

Abbildung 3.3: Die Phasenraumpunkte des 1D-harmonischen Oszillators, die mit einer gegebenen Energie E vereinbar sind, liegen auf einer Ellipse, der Phasenraumtrajektorie zu dieser Energie.

stattfindet, sind die Teilchenzahl N und die Energie E fix, d.h. lediglich Zustände mit N Teilchen und der Energie E sind möglich. Oft betrachtet man ein System, das eingeschlossen in ein Volumen V ist. Für den allgemeinen Fall lassen wir noch weitere Parameter "a" zu, zum Beispiel externe Felder. Die festlegenden Parameter sind also N, V, E, a .

A: Wir betrachten ein **klassisches System** aus N Teilchen, d.h. der Phasenraum $\Gamma_{en} \subseteq \mathbb{R}^{6N}$ besitzt $6N$ Dimensionen. Am Beispiel des 1D-harmonischen Oszillators finden wir die Hamiltonfunktion

$$H(x, p_x) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2 = E,$$

welche für zeitunabhängige Zwangsbedingung gleich der Energie ist. Die Menge der Ω , die mit E vereinbar sind, sind die *Mikrozustände des mikrokanonischen Ensembles* (also im allgemeinen Fall die Koordinaten und Impulse aller Teilchen) und liegen auf einer Ellipse, siehe Abbildung 3.3. Wir untersuchen nun, mit welcher Wahrscheinlichkeitsdichte diese auftauchen müssen.

Wir setzen die Dichte auf $f_N(\Omega) = 0$, falls $H_N(\Omega) \neq E$, und $f_N(\Omega) = \infty$ sonst. Dabei wählen wir f_N proportional zu einer Deltafunktion, um die Normierung zu diskutieren

$$f_N(\Omega) = \frac{1}{Z} \delta[H(\Omega) - E] \quad \text{mikrokanonische Verteilung}$$

mit der mikrokanonischen Zustandssumme (bzw. im kontinuierlichen Fall auch *Zustandsintegral*) Z . Diese ist gegeben durch

$$Z_{\text{mikr}} = \int d^{6N} \Omega \delta[H(\Omega) - E] \quad \text{mikrokanonisches Zustandsintegral}$$

und gewährleistet die Normierung, $\int d^{6N}\Omega f(\Omega) = 1$. In allen hier relevanten Fällen entspricht das $6N$ -dimensionale Integral, dank der Deltafunktion, einem Integral über eine $6N - 1$ -dimensionale Untermannigfaltigkeit (Hyperfläche)⁷. Die praktische Berechnung der mikrokanonischen Zustandssumme ist nur in Spezialfällen möglich.

In obiger Definition ging ein entscheidendes **Postulat** ein: Alle Mikrozustände, die mit den gegebenen makroskopischen Parametern N, V, E, a vereinbar sind, sind gleichwahrscheinlich. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Maximum-Entropie-Verfahren, welches unter diesen Voraussetzungen konstante Wahrscheinlichkeiten ergibt. Damit lässt sich auch schreiben

$$Z_{\text{mikr}}(N, V, E, a) = \frac{1}{P(N, V, E, a)} = \text{const.}$$

Kommentar:

- Exakte (infinitesimal kleine) Phasenraumpunkte sind lediglich ein Modell, das praktisch nicht realisierbar ist.
- Daher ist eine Diskretisierung sinnvoll, und zwar für alle Dimensionen, da $\Delta x_i \Delta p_i \geq \hbar/2$ nach der Heisenberg'schen Unschärferelation gilt. Eine bessere Auflösung ist also gar nicht möglich.
- Eine sinnvolle Wahl können also Phasenraum-Zellen in $3D$ für N Teilchen sein mit

$$\Delta\Gamma = (2\pi\hbar)^{3N}.$$

Für Integrale gilt dann $\int \frac{dx dp}{2\pi\hbar}$ nach Konvention.⁸

- Auch experimentell sind x_i, p_i nur mit endlicher Genauigkeit bestimmbar (durch Messapparatur und die Heisenberg-Unschärferelation bedingt), d.h. auch die Energie E ist nicht exakt messbar. In der Praxis erwartet man also Energien in einem Intervall, $E_{\text{ges}} \in [E, E + \Delta E]$. Dieses Problem ist in der Quantenstatistik automatisch gelöst, wie wir im Folgenden sehen werden.

