

## Thermodynamik und Statistik

### I Hauptsätze der Thermodynamik

#### §1 *Temperatur und Wärme*

Die Thermodynamik hat eine lange Geschichte, eine Disziplin der Physik ist sie aber erst im Verlauf des 19. Jahrhunderts geworden. Dabei nimmt die genaue Formulierung des Entropiebegriffs durch den 2. Hauptsatz eine zentrale Stellung ein. Die Quantenmechanik wurde dann sichtbar im sogenannten 3. Hauptsatz, der die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes der Temperatur als Aussage hat. Als 1. Hauptsatz bezeichnet man die Aussage, daß die Wärme eine Form der Energie ist. Zuletzt bezeichnet man die Existenz der Temperatur als nullten Hauptsatz.

Der Begriff der Wärme und der Temperatur ist an große Systeme gebunden, für ein oder zwei Teilchen hat er keinen Sinn. Die Zahlen mit denen man es gewöhnlich zu tun hat sind sehr groß. Die Avogadro-Konstante als Beispiel gibt die riesige Partikelzahl in einem Mol (2 Gramm für Wasserstoffgas) an:

$$N_A = 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol}$$

Dies hat zur Folge, daß man statistische Methoden in die Physik von solch großen Teilchensystemen einführen muß. Man kann natürlich ohne diesen statistischen Hintergrund die Thermodynamik gebrauchen, ein Verständnis für die merkwürdige Begriffsbildung läßt sich aber nur schwer erreichen. Trotzdem werden wir am Anfang dieser Vorlesung diesen traditionellen Weg gehen, um kurz darzustellen oder zu wiederholen, was es an einfachen Dingen in der traditionellen Thermodynamik gibt. Man sieht jedoch sofort ein, daß bei großen mechanischen Systemen die oft sehr spezifischen Eigenschaften kleiner Systeme, wie spezielle Erhaltungsgesetze bei Systemen mit wenigen Freiheitsgraden, keine Rollen spielen sollten. Nur noch die Gesamtenergie oder der Gesamtimpuls werden in Erscheinung treten. Wie wir sehen werden, sind nur wenige Variablen nötig, um ein thermodynamisches System zu charakterisieren.

Die wichtigste Variable ist ohne Zweifel die Temperatur. Wir wissen, daß die Temperatur sich ausgleicht, wenn zwei Körper mit unterschiedlicher Temperatur in Kontakt kommen. Das Thermometer, in seiner einfachsten Form arbeitet es mit dem Effekt der Längen- bzw. Volumenvergrößerung bei steigender Temperatur, beruht auf dieser Tatsache des Ausgleichs der Temperatur. Das Thermometer muß nur klein genug sein, damit es die Temperatur des zu messenden Objektes durch die Ausgleichsvorgänge nicht verändern kann.

Beim Ausgleich der Temperatur wird Wärme übertragen, wie das Wort "Wärme" sagt vom wärmeren zum kälteren Körper. Was Wärme ist, wissen wir heute genau, es ist eine Form der Energie. Man schreibt einem Körper, oder wie man auch sagt einem thermodynamischen System, einen Energieinhalt zu. Dieser Energieinhalt, innere Energie oder  $U$  genannt, steigt mit wachsender Temperatur, indem Wärmeenergie  $Q$  aufgenommen wird. Man kann aber auch Energie in Form von Arbeit  $W$  dem thermodynamischen System zuführen, indem man es z.B. komprimiert. Man kann also eine Bilanz schreiben, die bei kleinen Änderungen die etwas merkwürdige Form

$$dU = \delta Q + \delta W$$

annimmt. Sowohl die Änderung der inneren Energie  $U$  als auch die übertragene Wärmeenergie  $Q$  soll klein sein, infinitesimal klein  $dU$  oder  $\delta Q$ , aber man meint doch mit der unterschiedlichen Notation etwas anderes, das diese Aussage des ersten Hauptsatzes genauer machen soll.

Gleich welche "Manipulationen" man ausführt, bei gleicher Temperatur  $T$  und gleichem Volumen  $V$  ist die innere Energie  $U(T, V)$  gleich. Mathematisch kann man eine Taylorentwicklung nach den

beiden Variablen ausführen

$$U(T + \Delta T, V + \Delta V) - U(T, V) = \frac{\partial U}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial U}{\partial V} \Delta V + \dots$$

Bricht man die Entwicklung nach den linearen Termen ab, was für infinitesimale Größen gerechtfertigt ist, so kann man diese Formel einprägsamer als Differential  $dU$  schreiben

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV \quad ,$$

wobei man sich auf wirklich kleine Änderungen beschränkt. Fügt man dem System eine bestimmte kleine Wärmemenge  $\delta Q$  zu und leistet ein ebenso kleine Arbeit  $\delta W$ , dann ändert man zwar  $T$  um  $dT$  und  $V$  um  $dV$ , aber es ist zunächst nicht gesagt, was diese Manipulationen im einzelnen bewirken. Nur die buchhalterische Bilanz wird stimmen: die Energie kann nicht verloren gehen. Die innere Energie ist der gesamte Energieinhalt eines thermodynamischen Systems und hängt nur von  $T$  und  $V$  ab, nicht jedoch vom Weg wie man zu diesen Werten gelangt ist. Man bezeichnet deshalb die *innere Energie*  $U(T, V)$  als *Zustandsfunktion* oder Zustandsgröße.

Nimmt man nun an, daß die Volumenänderungen wie bei einer festen Substanz relativ klein sind, dann spielt der Anteil  $\delta W$  keine große Rolle, jedenfalls bei normalen Drücken. Dann wäre die innere Energieänderung  $\Delta U$  nur proportional zur zugeführten Wärme  $\delta Q$ . Da aber die Wärme an den nächsten Körper übertragen werden kann, hat es keinen Sinn neben der inneren Energie  $U(T)$  eine "spezifische" Wärme als "Zustandsfunktion" einzuführen, also ein  $Q(T)$  neben  $U(T)$ . Der Begriff *innere Energie*  $U(T)$  genügt. Es stellt sich nämlich heraus, daß man den Begriff der *Entropie* einführen muß, um den Wärmehalt eines thermodynamischen Systems zu beschreiben, dies ist der Inhalt des zweiten Hauptsatzes ...

Soweit der Begriff der Zustandsfunktion, der Weg bedeutet nichts, das Ziel  $T, V$  alles? Wie man vermuten wird, ist es eher umgekehrt, schließlich will man eine Dampfmaschine in *Be-weg*-ung sehen. Die einfachste Idee, dieses Problem loszuwerden, ist anzunehmen, daß das System auf seinem Weg durch verschiedene Zustände immer hinreichend gut durch die thermodynamische Zustandsfunktion beschrieben werden kann. Mit anderen Worten die *Thermodynamik* ist eigentlich eine *Thermostatik*. Die molekulare Dynamik, z.B. die Bewegung der Atome in einem Gas, läuft so schnell ab, so daß man die langsame Dynamik einer Dampfmaschine als unendlich langsam, also als statisch, auffassen kann.

