

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

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

Für das ideale Gas finden wir aus Glg. (3.14)

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S_\mu}{\partial E} \right|_{V, N} &= N k_B \frac{3}{2} \frac{1}{E} := \frac{1}{T}, \\ \left. \frac{\partial S_\mu}{\partial V} \right|_{E, N} &= N k_B \frac{1}{V} := \frac{p}{T}, \\ \left. \frac{\partial S_\mu}{\partial N} \right|_{E, V} &= k_B \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3 N} \right)^{3/2} \right] = -k_B \ln \chi := -\frac{\mu}{T}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Die jeweils letzten Ausdrücke haben wir durch den Vergleich mit der Thermodynamik identifiziert¹⁴, unter der Annahme, dass beide Ausdrücke für die Entropie und die Koeffizienten vor den partiellen Ableitungen äquivalent sind:

$$dS_{\text{TD}} = \frac{1}{T_{\text{TD}}} (dU + p_{\text{TD}} dV - \mu_{\text{TD}} dN). \quad (3.16)$$

Aus diesen Ausdrücken finden wir sofort die bekannten Formeln für die Energie, den Druck und das chemische Potential des klassischen idealen Gases:

$$E = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (3.17)$$

$$pV = N k_B T, \quad (3.18)$$

$$\mu = k_B T \ln \chi, \quad (3.19)$$

wobei χ der Entartungsparameter (3.9) ist. Hier ist Gleichung (3.18) die bekannte *Zustandsgleichung*, sowie Gleichung (3.17) die *kalorische Zustandsgleichung* des idealen Gases.

Aufgabe: Man leite das Ergebnis (3.15) für die Ableitung der Entropie nach N her und zeige, dass sich das Resultat, wie angegeben, durch den Entartungsparameter ausdrücken lässt. Untersuchen Sie das Vorzeichen von μ , Glg. (3.19).

¹⁴Wir verwenden hier die *Gibbssche Fundamental-Gleichung* (3.16), die enie Kombination des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ist, die wir in Kapitel IV. herleiten werden. Auch verwenden wir die in der Thermodynamik übliche Abkürzung U für die *innere Energie*, die wir im nächsten Kapitel diskutieren werden.

3.4.5 Allgemeiner Zusammenhang zwischen Mikrokanonischer Zustandssumme und Thermodynamischen Funktionen. Temperatur. Operatoren des Drucks und des chemischen Potentials

Obige Relationen, die wir für das ideale Gas gefunden haben, nehmen wir nun als Grundlage, um Temperatur, Druck, und chemisches Potential für beliebige Systeme¹⁵ zu definieren und in Beziehung zum Hamilton-Operator zu setzen:

$$\begin{aligned} S_\mu(E, V, N) &= k_B \ln Z_\mu(E, V, N) \\ \frac{1}{k_B T} &= \frac{\partial}{\partial E} \ln Z_\mu \Big|_{V, N} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial E} S_\mu(E, V, N) \Big|_{V, N} \\ \frac{p}{k_B T} &= \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_\mu \Big|_{E, N} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial V} S_\mu(E, V, N) \Big|_{E, N} \\ -\frac{\mu}{k_B T} &= \frac{\partial}{\partial N} \ln Z_\mu \Big|_{E, V} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial N} S_\mu(E, V, N) \Big|_{E, V}. \end{aligned}$$

Hat man Kenntnis über die Zustandssumme, kann man also diese Größen, auch ohne die Entropie zu kennen, berechnen. Wir drücken diese Größen als Erwartungswerte quantenmechanischer Operatoren aus. Dazu setzen wir formal

$$\begin{aligned} \hat{\mu} &= \frac{\partial \hat{H}}{\partial N} \Big|_{E, V}, \quad \mu := \langle \hat{\mu} \rangle_\mu = \text{Tr} \hat{\mu} \hat{\varrho}^\mu, \\ \hat{p} &= -\frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \Big|_{E, N}, \quad p := \langle \hat{p} \rangle_\mu = \text{Tr} \hat{p} \hat{\varrho}^\mu, \end{aligned}$$

wobei die Spur mit Eigenzuständen $|k\rangle$ des Hamiltonoperators zu berechnen ist. Wir überprüfen, ob diese Definitionen sinnvoll sind:

$$\begin{aligned} \frac{p_{\text{TD}}}{k_B T_{\text{TD}}} &= \frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial V} \Big|_{E, N} = \frac{1}{Z_\mu} \frac{\partial}{\partial V} \sum_k \Delta[E - E_k(V, N)] \\ &= \frac{1}{Z_\mu} \sum_k \left(-\frac{\partial E_k}{\partial V} \right) \frac{\partial}{\partial E} \Delta(E - E_k) \\ &\approx \frac{1}{Z_\mu} \frac{\partial}{\partial E} \sum_k \left(-\frac{\partial E_k}{\partial V} \right) \cdot \Delta(E - E_k) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \\ &= \frac{1}{Z_\mu} \frac{\partial}{\partial E} \sum_k p_{kk} \varrho_k^\mu \cdot Z_\mu. \end{aligned} \tag{3.20}$$

Dabei wurde die Kettenregel $\partial_V = (\partial_V E_k) \partial_{E_k}$ genutzt sowie $\partial_{E_k} \approx -\partial_E$. Im letzten Schritt wurden die Diagonalelemente $-\frac{\partial E_k}{\partial V} = p_{kk}$ des Druckoperators definiert, sowie $\Delta(E - E_k) = \varrho_k^\mu Z_\mu$ ersetzt. ϱ_k^μ hat hier die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeit für den Eigenzustand $|k\rangle$ des Hamiltonoperators. Wir fassen dies zusammen und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{p_{\text{TD}}}{k_B T_{\text{TD}}} &= \frac{1}{Z_\mu} \frac{\partial}{\partial E} \langle \hat{p} \rangle_\mu \cdot Z_\mu = \langle \hat{p} \rangle_\mu \frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial E} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \\ &= \frac{\langle \hat{p} \rangle_\mu}{k_B T_{\text{TD}}}. \end{aligned}$$

¹⁵Wir behalten den Subscript μ für das Mikrokanonische Ensemble bei, er impliziert jetzt aber nicht mehr das ideale Gas.

Damit erhalten wir $p_{\text{TD}} = \langle \hat{p} \rangle_\mu$, was wir zeigen wollten. In Glg. (3.20) gingen in der Rechnung nur die Diagonalelemente des Druckoperators, p_{kk} , in der Energiebasis ein. Wir überprüfen nun, dass dies auch ausreicht:

$$\hat{p} = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial V},$$

$$\langle k | \hat{p} | k' \rangle = -\langle k | \partial_V \hat{H} | k' \rangle = -\frac{\partial E_k}{\partial V} \delta_{kk'}.$$

Damit reichten die genutzten (diagonalen) Matrixelemente aus, um den Operator darzustellen. Analog können wir vorgehen, um zu bestätigen, dass der Operator des chemischen Potentials gegeben ist durch

$$\hat{\mu} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial N} = \hat{H}(N+1) - \hat{H}(N).$$

Durch die rechte Seite wird ausgedrückt, dass nur ganzzahlige N physikalisch sinnvoll sind. Das Ergebnis der Ableitung ist

$$\frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial N} \approx -\frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial E} \langle \hat{\mu} \rangle_\mu, \quad \langle \hat{\mu} \rangle_\mu = \sum_k \mu_{kk} \varrho_k^\mu.$$

Dabei gilt analog $\mu_{kk'} = [E_k(N+1) - E_k(N)] \delta_{kk'}$.

Bemerkung: Der Operator $\hat{\mu}$ ist nur über die Matrixelemente definierbar, da $\partial_N \hat{H}$ Hilberträume verschiedener Größe miteinander verknüpft.