B: Quantensystem aus N Teilchen im mikrokanonischen Ensemble.

Am Beispiel des eindimensionalen unendlich tiefen Kastens finden wir die Eigenenergien

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{\pi^2 \hbar^2 k^2}{2mL^2}, \quad k = 1, 2, \dots \\ &= \frac{p_k^2}{2m}, \quad p_k = \frac{\hbar\pi}{L} k, \end{aligned}$$

⁷Man beachte jedoch die Rechenregeln bei Verkettung mit der δ -Funktion, $\delta[f(x)] = \sum_i \delta(x - x_i) / |f'(x_i)|$, wobei die x_i die Nullstellen von f sind. Damit wird auf der Hyperfläche insbesondere nicht die 1-Funktion integriert, sondern die $\frac{1}{\|\nabla H\|_2}$ -Funktion. Auch kann $\delta(E - H) = \frac{d}{dE} \Theta(E - H)$ hilfreich sein.

⁸Die Wahl dieses Faktors haben wir bereits in der Quantenmechanik begründet. Die Wellenfunktion eines freien Teilchens in einer Dimension mit Impuls p_x ließ sich normieren mit dem Resultat

$$\begin{aligned} \Psi_{p_x}(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_x x / \hbar}, \\ \rho_{p_x}(x) &= |\Psi_{p_x}(x)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \end{aligned}$$

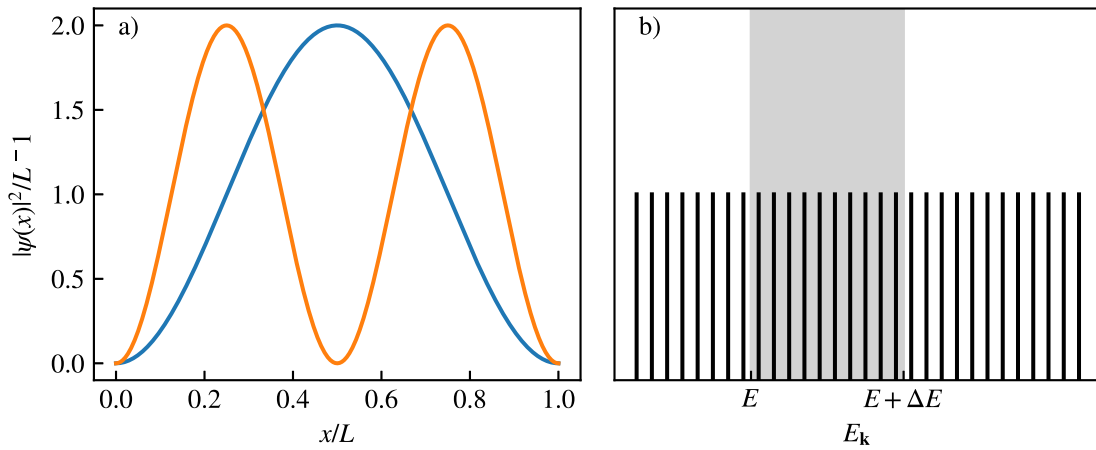


Abbildung 3.4: a) Wahrscheinlichkeitsdichte der niedrigsten Eigenzustände des Potentialkastens. Auch in der Dichte sind Oszillationen, die Vielfache einer Grundfrequenz sind, erkennbar. b) Schematische Darstellung des mikrokanonischen Ensembles: Alle Zustände mit Energien im Intervall $[E, E + \Delta E]$ zählen zum Ensemble (sind Mikrozustände), alle anderen nicht.

mit den diskreten Impulsen p_k , vgl. Abb. 3.4 a). Der Abstand zwischen zwei Energieniveaus $\Delta E_k = E_{k+1} - E_k \sim \frac{1}{L^2}$. Diese Eigenschaft gilt auch für würfelförmigen 3D-Potentialkästen mit Länge $L = V^{1/3}$. Führen wir weiter die Teilchendichte $n = N/L^3$ ein, so finden wir, dass im 3D-Kasten $\Delta E_k \sim \frac{n^{2/3}}{N^{2/3}}$ gilt, was im thermodynamischen Limes (Dichte n konstant, aber $N, L \rightarrow \infty$) wie $\mathcal{O}(N^{-2/3})$ geht. Wir erhalten also, dass die Energieniveaus im thermodynamischen Limes quasi-kontinuierlich werden.