Hier eine grobe Abschätzung für die Dynamik in einem Gas:

Der mittlere Abstand  $a$  der Atome ist bei einer Partikeldichte von  $\rho = 6 \cdot 10^{23}/22,3 = 27 \cdot 10^{21}/\text{liter}$   
 $a = \rho^{-1/3} = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{cm}$ .

Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  für einen Zusammenstoß ist etwa  $\sigma = 10^{-16} \text{cm}^2$ .

Das Inverse der Dichte  $\rho$  dividiert durch diesem Querschnitt ergibt eine Länge  $b$  auf der mindestens ein Zusammenstoß stattgefunden hat, wenn sich das Teilchen geradlinig bewegt:

$$b = \sigma/\rho = 1/(10^{-16} 27 \cdot 10^{21}) = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{cm}$$

Bei einer mittleren thermischen Geschwindigkeit von  $v = 1 \text{km/sec} = 10^5 \text{cm/sec}$  erhält man eine Zusammenstoßrate von  $1/\tau = v/b = 10^5/3,7 \cdot 10^{-4} = 2,7 \cdot 10^8 \text{sec}^{-1}$

Die Zeitskala für die Dynamik der Atome ist nach dieser Abschätzung  $10^{-8} \text{sec}$ .

Große Anzahl an Freiheitsgraden und schnelle Dynamik auf mikroskopischem Niveau sind die grundlegenden Annahmen, die man für die erfolgreiche Verwendung der Thermodynamik machen muß. Der erste Punkt ist eigentlich nur konstatiert worden, später kommen wir darauf zurück.

Im nächsten Abschnitt möchte ich noch kurz auf die Wärmeleitung eingehen. Um dieses Phänomen theoretisch zu verstehen, braucht man nicht die volle Kenntnis der Thermodynamik. Außerdem sieht man, daß thermodynamische Prozesse durchaus langsam ablaufen können. Das bedeutet, daß auf makroskopischer Skala im cm-Bereich die Dynamik langsam ist ...

## §2 Wärmeleitung

Jede Temperaturdifferenz gleicht sich mit der Zeit aus, indem ein Wärmestrom vom Warmen zum Kalten fließt. Es liegt nahe, die Größe dieses Wärmestromes proportional zum Temperaturgefälle anzusetzen. Bezeichnet man diese Proportionalitätskonstante mit  $k$ , dem Wärmeleitvermögen, dann hat man einen linearen Zusammenhang zwischen dem Wärmestrom  $\vec{j}$  und dem Temperaturgradienten  $\text{grad} T$

$$\vec{j} = -k \text{ grad } T$$

Strömt die Wärme ab, so hat man einen Verlust an Energie, präziser nach §1 an innerer Energie  $U$ . Beziehen wir die innere Energie auf die Volumeneinheit, mit anderen Worten, benutzen wir die innere Energiedichte  $u$ , dann ist der Energieinhalt eines Gebietes  $U_G$  das Integral, da die Temperatur  $T$  ortsabhängig ist

$$U_G = \iiint_G U(T) d^3 x .$$

Analog zum ersten Hauptsatz muß folgende Bilanz gültig sein

$$\iint_O \vec{j} d\vec{f} + \frac{\partial}{\partial t} U_G = 0 ,$$

was bedeutet, daß die aus dem Gebiet  $G$  durch die Oberfläche abfließende Energie vom Gebiet "aufgebracht" werden muß. Nach dem Gaußschen Theorem kann man das Oberflächenintegral in ein Volumenintegral verwandeln

$$\iint_O \vec{j} d\vec{f} = \iiint_G \text{div } \vec{j} d^3 x .$$

Ferner kann man die Differentiation nach der Zeit  $t$  unter das Integral ziehen, so daß man schließlich

$$\iiint_G \left( \text{div } \vec{j} + \frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \right) d^3 x = 0$$

erhält. Da dies für jedes Gebiet  $G$  gelten soll, muß der Integrand Null sein

$$\text{div } \vec{j} + \frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 .$$

$\partial U/\partial T$  ist die spezifische Wärme  $C$ , deren Dimension *Energie / (Volumen · Temperatur)* ist. Da der Wärmestrom mit dem Temperaturgradienten zusammenhängt erhält man mit  $\text{div grad} T = \Delta T$  eine partielle Differentialgleichung für die Temperatur

$$\frac{k}{c} \Delta T - \frac{\partial T}{\partial t} = 0 ,$$

so daß man die Temperaturabhängigkeiten studieren kann, vorausgesetzt man kennt

$$D = \frac{k}{c} .$$

Das Verhältnis  $k/c$  hat die Dimension einer Diffusionskonstante (*Länge<sup>2</sup>/Zeit*), wie man sofort nachprüfen kann, denn  $k$  hat die Dimension (*Energie · Geschwindigkeit/Volumen*) / (*Temperatur/Länge*) = *Energie / (Länge · Zeit · Temperatur)*.

Beispiel: Eindringen der täglichen und jährlichen Temperaturschwankungen ins Erdinnere (Siehe G. Joos, Lehrbuch der Theoretischen Physik)

### §3 Zustandsgleichung für ideale Gase

A) Zuerst die verschiedenen Fakten oder Erfahrungstatsachen für ideale Gase, die immer mit berühmten Namen verknüpft sind.

1. Boyle-Mariotte

$$pV = \text{const.}$$

bei konstanter Temperatur,  $T = \text{const.}$

2. Gay-Lussac

$$V = V_0 (1 + \alpha \tilde{T})$$

Ausdehnung bei konstantem Druck,  $p = \text{const.}$

$\tilde{T}$  in Celsius gemessen wird ist  $\alpha = 1/273$ . Für Kelvingrade  $T = 273,16 + \tilde{T}$  ist

$$V = V_0 \frac{T}{T_0}$$

3. Avogadro

$$\rho_1 / \rho_2 = m_1 / m_2$$

Bei gleichen Temperaturen  $T_1 = T_2$  und gleichen Drucken  $p_1 = p_2$  verhalten sich die Dichten  $\rho_i$  zweier Gase, wie die Molekulargewichte  $m_i$ .

→ Anzahl der Atome ist immer gleich.

→ Nach Dalton addieren sich die Partialdrücke der verschiedenen Gase falls sie ein Gemisch bilden.

