheit eines Magnetfeldes liegt keine Diskontinuität der Entropien in beiden Phasen vor; in diesem Fall kann also nur ein Phasenübergang 2. Ordnung auftreten.

²⁷Im Gegensatz dazu wächst die Energie bei einer Kompression, also Verringerung des Volumens.

²⁸CGS-Einheiten

Phasenübergang 2. Ordnung.

Hier interessiert uns die Diskontinuität der zweiten Ableitungen des chemischen Potentials unterhalb der kritischen Temperatur, bei $H = 0$. Von Interesse ist vor allem der Sprung der spezifischen Wärmen bei konstantem Magnetfeld, $\Delta c_{H=0}$, beim Übergang aus der normalleitenden in die supraleitende Phase, den wir analog zu Glg. (4.14) berechnen können, die wir noch einmal aufschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta c_p}{T} &= \frac{dp_c}{dT} \cdot \Delta \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p \longrightarrow \\ \frac{c_S - c_N}{T} \Big|_{T=T_c(H=0)} &= - \frac{dH_c}{dT} \Big|_{H=0} \Delta \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{H=0} = \\ &= - \frac{dH_c}{dT} \Big|_{H=0} \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{H_c}{4\pi} - 0 \right) \Big|_{H=0} = \\ &= \frac{1}{4\pi} \left[\frac{dH_c}{dT} \Big|_{H=0} \right]^2, \end{aligned} \quad (4.16)$$

wobei wir die oben gefundenen Werte für die Magnetisierungen eingesetzt haben. Glg. (4.16) ist die Rutgers-Formel für den Phasenübergang zweiter Ordnung in einem Supraleiter bei $H = 0$.

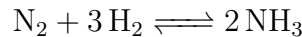
Damit haben wir die wesentlichen Phänomene bei Phasenübergängen in Type I-Supraleitern diskutiert. Darüber hinaus existieren Type II-Supraleiter, die ein komplexeres Verhalten zeigen, wie im rechten Teil von Abb. 4.8 angedeutet ist. Wegen der großen technischen Bedeutung von widerstandslosem Stromfluss wird aktiv an neuen supraleitenden Materialien geforscht, insbesondere an solchen, die möglichst hohe Sprungtemperaturen, T_c , aufweisen.

4.6.4 Phasenübergänge vom λ -Typ

Dieses Thema ist Gegenstand von Zusatzvorlesungen.

4.7 Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkungsgesetz

In der Chemie ist der Stoffaustausch bei chemischen Reaktionen wie z.B.



von fundamentaler Bedeutung. Wir suchen die Anteile der Produkte (Endzustände) und Edukte (Anfangszustände) im Gleichgewicht. Wir definieren den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i für die beteiligten Stoffe als Koeffizient vor dem chemischen Symbol, wobei die Ausgangsstoffe (linke Seite) der Reaktionsgleichung willkürlich ein negatives Vorzeichen bekommen. Für das obige Beispiel haben wir also

$$\begin{aligned} \nu_1 &= -1, & \text{N}_2, \\ \nu_2 &= -3, & \text{H}_2, \\ \nu_3 &= 2, & \text{NH}_3. \end{aligned}$$

Durch diese Wahl lässt sich jede Reaktionsgleichung als eine einfache Summe schreiben:

$$\sum_{i=1}^K \nu_i A_i = 0, \quad (4.17)$$

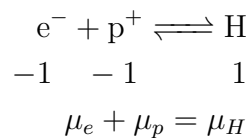
wobei die A_i die beteiligten Stoffe bezeichnen ($\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$).

Wir sind nun an den Gleichgewichtsverhältnissen der Produkte und Edukte interessiert. Dazu betrachten wir für K Stoffe einen thermodynamischen Zustand abhängig von den Variablen $T, p, N_1, N_2, \dots, N_K, N_L$, wobei N_L die Teilchenzahl des Lösungsmittels bezeichnet. Für $G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_K, N_L)$ im chemischen Gleichgewicht gilt (x sei die **Reaktionsvariable**. Diese bewirkt, zusammen mit den ν_i , dass die N_i in den richtigen Verhältnissen verändert werden, wie im Folgenden zu sehen.)

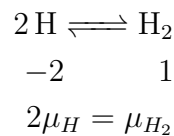
$$\begin{aligned}
 dN_i &= \nu_i dx, \\
 0 &= \left. \frac{\partial G}{\partial x} \right|_{T,p} = \sum_{i=1}^K \underbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T,p, N_{j \neq i}}}_{\mu_i} \cdot \nu_i \\
 \iff \quad &\boxed{\sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i = 0, \quad \text{Chemisches Gleichgewicht (T, p=const)}} \quad (4.18)
 \end{aligned}$$

Bemerkung: Bei mehreren Reaktionen gibt es mehrere x_i .

Beispiel: Wasserstoff im Ionisationsgleichgewicht/Dissoziationsgleichgewicht wird durch zwei Reaktionen charakterisiert:



für die Ionisation und



für die Dissoziation. Im chemischen Gleichgewicht müssen die Konzentrationen so vorliegen, dass beide Gleichungen simultan erfüllt sind.