Diese Beobachtung gilt allgemein: In großen Quantensystemen werden die Eigenenergien $E_{\mathbf{k}}(V, N, a)$ mit

$$\hat{H}(V, N, a)|\mathbf{k}a\rangle = E_{\mathbf{k}}(V, N, a)|\mathbf{k}a\rangle$$

kontinuierlich. Der Zustand $|\mathbf{k}a\rangle$ mit $\mathbf{k} = k_1, \dots, k_N$ ist dabei ein N -Teilchen-Eigenzustand des Hamiltonians $\hat{H}(V, N, a)$. Die Argumente V, N, a des N -Teilchen-Eigenwertes $E_{\mathbf{k}}$ notieren eine parametrische Abhängigkeit, wie im obigen Beispiel die Eigenenergien von L abhängen. Im Allgemeinen wird in Systemen mit Wechselwirkung ein Teil der Entartung aufgehoben (welche in demselben System ohne Wechselwirkung existieren könnte), wodurch die Vielteilchenenergien noch einmal „kontinuierlicher“ werden.

Fazit: Mit einem Makrozustand $(N, V, [E + \Delta E])$ vereinbar sind alle Mikrozustände mit Energie $E_{\mathbf{k}} \in [E, E + \Delta E]$, siehe Abbildung 3.4 b), womit wir den Zusammenhang zwischen makroskopischen und mikroskopischen Zuständen dieses Systems gefunden haben.

Analog zum klassischen Fall wird die Entropie maximal, wenn alle Zustände innerhalb des Energieintervalls gleichwahrscheinlich sind:

$$P_{\mathbf{k}}^{\text{mikr}}(E; V, N, a) = \frac{1}{Z_{\text{mikr}}(E, V, N, a)} \Delta[E - E_{\mathbf{k}}(V, N, a)], \quad (3.5)$$

mit einer **verbreiterten Deltafunktion** $\Delta(x) = 1$, für $x \in [-\Delta x, 0]$ und $\Delta(x) = 0$ sonst.

Durch die **mikrokanonische Zustandssumme**

$$Z_{\text{mikr}}(E, V, N, a) = \sum_{\mathbf{k}} \Delta[E - E_{\mathbf{k}}(V, N, a)] = \sum_{E_{\mathbf{k}} \in [E, E + \Delta E]} 1 \quad \text{mikrokanonische Zustandssumme}$$

sind die Wahrscheinlichkeiten auf 1 normiert. Die mikrokanonische Zustandssumme beschreibt direkt die Zahl der Zustände im vorgegebenen Energieintervall (daher auch der Name), s. auch Abb. 3.4.

Dichteoperator im mikrokanonischen Ensemble.

Für Elemente einer N -Teilchen-Energie-Eigenbasis $|\mathbf{k}\rangle, |\mathbf{k}'\rangle$, die orthonormiert sein soll, also $\langle \mathbf{k}a | \mathbf{k}'a \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$, gilt

$$\hat{\varrho}^{\text{mikr}} = \sum_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}}^{\text{mikr}} |\mathbf{k}a\rangle \langle \mathbf{k}a| = \frac{1}{Z_{\text{mikr}}} \sum_{\mathbf{k}} \Delta[E - E_{\mathbf{k}}(V, N, a)] |\mathbf{k}a\rangle \langle \mathbf{k}a| \quad (3.6)$$

$$\langle \mathbf{k} | \hat{\varrho}^{\text{mikr}} | \mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} P_{\mathbf{k}}^{\text{mikr}}(E, V, N, a),$$

wie man durch direktes Einsetzen der Definition (3.6) erhält. Das ist im Einklang damit, dass im Gleichgewicht \hat{H} zeitunabhängig ist, und daher $[\hat{\varrho}, \hat{H}] = 0$ (siehe von-Neumann-Gleichung) gilt, so dass $\hat{\varrho}^{\text{mikr}}$ gemeinsame Eigenzustände mit \hat{H} hat.

Die klassische mikrokanonische Zustandssumme geht aus der quantenmechanischen hervor unter der Annahme, dass die Energieniveaus kontinuierlich sind, und unter dem Grenzwert $\lim_{\Delta E \rightarrow 0} Z_{\text{mikr}}(\Delta E) / \Delta E$.