4. Alle drei Gesetze zusammen: Zustandsgleichung des idealen Gases

$$\frac{pV}{n} = \frac{p_0 V_0}{n} \frac{T}{273,16} = RT \quad ,$$

wobei  $n$  Anzahl der Mole des Gases ist.

→ Gaskonstante  $R = 8,314 \text{ Wsec}/(\text{grad Mol})$  für alle Gase gleich

→ Ideale Gasgleichung ebenfalls für alle idealen Gase gleich

$$pV = nRT$$

B)  $C_v$  und  $C_p$

Ein ideales Gas ist ein verdünntes Gas, so daß die Wechselwirkung zwischen den Partikeln keine Rolle spielt. Die innere Energie  $U(T, V)$  sollte deshalb nicht vom Volumen abhängen. Im allgemeinen ist  $U(T)$  für verschiedene Gase verschieden, je nach dem wieviel Energie man in den Partikeln des Gases speichern kann. Es gibt zwei spezifische Wärmen  $C$ , mißt man bei konstantem Volumen, dann ist

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

bei konstantem Druck 'verschwindet' ein Teil der Wärme  $\delta Q$  als Ausdehnungsarbeit. Nach dem

1. Hauptsatz ist

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + p dV \\ \rightarrow C_p &= C_v + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + R, \end{aligned}$$

wobei alles immer auf 1 Mol, d.h.  $n = 1$ , bezogen ist

### C) Adiabate

Wärmeleitungsvorgänge in Gasen sind langsam. Meist sieht man daher das Boyle-Mariotte Gesetz

$$pV = \text{const.}$$

nicht, sondern beim Komprimieren wird das Gas heiß, so daß der Druck stärker als  $1/V$  ansteigt. In dem Idealfall, daß keine Wärme an das System übertragen wird gilt approximativ

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

Man erwarten also, daß  $\gamma > 1$  ist. Expansion oder Kompression ohne Wärmeübertragung bezeichnet man meist als 'adiabatischen' Prozeß.

Nun zur Herleitung! Mit dem ersten Hauptsatz ist

$$0 = \delta Q = dU + p dV = C_v dT + p dV, \quad ,$$

wobei die Definition der spezifischen Wärme  $C_v$  benutzt worden ist. Um  $dT$  zu eliminieren benutzt man die ideale Gasgleichung in differentieller Form

$$R dT = p dV + V dp$$

so daß

$$0 = \left( \frac{C_v}{R} + 1 \right) p dV + \frac{C_v}{R} V dp$$

ist. Mit  $C_p = C_v + R$  in einer Form geschrieben,

$$0 = \frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p}, \quad ,$$

die sich leicht integrieren läßt

$$\text{const} = \gamma \log V + \log p$$

$$\text{const} = p V^\gamma, \quad ,$$

wobei  $\gamma = C_p/C_v$  ist, und damit größer als 1. Die 'stille' Voraussetzung beim Integrieren war, daß  $C_v$  unabhängig von  $T$  ist.

Anwendung: Berechnung der Schallgeschwindigkeit in Luft.

### D) Entropie

Wie vorher betrachtet man den ersten Hauptsatz in der Form, nur verlangen wir nicht, daß der Wärmeanteil  $\delta Q$  Null sein soll:

$$\delta Q = dU + p dV \quad \rightarrow \quad \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} \quad \rightarrow \quad \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{R dV}{V} \quad .$$

Man sieht sofort, daß die letzte Form der Energiebilanz, bei der die ideale Gasgleichung zur Umformung verwendet wurde, integrierbar ist.  $R$  ist die Gaskonstante und  $U$  hängt nur von der Temperatur ab. Bezeichnet man mit  $S$  die Entropie, so ist mit

$$dS = \delta Q/T$$

für ein ideales Gas diese Entropie

$$S = \int_{T_0}^T \frac{\partial U}{\partial T} \frac{dT}{T} + R \log \frac{V}{V_0}, \quad ,$$

dh. mit dem Trick des Dividierens durch  $T$  konnte man diese Größe, die eng mit der Wärme verknüpft ist, zur Zustandsgröße machen ...

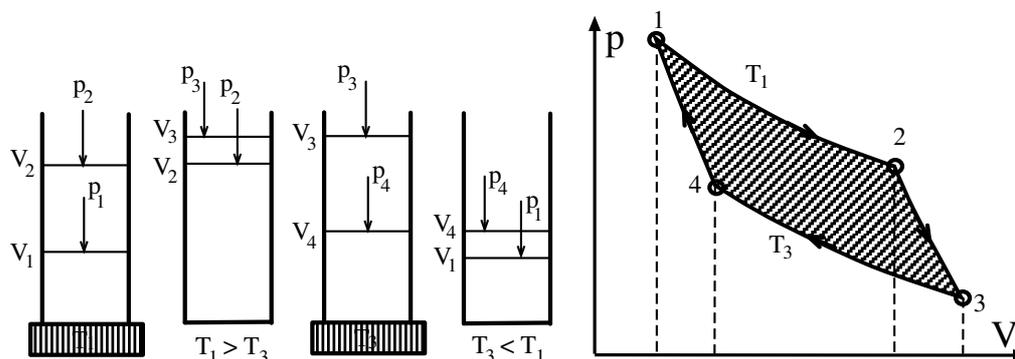
## §4 Carnotmaschine

Man kann jede mechanische Energie durch Reibung in Wärme verwandeln. Die Frage ist, kann man Wärmeenergie in mechanische Energie zurückverwandeln und im welchen Maße? Der erste Hauptsatz als Energiebilanz macht zunächst über den Wirkungsgrad dieser Umwandlung von Wärme in Arbeit (Bewegungsenergie) keine Aussagen.

Mit Hilfe der Aussagen des letzten §3 über ideale Gase, kann man jedoch Rechnungen über die Effizienz von Wärmekraftmaschinen anstellen. Wie wir sehen werden, reicht die Kenntnis der Adiabaten des idealen Gases aus, um solche eine theoretische Überlegung für eine sogenannte *Carnotmaschine* zu machen. Wie ist das möglich, denn wir hatten gerade festgestellt, daß man mit der bloßen Kenntnis des ersten Hauptsatzes eigentlich solche Aussagen nicht gewinnen könnte?