Zusammenfassung: Für das mikrokanonische Ensemble gilt allgemein die *Gibbs'sche Fundamentalgleichung*

$$\frac{dS_\mu(E, V, N)}{k_B} = \frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial E} \{dE + \langle \hat{p} \rangle_\mu dV - \langle \hat{\mu} \rangle_\mu dN\} = \frac{dS_{\text{TD}}}{k_B}, \quad (3.21)$$

wenn wir die entsprechenden thermodynamischen Größen wie folgt einführen:

$$\frac{1}{k_B T_{\text{TD}}} = \frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial E},$$

$$p_{\text{TD}} = \langle \hat{p} \rangle_\mu = \sum_k p_{kk} \varrho_k^\mu = \text{Tr } \hat{p} \hat{\varrho}^\mu,$$

$$\mu_{\text{TD}} = \langle \hat{\mu} \rangle_\mu = \sum_k \mu_{kk} \varrho_k^\mu = \text{Tr } \hat{\mu} \hat{\varrho}^\mu.$$

Damit ist es uns gelungen, die thermodynamischen Größen mikroskopisch zu begründen, und zwar für ein beliebiges System mit Wechselwirkung. Die Resultate sind gültig im thermodynamischen Limes, in welchem zusätzlich vorhandene Terme, die von der Ordnung $\mathcal{O}(1/N)$ sind, verschwinden. Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung (3.21) lässt sich umformen in eine Beziehung zwischen allen relevanten Energiebeiträgen und ist damit die mikroskopische Grundlage für den Energieerhaltungssatz in der Statistischen Physik bzw. den ersten Hauptsatz der Wärmelehre.

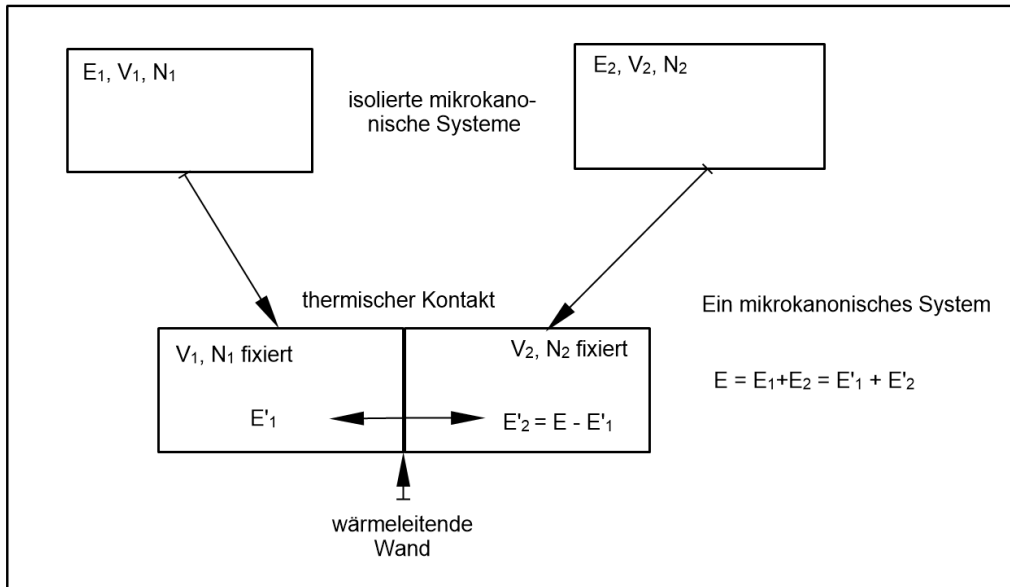


Abbildung 3.5: Zwei mikroskopische Systeme (oben) werden in thermischen Kontakt gebracht und gehen in ein einheitliches mikroskopisches System über. Dabei ändert sich nur die Energie in den beiden Teilen, bei fixierter Gesamtenergie. Volumina und Teilchenzahlen bleiben fixiert. Ein stabiles Gleichgewicht (Maximum der Entropie) ist erreicht, wenn sich gleiche Temperaturen eingestellt haben, s. Rechnung.

3.5 Systeme mit thermischem Kontakt. Temperatur. Kanonisches Ensemble

3.5.1 Systeme mit thermischem Kontakt. Temperatur

Wir untersuchen nun einige Eigenschaften von Systemen im thermischen Kontakt, d.h. Energieaustausch zwischen beiden Teilsystemen sei möglich, Teilchenaustausch oder Deformationen (Volumenänderung) hingegen nicht. Auch mögen äußere Felder keine Rolle spielen. Zur Illustration betrachten wir das Beispiel von zwei isolierten Teilsystemen, s. Abb. 3.5. Bei thermischem Kontakt, z.B. durch eine wärmeleitende Wand, tauschen beide Teile nur Energie aus. Die Frage lautet dann: was ist der *stabile Endzustand* (der neue Gleichgewichtszustand), der sich spontan einstellt? Mathematisch bedeutet das, die *Entropie zu maximieren bezüglich des einzigen offenen Parameters*, durch den sich die End-Mikrozustände unterscheiden – die Verteilung der Energie auf beide Systemteile, bei fixierten Teilchenzahlen, Teilvolumina und Gesamtenergie. Das heißt, es gilt