3.3 Statistische Entropie im mikrokanonischen Ensemble

Mit Definition (3.1) und den Wahrscheinlichkeiten P_k der Mikrozustände, Glg. (3.5), berechnen wir nun die Entropie im mikrokanonischen Ensemble (wir verwenden im Folgenden alternativ den Index μ an Stelle von "mikr"):

$$S_{\mu}(E, V, N, a) = -k_B \sum_{n=1}^{\infty} P_n \ln P_n = -k_B \sum_{E_k \in [E, E + \Delta E]} P_k \ln \frac{1}{Z_{\mu}} = k_B \ln Z_{\mu} \underbrace{\sum_{E \in [E, E + \Delta E]} P_k}_{=1}$$

$$S_{\mu}(E, V, N, a) = k_B \ln Z_{\mu}(E, V, N, a).$$

**Entropie im
mikrokanonischen Ensemble** (3.7)

Diese Größe ist sinnvoll und nichtnegativ, wenn die Zahl der Mikrozustände $Z_{\text{mikr}} \geq 1$. Ansonsten ist das Intervall ΔE zu schmal gewählt und physikalisch nicht sinnvoll für ein Vielteilchensystem.

Damit ist S sowohl durch die Mikrozustände als auch durch die makroskopische Größe Z_{mikr} definiert. S maximiert die Entropie unter der Zwangsbedingung $E_k \in [E, E + \Delta E]$. Dies ist auch im Einklang mit der Informationsinterpretation: Dadurch, dass alle mit der Zwangsbedingung verträglichen Zustände gleichwahrscheinlich sind, ist der „Entartungsgrad“ des Makrozustandes maximal.

Bemerkung: Dieses Ergebnis stimmt mit Boltzmanns statistischer Interpretation der Entropie, Glg. (3.3), überein: seine Größe W entspricht also der Zustandssumme, wobei das Postulat der Gleichwahrscheinlichkeit benutzt wurde.

Die mikrokanonische Entropie enthält eine gewisse Willkür dadurch, dass sie mit der Größe des Intervalls ΔE verknüpft ist. Verschiedene ΔE korrespondieren zu unterschiedlichen „Energieauflösungen“ in S . Aber ähnlich wie bei der Energie, ist der Absolutwert (bzw. der Nullpunkt

der Energie) i.d.R. unerheblich. Wichtig sind Differenzen bzw. Vergleiche von Entropiewerten für verschiedene Zustände.

Wir fassen nun einige Eigenschaften der mikrokanonischen Entropie zusammen.

Eigenschaften der Entropie, Glg. (3.7):

- (1) Additivität: Gegeben seien zwei *unabhängige* Teilsysteme mit jeweils Wahrscheinlichkeiten $\{P_i\}$ bzw. $\{Q_j\}$. Dann ist die Gesamtentropie gegeben durch

$$\begin{aligned} S &= - \sum_{ij} P_i Q_j \ln(P_i Q_j) = - \sum_{ij} P_i Q_j (\ln P_i + \ln Q_j) = \\ &= - \sum_i P_i \ln P_i - \sum_j Q_j \ln Q_j = S_1 + S_2. \end{aligned}$$

Beim dritten Gleichheitszeichen wurde die Normiertheit der P_i bzw. Q_j verwendet.

- (2) Extremalprinzip: Die mikrokanonische Gesamtheit maximiert die Entropie, vgl. Abschnitt 3.1.2.
- (3) 2. Hauptsatz: Nach (2) besitzt jeder andere makroskopische Zustand $\{\tilde{P}_j\}$ eine kleinere Entropie als die Gleichverteilung, $\tilde{S} \leq S_\mu$, d.h. wenn $\{\tilde{P}_i\}$ der Anfangszustand ist, wächst S an. Die Monotonie für alle Zeiten t , $\frac{d}{dt}S(t) \geq 0$, können wir allgemein nicht zeigen, da wird alle Informationen über die Dynamik des Systems aufgegeben haben. Dies ist eine Konsequenz aus der Annahme über die Stationarität.
- (4) Die mikroskopische Dynamik erhält die Entropie. Dies ist eine Konsequenz der Reversibilität der (klassischen oder Quanten-)Mechanik (isoliertes System).