Bei der mathematischen Konstruktion der Adiabaten Gleichung  $pV^\gamma = \text{const.}$  wurde benutzt, daß Wärme  $\delta Q$  in Arbeit  $-pdV$  oder Arbeit in Wärme nach der Energiebilanz des ersten Hauptsatzes  $0 = \delta Q - pdV$  verwandelt werden können. Das ideale Gas ist dabei immer im Zustand, der durch die Größen Temperatur  $T$ , Volumen  $V$  und Druck  $p$  und die ideale Gasgleichung  $pV = RT$  festgelegt ist. Für die Details, siehe §3! Außerdem war die Wärme in einfacher Weise mit der inneren Energie  $U(T, V)$  verknüpft, die unabhängig vom Volumen ist. Es gilt daher  $dU/dT = C_v$ , wobei  $C_v$  die spezifische Wärme ist. Mit anderen Worten man hat für die Substanz "ideales Gas" eine vollständige Beschreibung ihrer mechanischen und kalorischen Eigenschaften.

Eine Wärmekraftmaschine ist eine Maschine, die zyklisch arbeitet. Sie kehrt also, nachdem sie mehrere Arbeitsgänge durchlaufen hat, in ihren Anfangszustand zurück.



Schema und Arbeitsdiagramm des Carnotschen Kreisprozesses, Joos S. 480

Für den Carnotzyklus startet man also die Maschine bei großem Druck  $p_1$  und kleinem Volumen  $V_1$  und läßt das Volumen bei konstanter Temperatur  $T_1$  expandieren. Dabei muß die Wärmemenge  $Q_1$  zugeführt werden. Mit anderen Worten, der erste Arbeitsgang der Carnotmaschine ist eine isotherme Expansion, wobei die Maschine Arbeit leistet und gleichzeitig Wärme verbraucht.

Der zweite Arbeitsgang ist eine adiabatische Expansion. Das Volumen vergrößert sich weiter von  $V_2$  zu  $V_3$ , wobei der Druck von  $p_2$  auf  $p_3$  abnimmt. Da keine Wärme aufgenommen wird verringert sich die Temperatur von  $T_1$  auf  $T_3$ .

Im dritten Arbeitsgang muß das Arbeitsmedium ideales Gas komprimiert werden und zwar von  $V_3$  auf  $V_4$ , dabei erhöht sich der Druck von  $p_3$  auf  $p_4$ . Bei dieser isothermen Kompression muß gekühlt werden, um die Temperatur  $T_3$  aufrechtzuerhalten. Es wird also die Abwärme  $Q_3$  abgeführt.

Der vierte und letzte Arbeitsgang führt durch adiabatische Kompression zum Ausgangspunkt zurück. Druck und Temperatur erhöhen sich von  $p_4, T_3$  auf  $p_1, T_1$ , während sich das Volumen von  $V_4$  auf  $V_1$  verkleinert.

Es ist klar, daß die Carnotmaschine für die Praxis völlig unbrauchbar wäre, in den letzten beiden

Prozessen muß viel zu viel Arbeit geleistet werden, um eine effiziente Maschine zu bekommen ... Daß man theoretisch Arbeit verrichten kann liegt daran, daß im obigen  $(p, V)$ -Diagramm bei dem Kreisprozeß mit den vier Ecken, eine schraffierte Fläche entsteht, deren Größe die Arbeit  $W$  ist. Diese Fläche entsteht nur, weil die Adiabaten steiler als die Isothermen sind. Im Prinzip könnte man die Fläche berechnen. Wenn man nur den Wirkungsgrad und nicht die wirkliche Größe der Arbeit bestimmen will, kann man dieses Problem der Flächenberechnung umgehen.

Die Zustandsfunktionen ersparen das Integrieren, denn sie sind wegunabhängig. Insbesondere erhält man 0, wenn man einen Zyklus durchläuft. Für die innere Energie ergibt sich folgende Bilanz

$$0 = \oint dU = W + Q_1 - Q_2 \quad .$$

Für die Entropie, die wir am Ende des letzten §3 für das ideale Gas eingeführt haben ergibt sich beim Durchlaufen des Kreisprozesses

$$0 = \oint dS = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \quad .$$

Der Wirkungsgrad  $\eta$  ist das Verhältnis der Arbeit  $W$  zur eingesetzten hochwertigen Wärme  $Q_1$ . Die Abwärme  $Q_2$  bleibt außer Betracht. Aus den beiden Bilanzen erhält man unmittelbar

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Man muß bei der Definition von  $\eta$  das negative Zeichen für die Arbeit  $W$  nehmen, weil man sich für die abgeführte Arbeit interessiert. Die von der Maschine aufgenommene Wärmemenge  $Q_1$  ist positiv. Nach der obigen Formel ist der Wirkungsgrad immer kleiner als 1, dh.  $\eta < 1$ , es sei denn  $T_2$  wäre Null, was eine absurde Annahme wäre. Die obere Temperatur  $T_1$  groß zu wählen ist realistischer, stößt aber an die Grenzen der technischen Realisierbarkeit.

Will man die Maschine als Kältschrank nehmen, so muß man den Zyklus in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen, also statt  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  in der umgekehrten Richtung  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ . Die Maschine verbraucht dann Arbeit, dh  $W > 0$ . Bei der isothermen Expansion  $4 \rightarrow 3$  bei der tieferen Temperatur  $T_3$  muß die Maschine Wärme aus der Umgebung aufnehmen, dh. sie kühlt. Bei der höheren Temperatur  $T_1$  gibt sie dann die Wärme wieder ab. Interessiert man sich für diese abgegebene Wärme, dann spricht man von einer Wärmepumpe. Ihr Wirkungsgrad  $\eta'$  ist dann durch das Verhältnis von abgegebener Wärme ( $-Q_1$ ) zu eingesetzter Arbeit  $W$  gegeben:

$$\eta' = -\frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \quad .$$

Die obigen Bilanzen für die Energie und die Entropie sind dieselben, so daß man für den Wirkungsgrad der Wärmepumpe das inverse des Wirkungsgrades der Wärmekraftmaschine erhält, dh.  $\eta' = 1/\eta$ .

## §5 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Eine gängige Formulierung des zweiten Hauptsatzes ist die folgende auf Thomson und Planck zurückgehend:

*Es ist nicht möglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu bauen, die nichts anderes bewirkt als die Erzeugung mechanischer Arbeit und die Abkühlung eines Wärmespeichers.*

Die mathematische Formulierung ist die gleiche wie beim idealen Gas, indem man die *Entropie*  $S$  als Zustandsfunktion durch  $dS = \delta Q/T$ , also durch

$$dS = \frac{dU - p dV}{T} \quad \rightarrow \quad S(U, V) = \int_{U_0, V_0}^{U, V} dS$$

definiert. Die Entropie ist damit als unabhängig vom Weg definiert, und aus den Formeln folgt, daß man als unabhängige Variable  $U$  und  $V$  hat.