$$E_1 + E_2 = E \equiv E'_1 + E'_2$$

so dass nur E'_1 zu bestimmen ist, da dann auch $E'_2 = E - E'_1$ festgelegt ist. Durch die Definition der Entropie lässt sich diese Frage direkt lösen: Wir maximieren die Gesamtentropie, S_{12} bezüglich E'_1 :

$$\begin{aligned} S_{12} &= S_1(E'_1, V_1, N_1) + S_2(E - E'_1, V_2, N_2) \rightarrow \text{Max}, \\ 0 &\equiv \frac{\partial S_{12}}{\partial E'_1} \Big|_{V_1, N_1, V_2, N_2, E} = \frac{\partial S_1}{\partial E'_1} \Big|_{V_1, N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E'_1} \Big|_{V_2, N_2, E} \\ &= \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}, \quad \text{mit der Definition} \quad \frac{1}{T} := \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V, N}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

wobei der Vorzeichenwechsel in Glg. (3.22) aus dem Übergang von der Differentiation nach E'_2 auf E'_1 resultiert. Aus Glg. (3.22) folgt sofort, dass Gleichgewicht zwischen beiden Teilsystemen dann erreicht ist, wenn sie gleiche Temperaturen aufweisen, wobei die (inverse) Temperatur über die Ableitung der Entropie nach der Gesamtenergie definiert ist.

Aus diesem Resultat ziehen wir eine Reihe wichtiger Schlussfolgerungen:

- (i) Da die Wahl der Teilsysteme in Abb. 3.5 völlig beliebig war, lässt sich die Prozedur beliebig erweitern. Für den Fall von 3 Teilsystemen A, B, C sollte aus $T_A = T_C$ und $T_B = T_C$ auch $T_A = T_B$ folgen, und analog in einer noch größeren Zahl von (willkürlich ausgewählten) Teilen – die Temperatur in allen Systemteilen ist im Gleichgewicht gleich. Die Allgemeingültigkeit dieses statements im TD Gleichgewicht ist eine Hypothese, die die Aussage des **“0. Hauptsatzes”** der Wärmelehre bildet¹⁶.
- (ii) Bemerkung: $\beta = \frac{1}{k_B T}$ hat die Dimension 1/Energie, was man sich leicht entweder anhand der Dimension von k_B verdeutlicht, oder anhand des Boltzmannfaktors $e^{-E/k_B T}$, bei dem der Exponent einheitenlos sein muss.
- (iii) Aus der Beziehung $S \sim \ln(Z)$ lassen sich weitere Schlussfolgerungen ziehen: Wenn das Energiespektrum nach oben unbeschränkt ist (z.B. bei den Translationsfreiheitsgraden), so finden wir

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial E} \ln Z > 0,$$

die Temperatur ist also positiv.

- (iv) Analog können *Negative absolute Temperaturen* auftreten, wenn das Energiespektrum von oben beschränkt ist:

Beispiel: ortsfeste Spins (z.B. im Festkörper) im B -Feld, 2 Teilchen:

$$\begin{cases} E(\uparrow) &= \frac{1}{2} \\ E(\downarrow) &= -\frac{1}{2} \end{cases} \xrightarrow{N=2} \begin{cases} \downarrow\downarrow, & -1 \\ \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow & 0 \\ \uparrow\uparrow, & 1 \end{cases}$$

Mit Anwachsen der Energie erhöht sich zunächst die Zahl der Mikro-Zustände von 1 auf 2, wobei die Temperatur positiv ist. Gleichzeitig finden wir, dass die Temperatur auch negativ werden kann für Energien in der Nähe von Null: dort nimmt die Zahl der Mikrozustände von 2 auf 1 ab. Dieses Beispiel kann auch direkt auf makroskopische N -Teilchen-Systeme verallgemeinert werden. Solche Situationen können experimentell bei hohen Energien realisiert werden. Negative absolute Temperaturen (die durchaus in der aktuellen Forschung untersucht werden) sind also nichts Unphysikalisches, sondern eine Folge unserer Definition und eine Eigenschaft der Zustandssumme.