Beweis für den Quantenfall: Die mikroskopische Entropie, $\frac{S}{k_B} = -\text{Tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho}$, berechnet sich zu einem Zeitpunkt $t > t_0$, ausgedrückt mithilfe des unitären Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}(t, t_0)$ durch

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= \hat{U}(t, t_0) \hat{\rho}_0 \hat{U}^\dagger(t, t_0), \quad i\hbar \partial_t \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0), \quad \hat{\rho}_0 = \hat{\rho}(t_0) \\ S(t) &= -\text{Tr} \hat{\rho}(t) \ln \hat{\rho}(t) = -\text{Tr} \left\{ \hat{U} \hat{\rho}_0 \hat{U}^\dagger \hat{U} \ln \hat{\rho}_0 \hat{U}^\dagger \right\} = -\text{Tr} \left\{ \hat{U} \hat{\rho}_0 \ln \hat{\rho}_0 \hat{U}^\dagger \right\} \\ &= -\text{Tr} \left\{ \hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{\rho}_0 \ln \hat{\rho}_0 \right\} = -\text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_0 \ln \hat{\rho}_0 \right\} = S(t_0). \end{aligned}$$

Dabei wurde die Unitarität $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger$ genutzt, sowie die Invarianz der Spur unter zyklischer Vertauschung der Operatoren. Diese lässt sich einfach zeigen durch Einfügen von Einsen. Wir erhalten also, dass die Entropie zu einem späteren Zeitpunkt dieselbe ist wie zum Anfangszeitpunkt. Analog kann man die Rechnung bei t beginnen und dann rückwärts bis nach t_0 propagieren (Unitäre Zeitentwicklung!) und findet hier ebenso Entropieerhaltung.

Wir erwarten also, dass $\frac{dS}{dt} > 0$, nur bei einer irreversiblen Dynamik auftreten kann. Solch eine “Dynamik” kann gegeben sein durch Prozesse wie statistische Mittelung, “Vergrößerung” (o. *coarse graining*) der mikroskopischen Dynamik (z.B. durch Mittelung über zufällige Einflüsse der Umgebung, d.h. gemittelte Anfangsbedingungen, Kräfte). Der Beweis hierfür lässt sich nur im Rahmen konkreter Nichtgleichgewichtstheorien führen, z.B. kinetischer Theorie (Boltzmanns H-Theorem), s. z.B. [Bonitz, 2016].

3.4 Mikrokanonische Entropie des idealen Gases. Gibbs-Paradoxon

Als erstes und repräsentatives Beispiel für ein Vielteilchensystem im mikrokanonischen Ensemble betrachten wir ein ideales nichtentartetes Gas, für das wir die Entropie berechnen wollen.

3.4.1 Kopplungs- und Entartungsparameter

Dieses wichtige Modellsystem ist durch folgende Eigenschaften bestimmt:

1. Die *Wechselwirkung* zwischen den einzelnen Teilchen ist vernachlässigbar, d.h. der *Kopplungsparameter* verschwindet:

$$\Gamma_{\text{cl}} := \frac{|\langle \hat{V} \rangle|}{\langle \hat{T} \rangle} \ll 1, \quad (3.8)$$

wobei \hat{V} die Wechselwirkungsenergie pro Teilchen und \hat{T} die kinetische Energie pro Teilchen bezeichnen. Für ein klassisches System ist $\langle \hat{T} \rangle \sim k_B T$ (dies zeigen wir im nächsten Kapitel). Die mittlere Wechselwirkungsenergie ist bestimmt durch die Abstandsabhängigkeit der Paarwechselwirkung. Für das Beispiel geladener Teilchen (Coulomb-Wechselwirkung) ist $\langle \hat{V} \rangle \sim \frac{1}{\bar{r}} \sim n^{1/3}$, wobei \bar{r} der mittlere Abstand zweier Teilchen ist. Für den klassischen Kopplungsparameter (3.8) geladener Teilchen gilt also $\Gamma_{\text{cl}} \sim \frac{n^{1/3}}{T}$.