Wie kommt man zu dieser mathematischen Formulierung? Eine Carnotmaschine soll, gleichgültig welche Arbeitssubstanz man benützt, denselben Wirkungsgrad haben, den sie mit einem idealen Gas hat. Mit diesen Formeln ist dies garantiert, denn man erhielte dieselben Bilanzen für  $U$  und  $S$  wie im vorherigen §4. Bei der Ausrechnung des Wirkungsgrades haben wir nicht wirklich die detaillierten Formeln für die Zustandsänderungen des idealen Gases benutzt, sondern nur die Bilanz von innerer Energie und Entropie.

Daß man den gleichen Wirkungsgrad für alle Carnotmaschinen annehmen muß, hängt mit der eingangs geforderten Unmöglichkeit eines "*perpetuum mobile*" zweiter Art zusammen. Würde es eine Maschine mit einem höheren Wirkungsgrad geben, dann könnte man die Maschine mit dem geringeren Wirkungsgrad als Wärmepumpe laufen lassen, wo das Inverse des Wirkungsgrades zählt. Dieses Gespann aus Wärmepumpe und Wärmekraftmaschine würde dann weiter nichts tun, als was nach den Forderungen für zyklisch arbeitende Maschinen ausdrücklich verboten ist: das Reservoir für Wärme bei der niedrigen Temperatur abkühlen und Arbeit leisten. Denn die Wärmepumpe verbraucht weniger Arbeit als die sehr effiziente Wärmekraftmaschine aus der gepumpten Wärme erzeugen kann. Mit anderen Worten, die Carnotmaschinen sind universelle Wärmekraftmaschinen, unabhängig davon mit welchem Arbeitsmedium man sie betreibt. Sie müssen deshalb alle den gleichen Wirkungsgrad haben. Dies wird durch die Existenz der Entropie, wie weiter oben definiert, garantiert.

Natürlich kann und wird auch der Wirkungsgrad wirklicher Maschinen geringer sein als der ideale der Carnotmaschinen, solche Maschinen kann man aber nicht ohne weiteres rückwärtslaufen lassen. Täte man dies, so wären sie auch als Wärmepumpen nicht so effektiv, wie die Theorie es verlangt, so daß man keinen Widerspruch zum zweiten Hauptsatz konstruieren kann.

## §6 Die Entropie als thermodynamisches Potential

In den Überlegungen des vorherigen §5 ging als wesentliche Voraussetzung ein, daß das thermodynamische System immer durch seine Zustandsvariablen beschrieben werden kann, so daß es zum Beispiel ohne weiteres vorwärts oder rückwärts laufen kann. Deshalb nennt man solche Zustandsänderungen reversible. Die im §2 betrachtete Wärmeleitung ist sicherlich irreversibel. Nachdem sich die Temperatur ausgeglichen hat, hört der Wärmeleitvorgang auf. Das System verharrt dann im thermodynamischen Gleichgewicht.

Solche Gleichgewichte kann man mathematisch durch das Maximum oder Minimum eines thermodynamischen Potentials festlegen. Im Falle des Temperatenausgleichs wird die Entropie zum Maximum, wie wir sehen werden. Damit hat man eine gewisse Analogie zu mechanischen Systemen mit wenigen Freiheitsgraden, die, wenn man die Energie durch Reibung aufbraucht, im Minimum der potentiellen Energie zur Ruhe kommen.

Hat man also zwei Systeme mit der Entropie  $S_1$  und  $S_2$  im thermischen Kontakt, dann sollte die Gesamtentropie  $S(U) = S_1(U_1) + S_2(U_2)$  sein, wobei die gesamte innere Energie  $U = U_1 + U_2$  ist. Im Gleichgewicht sollte die Entropie einen Extremalwert annehmen. Die innere Energie  $U$  des

Gesamtsystems ist festgelegt. Es geht also um die günstigste Verteilung der inneren Energie auf die beiden Untersysteme, so daß

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \frac{dU_2}{dU_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0.$$

Die Forderung nach dem Verschwinden der ersten Ableitung bedeutet also die Gleichheit der Temperatur in beiden Systemen. Dies ist keine neue Erkenntnis. Es geht in diesem Abschnitt nur um den formalen Rahmen, also darum nachzuprüfen, was aus der Entropie als Zustandsgröße folgt. Im Gleichgewicht sollte also die Energie so verteilt sein, daß überall die Temperatur gleich ist. Nur dann ist die Entropie ein Extremum.

Bleibt zu untersuchen, ob es ein Minimum oder ein Maximum ist. Darüber entscheidet das Vorzeichen der zweiten Ableitung. Formell ist

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} = \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \Big|_{U_2=U-U_1} = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{1}{C_1(T)} + \frac{1}{C_2(T)} \right) < 0,$$

wobei  $T$  die Gleichgewichtstemperatur ist und die spezifische Wärme als  $C_i(T) = \partial U_i / \partial T$  definiert ist. Die Entropie im Gleichgewicht ist also ein Maximum, weil die spezifischen Wärmen  $C_i$  positive und von Null verschiedene Größen sind.

Für die Gase ist die Volumenabhängigkeit der Entropie von großer Bedeutung. Aus der differentiellen Beziehung

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \quad (*)$$

sieht man, daß

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

ist. Daraus folgt, daß im Gleichgewicht der Druck  $p$  überall derselbe sein muß, wenn man dieselben Überlegungen wie bei der Temperatur anstellt.

Interessanter ist die Frage, wo die ideale Gasgleichung im Entropieausdruck steckt. Mit der idealen Gasgleichung  $p/T = R/V$ , kann man die Entropie durch Integration von (\*) finden

$$S(U, V) = \int \frac{dU}{T} + R \ln V,$$

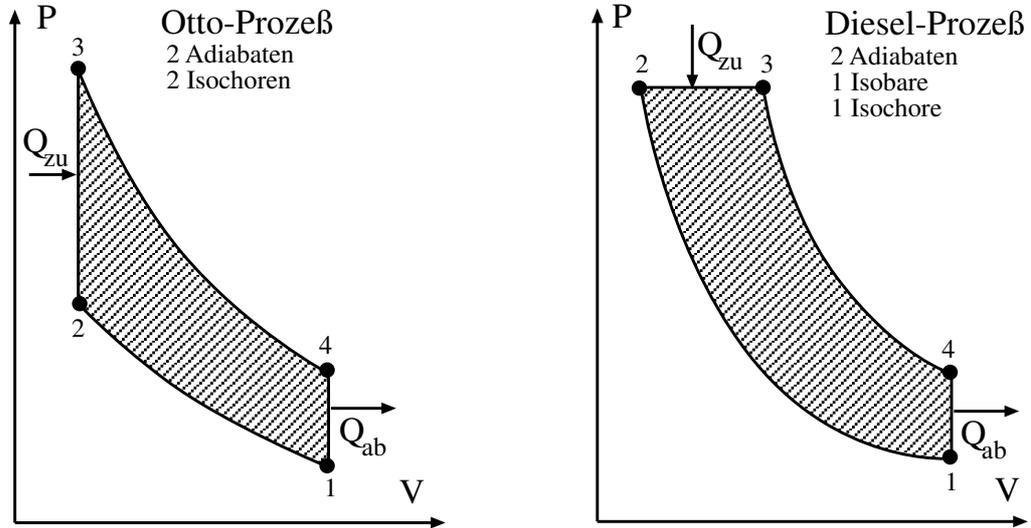
wobei wichtig ist, daß  $U$  nicht von  $V$  abhängt. Um das erste Integral zu berechnen, macht man die Annahme, daß die spezifische Wärme eine Konstante ist:  $dU = C_v dT$ . Für  $S$  erhält man dann