Beispiel: Ideales Gas:

$$\mu_i^{\text{id}} = k_B T \ln c_i + \underbrace{\Phi_i^{\text{id}}(T, p)}_{\text{Bindungsbeiträge}}$$

mit den Konzentrationen $c_i = \frac{N_i}{N}$.

Eingesetzt in Glg. (4.17) finden wir

$$\ln \prod_{i=1}^k c_i^{\nu_i} = - \underbrace{\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^k \nu_i \Phi_i^{\text{id}}(T, p)}_{\stackrel{!}{=} \ln K^{\text{id}}(T, p)}$$

Damit können wir das

$$\prod_{i=1}^k c_i^{\nu_i} = K^{\text{id}}, \quad \text{Massenwirkungsgesetz}$$

formulieren.

Bemerkungen:

- Dieser Ausdruck gilt für ein klassisches ideales Gas. Für Fermionen oder Bosonen ist er durch die entsprechenden Resultate für das chemische Potential zu ersetzen, s. Abschnitt 6.3.
- Darüber hinaus fehlen in dieser Betrachtung Wechselwirkungsbeiträge, die zu Zusatzbeiträgen aller Thermodynamischen Potentiale führen. Für die chemischen Potentiale bedeutet das die Ersetzung durch

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}} + \mu_i^{\text{int}}.$$

Die Berechnung der Wechselwirkungsbeiträge stellt ein wichtiges aktuelles Problem der Statistischen Physik dar. Sind diese Ausdrücke gefunden, können die obigen Formeln, insbesondere Glg. (4.18), unverändert benutzt werden. Eine aktuelle Diskussion des Massenwirkungsgesetzes für dichte Plasmen mit Quanten- und Wechselwirkungseffekten ist in Ref. [Bonitz and Kordts, 2025] zu finden²⁹.

4.8 Aufgaben

1. Man untersuche den Gleichgewichtszustand eines idealen Gases im externen Feld.
 - (a) Das Gas befinde sich im Schwerfeld der Erde. Man berechne die Höhenabhängigkeit der Teilchendichte, $n(z)$, und der Temperatur, $T(z)$, über dem Meeresspiegel.
 - (b) Das Gas befinde sich im Oszillatorpotential $\frac{m}{2}[\omega_x^2(x - x_0)^2 + \omega_y^2 y^2]$. Man berechne $n(x, y)$ und $T(x, y)$
 - (c) Man verallgemeinere das Resultat aus ii. auf eine Mischung aus 2 Gasen mit $m_1 = 10m_2$; die Frequenz sei sortenunabhängig.
2. Man untersuche das Ionisations-Dissoziations-Gleichgewicht von Wasserstoff als Funktion von Temperatur und Dichte (Druck). Für die chemischen Potentiale verwende man

$$\begin{aligned}\mu_a &= k_B T \ln n_a \Lambda_a^3, \quad a = e, p, \quad \Lambda_a^2 = h/(2\pi m_a k_B T)^{1/2} \\ \mu_b &= k_B T \ln n_b \Lambda_b^3 - k_B T \ln Z_b^{\text{int}}, \quad b = H, H_2, \\ Z_b^{\text{int}} &= \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \approx e^{-E_{b0}/k_B T}.\end{aligned}$$

Hier ist Λ_a die thermische DeBroglie-Wellenlänge von Elektronen bzw. Protonen, und Z_b^{int} bezeichnet die Zustandssumme der Bindungszustände der Atome bzw. Moleküle (i numeriert alle Energie-Eigenwerte und g_i deren Entartungsfaktor), die durch den Beitrag des Grundzustandes ($E_{b0} < 0$) angenähert werden soll.

- i. Formulieren Sie die Bedingungen für das Ionisations-Dissoziations-Gleichgewicht durch die chemischen Potentiale.
- ii. Finden Sie daraus ein Gleichungssystem für die Dichten der Sorten $n_a = N_a/V$ und die Konzentrationen $c_a = N_a/N$. Für die Gesamtteilchenzahl verwende man die Gesamtzahl aller Elektronen (fixiert), die entweder frei oder in Atomen bzw. Molekülen gebunden sind, $N \equiv N_e + N_H + 2N_{H_2}$. Die Gesamt-Elektronendichte ist entsprechend $n = N/V$.