2. *Quanteneffekte* sind vernachlässigbar, wenn der sog. *Entartungsparameter* verschwindet:

$$\chi := n \Lambda_{\text{th}}^3 \ll 1, \quad (3.9)$$

wobei wir die DeBroglie-Wellenlänge, h/p , für den Fall eines idealen klassischen Gases im thermodynamischen Gleichgewicht unter Verwendung des mittleren thermischen Impulses, $p_{\text{th}} = (2\pi m k_B T)^{1/2}$, benutzen, was auf die *thermische DeBroglie-Wellenlänge* führt:

$$\Lambda_{\text{th}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}},$$

Warum die Relation (3.9) gleichbedeutend mit klassischem Verhalten ist, kann man leicht ersehen: dazu rechnen wir die dort eingehenden Größen in Längen um: da $n \sim \bar{r}^{-3}$, entspricht der Entartungsparameter $\chi \sim (\Lambda_{\text{th}}/\bar{r})^3$. Klassisches Verhalten ($\chi \ll 1$) liegt vor, wenn der mittlere Teilchenabstand viel größer ist als die quantenmechanische Ausdehnung Λ der Teilchen (siehe Dichtematrix des homogenen Gases, Übungsaufgabe). Umgekehrt bedeutet $\Lambda \gtrsim \bar{r}$ (also $\chi \gtrsim 1$) einen starken Überlapp der Wellenfunktionen der Teilchen, wodurch Quanteneffekte wichtig werden⁹.

Aufgabe: Berechnen Sie Γ_{cl} und χ für ein homogenes Elektronengas und zeichnen Sie in der $\ln n$ - $\ln T$ -Ebene Linien konstanter Werte von Γ_{cl} und χ (0.1, 1.0, 10.0) ein.

3.4.2 Mikrokanonische Zustandssumme und Entropie des idealen schwach entarteten Gases

Wir betrachten ein schwach gekoppeltes ($\Gamma \ll 1$) und schwach entartetes ($\chi \ll 1$) Vielteilchensystem. Der quantenmechanische Überlapp der Teilchen ist also gering, so dass Verschränkung

⁹und damit u.a. auch Spin-Effekte, wodurch es auch zu unterschiedlichen thermodynamischen Eigenschaften von Bosonen und Fermionen kommt. Dies untersuchen wir später, in Kap. VI.

und Spin-Effekte keine Rolle spielen. Zur Berechnung der mikrokanonischen Zustandssumme müssen wir alle Mikrozustände zählen, deren Energie in einem vorgegebenen Intervall $[E - \Delta E, E]$ liegt. Hierzu definieren wir uns eine Hilfsgröße Φ :

$$\Phi(E, V, N) = \sum_j \Theta(E - E_j).$$

$\Phi(E, V, N)$ beschreibt also die Anzahl der Zustände mit einer Energie kleiner als E . Damit schreibt sich die mikrokanonische Zustandssumme elegant als

$$Z_\mu(E, V, N) = \Phi(E, V, N) - \Phi(E - \Delta E, V, N).$$

Im quantenmechanischen Potentialkasten¹⁰ schreiben wir nun¹¹

$$\Phi(E, V, N) = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=1}^{\infty} \Theta \left[E - \sum_{j=1}^{3N} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_j^2 \right], \quad (3.10)$$

wobei die Summe in der Theta-Funktion die $3N$ Energie-Beiträge der N Teilchen im 3-dimensionalen Kastenpotential (Box) beschreibt. Liegen die Energien sehr dicht im Vergleich zur Größe der Energiekugel, so ist diese Summe gut durch einen Integralausdruck genähert, welcher einfacher zu behandeln ist. Für diesen Übergang ersetzen wir (man überlege sich, woher der Faktor kommt, Stichwort Zustandsdichte)

$$\sum_{n_i=1}^{\infty} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \frac{L}{\pi \hbar}.$$

Damit ergibt sich

$$\Phi(E, V, N) = \frac{1}{2^{3N}} \frac{V^N}{(\hbar\pi)^{3N}} \int dp_1 \dots \int dp_{3N} \Theta \left[2mE - \sum_j p_j^2 \right].$$