- (v) Änderung der Entropie auf dem *Weg zum Gleichgewicht* für zwei Teilsysteme: Wir betrachten wieder das Beispiel aus Abb. 3.5 und die Änderung der Entropie, wenn beide Systeme in Kontakt gebracht werden:

$$\begin{aligned} dS_{12} &= dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \underbrace{dE_2}_{=-dE_1} \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 > 0. \end{aligned}$$

¹⁶Diese Aussage gilt zusätzlich zum 1., 2. und 3. Hauptsatz, die wir in Kap. IV diskutieren werden.

Hieraus können wir schlussfolgern (für $T_1, T_2 > 0$), dass die *Energie stets vom wärmeren Teilsystem zum kälteren Teilsystem fließt*, denn $T_1 > T_2 \Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} < 0 \Rightarrow dE_1 < 0$, d.h. System 1 verliert Energie. Für $T_2 < T_1$ gilt Analoges.

Beim Wärmeausgleich verliert das System mit der höheren Temperatur Entropie und die Entropie des anderen Systems steigt, allerdings überwiegt letzterer Prozess und insgesamt steigt die Entropie an.

(vi) Die Temperatur hängt direkt mit der Energie zusammen.

Beispiel ideales Gas. $\frac{E}{N} = \frac{3}{2}k_B T$

Derartige Stabilitätsbetrachtungen des GG-Zustandes bezüglich Störungen (Änderung eines Parameters) werden wir noch an vielen Stellen antreffen. Das Konzept der Entropie ist dafür sehr effektiv.

3.5.2 Herleitung des Kanonischen Dichteoperators

Wir betrachten nun eine asymmetrische Situation, Abb. 3.6: Ein kleines System „S“ sei im thermischen Kontakt mit der viel größeren Umgebung „U“ (oder auch „Thermostat“, „T“) ¹⁷. Das Gesamtsystem T+S sei isoliert und mikrokanonisch beschrieben mit Parametern

$$\begin{aligned} N_T &\gg N_S \\ V_T &\gg V_S \\ T_T &\approx \text{const} \approx T_S = T \end{aligned}$$

Die innere Energie U_S sei nicht konstant. Wir suchen nun nach der wahrscheinlichsten Energieverteilung für das kleine System, P_S .

Das quantenmechanische Problem wird formuliert durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_T + \hat{H}_{ST},$$

wobei wir den letzten Term, der die Wechselwirkung beschreibt, im thermodynamischen Limes vernachlässigen, da er nur in der Nähe der Grenzregion relevant ist ¹⁸. Wir suchen nun also gemeinsame Eigenzustände von \hat{H}_S und \hat{H}_T . Unter der gut gerechtfertigten Annahme, dass diese beiden Operatoren kommutieren, finden wir gemeinsame Eigenzustände durch einen Produktansatz:

$$\begin{aligned} |\Psi_{ST}^{ij}\rangle &\approx |\Psi_S^i\rangle |\Psi_T^j\rangle, \quad |\Psi_S^i\rangle \in \mathcal{H}_S, \quad |\Psi_T^j\rangle \in \mathcal{H}_T, \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_T, \\ \hat{H} |\Psi_{ST}^{ij}\rangle &\approx (E_S^i + E_T^j) |\Psi_{ST}^{ij}\rangle \end{aligned}$$

Dabei gilt für alle Mikrozustände $|\Psi_{ST}^{ij}\rangle$ mit den Quantenzahlen (i, j) :

$$E^{ij} = E_S^i + E_T^j = U_0 = \text{const}.$$

Die Dichtematrix des Gesamtsystems im Gleichgewicht (mikrokanonisch),

$$\langle ij | \hat{\rho}^{ST} | i' j' \rangle = \rho_{ij}^{ST} \delta_{ii'} \delta_{jj'}$$

¹⁷Man überlege sich Beispiele.

¹⁸Das setzt voraus, dass die Teilchenzahl im System S hinreichend groß ist, da die Rolle von Oberflächenbeiträgen mit $N^{-1/3}$ verschwindet.