²⁹doi:10.1002/ctpp.70001

- iii. Man stelle qualitativ dar: die Isothermen $c_e(n)$, $c_H(n)$, $c_{H_2}(n)$, sowie – für eine fixierte Dichte n – die Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen und untersuche den Ionisations- und Dissoziationsgrad (Anteil freier Elektronen bzw. Anteil atomaren Wasserstoffs).
- iv. Das vorliegende Modell eines partiell ionisierten Wasserstoff-Plasmas vernachlässigt wesentliche Wechselwirkungseffekte und ist daher nur bei geringen Dichten n gültig. Eine wesentliche Verbesserung kann erzielt werden durch Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung in der inneren Energie der geladenen Teilchen: $U_e + U_p = 3k_B T(N_e + N_p)/2 + U_{\text{int}}$. Im Rahmen der Debye-Approximation verwende man $U_{\text{int}} \approx -\kappa e^2 N$, mit $\kappa^2 = 4\pi(n_e + n_p)e^2/k_B T$. Die Wechselwirkung führt zu einer Korrektur der chemischen Potentiale von Elektronen und Protonen. Finden Sie diese und geben Sie das modifizierte Massenwirkungsgesetz an.
- v. Berechnen Sie die Isothermen der Konzentrationen der einzelnen Sorten unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung. Diskutieren Sie die Grenzen dieses Modells. Was ist im Limes großer Dichten zu erwarten?

Kapitel 5

Statistische Mechanik Klassischer Systeme

Motivation: Wir möchten nun Vielteilcheneigenschaften im Gleichgewicht mithilfe von Wahrscheinlichkeitsverteilungen genauer untersuchen.

5.1 Quasiklassische Näherung für die Zustandssumme.

Ist der Entartungsparameter

$$\chi = n\Lambda_{\text{th}}^3 \ll 1,$$

so ist der Überlapp der Wellenfunktionen gering und Quanteneffekte sind unerheblich.

Erinnerung 1: Hier ist $\Lambda_{\text{th}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$ die thermische DeBroglie-Wellenlänge.

Erinnerung 2: Die klassische kanonische¹ Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt sich aus der Hamiltonfunktion $H = H(\Omega) = H(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$

5.2 Maxwell-Boltzmann-Verteilung

In der klassischen kanonischen Verteilung finden wir also die Phasenraumdichte

$$P(\Omega, T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{Z(T, V, N)} e^{-\beta H(\Omega)},$$

mit der kanonischen Zustandssumme

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \int \frac{d\Omega}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta H(\Omega)}.$$

Für ein klassisches System aus N identischen Teilchen hat die Hamiltonfunktion die folgende allgemeine Form:

$$H(\Omega) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie, $T = H_p(\mathbf{p}) = H_p(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$, der zweite die potentielle Energie durch ein externes Feld, $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Der letzte Term, mit

¹Die großkanonische Verteilung wird analog konstruiert. Zusätzlich werden noch verschiedene Teilchenzahlen zugelassen $H \rightarrow H_N$, und je nach N hat H_N unterschiedlich viele Abhängigkeiten. In Normierung und (anderen) Berechnungen von Erwartungswerten muss immer zusätzlich über N summiert werden.

$\frac{N(N-1)}{2}$ Beiträgen, beschreibt die Wechselwirkung. Damit können wir den Hamiltonoperator aufspalten in einen impulsabhängigen und einen Koordinaten-abhängigen Anteil:

$$H(\Omega) = H_p(\mathbf{p}) + H_r(\mathbf{r}),$$

so dass wir im klassischen Fall² die Phasenraumdichte als Produkt zweier Faktoren schreiben können,

$$P(\Omega) = f_N(\mathbf{p}) \cdot W_N(\mathbf{r}).$$

Dabei haben wir zwei Größen definiert: Die Impulsverteilungsfunktion ist gegeben durch

$$\begin{aligned} f_N(\mathbf{p}) &= \int d^{3N} \mathbf{r} P(\Omega) = \tilde{C} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} \\ &= \prod_{i=1}^N \tilde{C} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} \stackrel{!}{=} \prod_{i=1}^N f(\mathbf{p}_i), \end{aligned}$$

wobei sich f noch weiter faktorisieren lässt: $f(\mathbf{p}_i) = f(p_{i,x})f(p_{i,y})f(p_{i,z})$, da $\mathbf{p}_i = \{p_{i,x}, p_{i,y}, p_{i,z}\}$. Wir finden nun die Normierungskonstante:

$$1 = \frac{1}{N!} \frac{1}{Z} \int \frac{d^{3N} r}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta H_r(\mathbf{r})} \frac{1}{C^{3N}} \prod_{i=1}^N \underbrace{\int dp_{i,x} e^{-\beta \frac{p_{i,x}^2}{2m}} C}_{=1} \cdot \underbrace{\int dp_{i,y} e^{-\beta \frac{p_{i,y}^2}{2m}} C}_{=1} \cdot \underbrace{\int dp_{i,z} e^{-\beta \frac{p_{i,z}^2}{2m}} C}_{=1}$$

Wir wählen die Normierung so, dass jedes 1D-Integral normiert ist. Wir berechnen C als

$$\int_{\mathbb{R}} dp e^{-\alpha p^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{C} = \sqrt{2\pi m k_B T} \equiv p_{\text{th}}.$$

Der Impuls p_{th} wird auch als **thermischer Impuls** bezeichnet. Wir finden also die Impulsverteilung eines Teilchens als

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}}, \quad \text{Maxwell-Verteilung}$$

²Beachte: in der Quantenmechanik ist das anders: die Beiträge kommutieren nicht, und es ist somit keine Faktorisierung möglich!