Die Integrale beschreiben gerade das Volumen einer $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius $R = \sqrt{2mE}$. Dieses Volumen ist für geradzahliges¹² N gegeben durch

$$V_{3N}(R) = \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} R^{3N},$$

mit der Γ -Funktion, die die Funktionalgleichung $\Gamma(z + 1) = z \cdot \Gamma(z)$ erfüllt und mit speziellen Werten $\Gamma(0.5) = \sqrt{\pi}$ und $\Gamma(n + 1) = n!$ Damit ergibt sich

$$\Phi(E, V, N) = \frac{V^n}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{3N/2} \frac{(2mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)},$$

sodass wir finden

$$\Phi(E - \Delta E, V, N) = \Phi(E, V, N) \left(\frac{E - \Delta E}{E} \right)^{3N/2}.$$

¹⁰Aufgabe: Man formuliere die Schrödingergleichung für ein System von N nichtwechselwirkenden Teilchen in einem 3D Potentialkasten und bestimme die Eigenfunktionen und Energie-Eigenwerte.

¹¹Wir werden weiter unten sehen, dass dieser Ausdruck nicht vollständig ist. Man überlege, was fehlerhaft sein könnte.

¹²Es existiert eine ähnliche Formel für ungerades N , aber ebenfalls mit $V_{3N} \sim R^{3N}$.

Der hintere Faktor geht für $N \rightarrow \infty$ gegen 0 (man zeige dies explizit!), damit ist im thermodynamischen Limes dieser Term vernachlässigbar, und wir erhalten unsere Zustandssumme als

$$Z_0(E, V, N) \approx \Phi(E, V, N) = \frac{V^N \pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N} 3N/2 \Gamma(3N/2)}. \quad (3.11)$$

Wir schreiben die Gammafunktion um:

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = (3N/2)! \approx \left(\frac{3N}{2}\right)^{3N/2} \frac{1}{e^{3N/2}},$$

wo wir den Wurzelterm weggelassen haben, da wir nun den Logarithmus bilden, und dieser dort vernachlässigbar wird:

$$\frac{S_0}{k_B} = \ln Z_0(E, V, N) \approx N \left\{ \frac{3}{2} + \ln \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right\}. \quad (3.12)$$

Die +1 im Argument der Gammafunktion haben wir ebenfalls vernachlässigt. Dies ist unser Ergebnis für die Entropie eines idealen Gases. Wie wir allerdings sehen werden, ist dies noch nicht das Endresultat.

Diskussion: Wir erwarten, dass $S = N \cdot s(E/N, V/N)$ eine extensive Größe und s eine intensive Größe ist, wobei letztere nur abhängig von anderen intensiven Größen ist. An unserem Resultat kann man bereits erkennen, dass dies nicht der Fall ist. Dazu müsste das Volumen auch nur in der Kombination V/N auftreten, genau wie bei der vorliegenden Kombination E/N . Dies ist ein fundamentales Problem des gefundenen Ergebnisses, das wir später korrigieren werden. Aus diesem Grund verwenden wir für die Zustandssumme (3.11) und die Entropie (3.12) die temporären Bezeichnung Z_0 und S_0 . Ein Beispiel, bei dem sich dieses Problem besonders deutlich äußert, ist das *Gibbssche Paradoxon*.

3.4.3 Gibbssches Paradoxon

Wir betrachten ein isoliertes System idealer Teilchen in zwei benachbarten Boxen A und B , die durch eine Wand getrennt sind. In beiden Systemen herrsche jeweils die selbe Temperatur T , und derselbe Druck p . Die Boxen enthalten N_A (N_B) Teilchen, die die Volumina V_A bzw. V_B einnehmen. Wir untersuchen nun die Durchmischung nach Entfernung der Wand. Im Endzustand liegen nun die Teilchenzahlen N_A und N_B im Volumen $V_A + V_B$ vor. Wir möchten nun die Entropien vorher (1) und nachher (2) berechnen und daraus ihre Differenz, $\Delta S_0 = S_0^{(2)} - S_0^{(1)}$ (die *Mischungsentropie*), untersuchen.

Sowohl vorher als auch nachher liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht vor, für das das mikrokanonische Ensemble zutrifft. Wir nutzen, dass die Energie eines idealen Gases gegeben ist durch¹³ $E = \frac{3}{2} N k_B T$. Die Entropie ist additiv, so dass wir erhalten

$$\begin{aligned} S_0^{(1)} &= S_0^{(1)}(T, V_A, N_A) + S_0^{(1)}(T, V_B, N_B), \\ S_0^{(2)} &= S_0^{(2)}(T, V_A + V_B, N_A) + S_0^{(2)}(T, V_A + V_B, N_B). \end{aligned}$$

Damit steigt die Entropie durch den Misch-Prozess an:

$$\Delta S_0 = N_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} > 0. \quad (3.13)$$

¹³Das zeigen wir in Kürze.