$$S(U, V) = C_v \ln U + R \ln V,$$

so daß man durch Differentiation nach  $U$  die thermischen und nach  $V$  die mechanischen Eigenschaften zurückerhält.

## §7 Technische Kreisprozesse

Die folgenden kurzen Überlegungen und Diagramme sind dem Buch von Hering, Martin & Stohrer "Physik für Ingenieure" VDI-Verlag (Düsseldorf) entnommen. Es ist klar, daß es sich hierbei um sehr starke Vereinfachungen handelt. Man sieht aber, daß nur wenige Änderungen gnügen um vom CARNOTSche Kreisprozeß zum OTTO-Prozeß oder STIRLING-Prozeß zu kommen.



Idealisiertes Arbeitsdiagramm des Otto- und Dieselmotors

Im "Viertaktmotor" oder Ottomotor wird ein Benzin-Luftgemisch verbrannt und zwar so schnell nach der Zündung, so daß der Druck von ② → ③ ansteigt, ohne daß sich das Volumen ändert. Vorher, von ① → ② ist dieses Gemisch komprimiert worden, mit dem Verdichtungsverhältnis  $V_1/V_2 \approx 8$ . Dieses Verhältnis darf nicht zu groß gewählt werden, weil sonst der Motor "klopft". Bei der Expansion, Schritt ③ → ④ wird die eigentliche Arbeit geleistet. Der Austausch verbrannter Gase durch Frischluft wird als "isochore"† Wärmeabgabe idealisiert. Um den Wirkungsgrad  $\eta$  zu bestimmen, ist es nicht nötig die Größe der schraffierten Fläche, also der Arbeit  $W$  im Arbeitsdiagramm zu bestimmen. Da die Arbeit  $W$  die Differenz von zugeführter Wärme  $Q_{zu}$  und abgegebener Wärme  $Q_{ab}$  ist

$$\eta = \frac{W}{Q_{zu}} = 1 - \frac{Q_{ab}}{Q_{zu}},$$

so daß für den Ottomotor mit der spezifischen Wärme bei konstanten Volumen  $C_v$ ,  $Q_{zu} = C_v(T_3 - T_2)$  und  $Q_{ab} = C_v(T_4 - T_1)$

$$\eta_{Otto} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

ist. Letzteres mit der Adiabatenbeziehung  $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$  und  $T_4 V_1^{\gamma-1} = T_3 V_2^{\gamma-1}$ , so daß  $T_4/T_1 = T_3/T_2$  ist und sich damit der Bruch in einer Form, wie der Carnotwirkungsgrad schreiben oder auch durch das Verdichtungsverhältnis ausdrücken läßt.

Beim Dieselmotor kann man das Verdichtungsverhältnis bis auf einen Druck von 30–50 atm vergrößern. Beim Direkteinspritzverfahren wird erst beim Punkt ② das Dieselöl eingespritzt und

† "isochor" aus dem griechischen  $\chi\acute{\omega}\rho\alpha$  = Raum analog zu "isobar" mit  $\beta\alpha\rho\acute{\upsilon}\varsigma$  = schwer

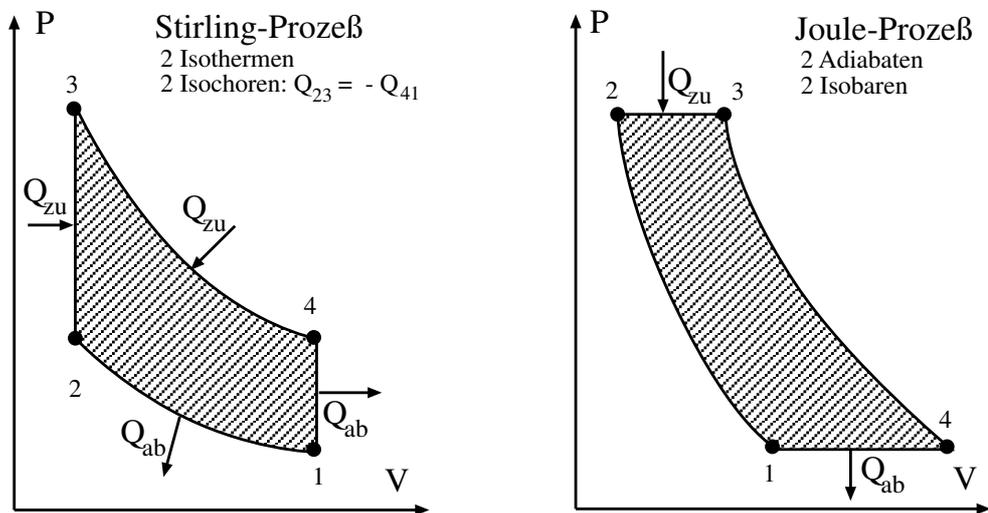
verbrennt dann durch Selbstzündung, als isobarer Prozeß ② → ③ idealisiert. Der Wirkungsgrad wäre damit

$$\eta_{Diesel} = 1 - \frac{C_p}{C_v} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

mit  $C_p/C_v = \gamma$ .