Dies war zu erwarten, denn es handelt sich um einen irreversiblen Prozess (ähnlich wie bei unserem Beispiel mit der Diffusion), der zu einem wahrscheinlicheren Zustand strebt.

Gibbs-Paradoxon: Nun betrachten wir folgenden Spezialfall: was passiert, wenn Sorte B und Sorte A identisch sind? Die Rechnung läuft dann völlig analog und man erhält dasselbe Resultat (3.13) –in den Endformeln ist nur N_B durch N_A zu ersetzen: $\Delta S_0 > 0$, obwohl das System natürlich bereits zu Beginn durchmischt ist (Man stelle sich vor, man füge die Wand wieder ein).

Lösung des Gibbs-Paradoxons. Wir finden nun die Ursache dieses Paradoxons, sowie der Abweichung von der erwarteten Abhängigkeit der Entropiedichte $s_0 = S_0/N$ von ausschließlich intensiven Größen. Wir kehren zurück zur Berechnung der Zustandssumme: Der Ausdruck (3.10) für Φ enthält N Summen über $n_l = \{n_{lx}, n_{ly}, n_{lz}\}$ für alle Teilchen, welche auch Mehrfachzählungen enthalten, die durch Vertauschung auftreten: Ist Teilchen l im Zustand n_l und Teilchen p im Zustand n_p , so besitzt der Zustand, bei dem beide Teilchen ihre Quantenzahlen tauschen, dieselbe Energie und taucht ebenfalls in der Zustandssumme auf. Sind die Teilchen aber ununterscheidbar, so beschreiben beide Situationen denselben μ -Zustand, und dieser μ -Zustand wird zweimal gezählt. Insgesamt existieren bei N Teilchen $N!$ mögliche Vertauschungen der Teilchenindizes (bzw. der Quantenzahlen). Die korrekte Zustandssumme, die nur physikalisch verschiedene Mikrozustände enthält, ist also um einen Faktor $1/N!$ reduziert.

Da die Entropie im Wesentlichen durch einen Logarithmus gegeben ist, wird aus dem Faktor $1/N!$ in Φ in der Entropie ein additiver Beitrag, den wir mit S_{SYM} bezeichnen. Wir schreiben damit (der multiplikative Faktor in Φ führt zu einem additiven Beitrag in S)

$$S_\mu(E, V, N) = S_0(E, V, N) + S_{\text{SYM}}(N),$$

mit $S_{\text{SYM}}/k_B = -\ln(N!) \approx -\ln(N/e)^N = -N \ln(N) + N$ (Stirlingformel). Damit folgt für die Gesamtentropie **die korrigierte Formel**

Gesamtentropie des homogenen idealen Gases ohne Spin

$$\frac{1}{k_B} S_\mu(E, V, N) = \ln Z_\mu(E, V, N) = N \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3 N} \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (3.14)$$

Diese Formel hat die korrekte Struktur einer extensiven Größe: $S_\mu(E, V, N) = N \cdot s_\mu(E/N, V/N)$. Es lässt sich darüber hinaus leicht nachrechnen, dass dieses Ergebnis auch das Gibbs-Paradoxon löst.

Aufgabe: Man zeige, dass die mikrokanonische Entropie (3.14) im Fall identischer Teilchen $A \equiv B$, zu einer Mischungsentropie von 0 führt und das Gibbs-Paradoxon löst.

3.4.4 Thermodynamische Funktionen des idealen Gases im Mikrokanonischen Ensemble

In diesem Kapitel diskutieren wir die Information, die in der Entropie enthalten ist. Dazu verwenden wir das gefundene Resultat S_μ , Glg. (3.14), für das ideale Gas mit all seinen Abhängigkeiten von den Parametern E, V, N . Wir berechnen das vollständige Differential

$$dS_\mu = \left. \frac{\partial S_\mu}{\partial E} \right|_{V,N} dE + \left. \frac{\partial S_\mu}{\partial V} \right|_{E,N} dV + \left. \frac{\partial S_\mu}{\partial N} \right|_{E,V} dN.$$