Mit dem Stirlingmotor, auch als Heißluftmotor bezeichnet, läßt sich im Prinzip der Carnotsche Wirkungsgrad erreichen, man muß nur dafür sorgen, daß die Wärmemenge, die bei der einen Isochoren ④ → ① anfallen bei der zweiten ② → ③ wieder zugeführt werden, wie in der Skizze notiert sollte  $|Q_{23}| = |Q_{41}|$  sein. Dies läßt sich technisch nur unvollkommen realisieren. Im Idealfalle wäre der Wirkungsgrad nur von den Wärmebilanz der Isothermen wie beim Carnotprozeß bestimmt, dh.

$$\eta_{Stirling} = 1 - \frac{T_1}{T_3}$$



Idealisiertes Arbeitsdiagramm für Stirling- und Düsenmotor

Mit dem Jouleprozeß versucht man den Energiebilanzen bei einer "offenen" Gasturbine, also bei einem Flugzeugmotor z.B., zu verstehen:

- ① → ② Isentropische Kompression der Luft.
- ② → ③ Kerosin in der Brennkammer verbrannt, isobare Erwärmung.
- ③ → ④ Turbine leistet Arbeit, adiabatische Expansion.
- ④ → ① Verbrannte Gase ausgestoßen, Abschluß des Kreisprozesses als isobarer Prozeß.

$$\eta_{Joule} = 1 - \frac{C_p(T_4 - T_1)}{C_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

Wie beim Ottomotor weiter oben findet man  $T_4/T_1 = T_3/T_2$ , und zwar aus der Adiabatenbeziehung  $Tp^{-(\gamma-1)/\gamma} = \text{const.}$  Damit kann wie dort die Formeln vereinfachen.

§8 Die thermodynamische Potentiale  $U$  und  $F$

Zunächst einige mathematische Erläuterungen vorausgeschickt! Betrachtet man die Funktion von zwei Variablen  $f(x, y)$  und ihre partiellen Ableitungen  $\partial f/\partial x$  und  $\partial f/\partial y$  dann kann man das sogenannte totale Differential  $df$  wie folgt notieren

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy .$$

Man kann diese Formel als Taylorentwicklung für sehr kleine Größen interpretieren, die man nach dem linearen Term abbrechen kann, aber eigentlich ist damit mehr gemeint. Man kann ausgehend von einer gewöhnlichen Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dx} g(x, y) + h(x, y) = 0 \quad \rightarrow \quad 0 = g(x, y) dy + h(x, y) dx$$

ein totales Differential finden, vorausgesetzt, die Integrabilitätsbedingung

$$\frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial h}{\partial y} \quad \rightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial x} = h, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = g$$

ist erfüllt, so daß

$$df = h(x, y) dx + g(x, y) dy$$

integriert werden kann. Die Integrabilitätsbedingung garantiert, daß ein Integral zwischen zwei Punkten vom Integrationsweg unabhängig ist. Die Lösung der Differentialgleichung ist dann durch  $f(x, y) = const.$  gegeben. Die Differentialgleichungen bei denen dieser Trick zur Lösung funktioniert, heißen *exakte* Differentialgleichungen. Im allgemeinen Fall wird dieses Verfahren nicht funktionieren, so daß die Funktionen  $g$  und  $h$  kein totales Differential definieren und ein Integral  $f$  nicht existiert. Deshalb schreibt man auch in diesem allgemeinen Fall, wo die Integrabilitätsbedingung nicht gilt

$$\delta f = h(x, y) dx + g(x, y) dy \quad \text{falls} \quad \frac{\partial g}{\partial x} \neq \frac{\partial h}{\partial y} ,$$

um anzudeuten, daß es eine Funktion  $f$  nicht geben kann. Man kann jedoch zeigen, daß man durch Multiplikation mit einem Faktor, die Integration ermöglichen kann

$$d\tilde{f} = \lambda(x, y) h(x, y) dx + \lambda(x, y) g(x, y) dy \quad \rightarrow \quad \frac{\partial(\lambda g)}{\partial x} = \frac{\partial(\lambda h)}{\partial y} ,$$

obwohl es im allgemeinen schwierig sein wird, diesen integrierenden Faktor  $\lambda$  zu finden.

Die letzten beiden Formeln sind uns in den vorangegangenen Abschnitten als

$$\delta Q = dU + p dV \quad , \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$$

begegnet. Die Differentialgleichung der Adiabaten  $0 = C_v dT + p dV$  folgte aus  $\delta Q = 0$  und der Näherung  $dU = C_v dT$  und ließ sich mit Hilfe der idealen Gasgleichung ohne weiteres integrieren. In der Thermodynamik ist also  $1/T$  der *integrierende* Faktor, der den ersten Hauptsatz in den zweiten Hauptsatz verwandelt und die Entropiedefinition  $dS = \delta Q/T$  ermöglicht.

Im folgenden sollen diese Differentiale für die Konstruktion weiterer *Thermodynamischer Potentiale* verwendet werden. Das Differential der *inneren Energie*  $dU$  läßt sich einfach durch Umstellung aus dem für die Entropie gewinnen

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \quad \rightarrow \quad dU = T dS - p dV \quad \rightarrow \quad U = U(S, V)$$

so daß eigentlich nur die Energiebilanz des erste Hauptsatz  $dU = \delta Q + \delta W$  dasteht. Der zweite Hauptsatz führt aber zu einer wichtigen Änderung, indem als "richtige" Variable von  $U$  die Entropie und das Volumen erscheinen, also die Temperatur  $T$  ist durch die Entropie  $S$  ersetzt. Nimmt man als Beispiel die Entropieformel für das ideale Gas aus dem letzten Abschnitt  $S(U, V) = C_v \ln U + R \ln V$ , die nach  $U$  aufgelöst die folgende Form annimmt

$$U_{iG}(S, V) = V^{-\frac{R}{C_v}} e^{\frac{S}{C_v}} \quad ,$$

dann kann man durch Differentiation, die ideale Gasgleichung zurückgewinnen:

$$T = \left( \frac{\partial U_{iG}}{\partial S} \right)_V = \frac{1}{C_v} U_{iG} \quad , \quad p = - \left( \frac{\partial U_{iG}}{\partial V} \right)_S = \frac{R}{C_v} \frac{U_{iG}}{V} \quad \rightarrow \quad p = \frac{RT}{V} \quad .$$

Das thermodynamische Potential  $U$  enthält in Abhängigkeit von den "richtigen" Variablen  $S, V$  alle Informationen. Merkwürdigerweise ist jetzt die Abhängigkeit vom Volumen  $V$  kompliziert, während  $U$  als Funktion der Temperatur unabhängig von  $V$  ist, wie man leicht an der ersten Beziehungen der letzten Formelzeile ablesen kann ...

Die Integrierbarkeitsbedingung des Differentials  $dU$  ist

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad .$$

Man nennt Beziehungen dieser Art *Maxwell*relationen. In dieser Form sehen sie jedenfalls nicht wie Trivialität aus, aber eigentlich steht da nur

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \quad .$$

Für die meisten Probleme der Thermodynamik ist die innere Energie  $U$  keine "bequeme" Größe. Durch den Trick der *Legendre*transformation lassen sich die noch fehlenden thermodynamischen Potentiale: *Freie Energie F*, *Gibbsches Potential G* und *Enthalpie H* leicht angeben. Diese Prozedur ist aus der Mechanik bekannt, wo es zwei Zugänge zu den Bewegungsgleichungen gibt. Man kann sie einmal durch die Lagrangefunktion  $\mathcal{L}$  finden, aber auch durch die Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}$ . Lagrange- und Hamiltonfunktion sind durch die eben erwähnte Legendretransformation verknüpft, die die Geschwindigkeiten  $\dot{q}$  in der Lagrangefunktion durch die Impulse  $p$  ersetzt, und bei dieser Ersetzung transformiert sich die Lagrangefunktion in die Hamiltonfunktion. Hier das Schema in einer Zeile:

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}) \quad , \quad p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} \quad ; \quad \mathcal{H}(q, p) = \dot{q} p - \mathcal{L}(q, \dot{q}) \quad .$$

Nach diesem Schema kann man nun die *Freie Energie F* definieren

$$U(S, V) \quad , \quad T = \frac{\partial U}{\partial S} \quad ; \quad F(T, V) = U(S, V) - T S \quad .$$

Um zu sehen, was diese Manipulationen bewirken, rechnet man das totale Differential von  $F$  aus

$$dF = dU - d(T S) \quad , \quad dF = T dS - p dV - dT S - T dS \quad \rightarrow \quad dF = -S dT - p dV \quad .$$

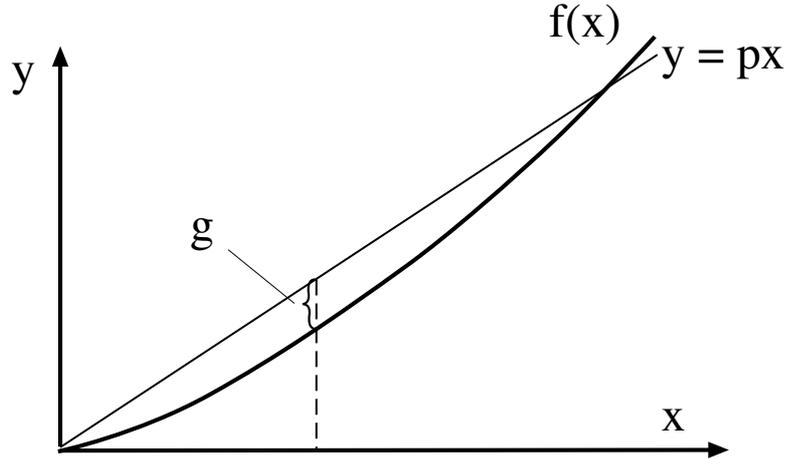
Man sieht also, daß in der Tat die neue Variable von  $F$  die Temperatur  $T$  ist. Aus der Integrierbarkeitsbedingung findet man eine weitere Maxwellrelation

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad .$$

Die Voraussetzungen der Legendretransformation sind für thermodynamische Funktionen  $U$  erfüllt,  $U$  muß eine konvexe Funktion sein, was garantiert ist, denn die spezifische Wärme die in der zweiten Ableitung von  $U$  nach der Entropie auftaucht ist immer positiv.

§9 Die thermodynamischen Funktionen  $G$  und  $H$

Ehe das Schema des vorherigen Abschnittes zur Konstruktion weiterer thermodynamischer Potentiale zu Ende gebracht wird, kurz einige Erläuterungen zur Legendretransformation. Die Funktion  $y = f(x)$  soll weiter keinen Einschränkungen unterliegen, außer daß sie eine konvexe Funktion  $f''(x) > 0$  ist. Die Legendretransformierte  $g(p)$  ist durch folgende geometrische Konstruktion gegeben:



Skizze zur Veranschaulichung der Legendretransformation

Man gibt sich eine Steigung  $p$  vor, die eine Gerade  $y = px$  festlegt. Dann sucht man das Maximum des Abstandes zwischen Gerade und Kurve

$$\frac{d}{dx} (px - f(x)) = p - f'(x) = 0 ,$$

das dann die Legendretransformierte definiert

$$g(p) = f'(x) x - f(x) \quad \text{mit} \quad p = f'(x) .$$

Wegen der Konvexität ist die Konstruktion eindeutig.

Für die thermodynamischen Potentiale ist die Voraussetzung für die Legendretransformation erfüllt. Geht man z.B. von der inneren Energie  $U(S)$  zur freien Energie  $F = U(S) - TS$  mit  $T = dU/dS$  über, dann ist die Konvexität der 'Kurve'  $U(S)$  garantiert, weil  $d^2U/dS^2 = dT/dS = T/C > 0$  ist, denn die Wärmekapazität  $C$  ist immer positiv.

Man kann die Legendretransformation noch einmal ausführen, aber man kommt nur zum Ausgangspunkt zurück, dh. das Quadrat der Abbildung ist die Identität

$$g(p) = px - f(x) \quad , \quad \frac{dg}{dp} = x + \left( p - \frac{df}{dx} \right) \frac{dx}{dp} = x \quad \rightarrow \quad g_2 = \frac{dg}{dp} p - g(p) = f .$$

Soviel zur geometrischen Veranschaulichung der Legendretransformation!

Betrachtet man das Differential der freien Energie, deren Namensgebung übrigens sofort aus diesem Differential ersichtlich ist

$$dF = -S dT - p dV ,$$

denn bei konstanter Temperatur  $T$  ergibt die Änderung der freien Energie die nach außen abgegebene Arbeit, also die vom thermodynamischen System freigegebene Energie. Von der freien Energie gelangt man zum Gibbsschen Potential  $G(T, p)$

$$dG = dF + d(pV) = -S dT - p dV + p dV + V dp \quad \rightarrow \quad dG = -S dT + V dp .$$

Damit sind die natürlichen Variablen von  $G$  die Temperatur  $T$  und der Druck  $p$ , beides Größen, die nicht von der Ausdehnung und Größe des thermodynamischen Systems abhängen, wie z.B. das Volumen  $V$  und die Entropie  $S$ .

Aus der Energie  $U(S, V)$  kann man die Enthalpie, die mit  $H(S, p)$  abgekürzt wird, gewinnen. Der Buchstabe  $H$  steht auch für "Heat function", weil beim Durchlaufen eines heißen Gases durch eine Wärmekraftmaschine der entscheidende Parameter der Druck  $p$  ist, wobei die Entropie wegen der geringen Wärmeleitung als konstant angesehen werden kann.  $H$  gibt also die zur Arbeitsleistung verfügbare Energie an.

Das Differential  $dH$  gewinnt man wie vorher durch Legendretransformation

$$dH = dU + d(pV) = T dS - p dV + p dV + V dp \rightarrow dH = T dS + V dp,$$

so daß in der Tat die Entropie  $S$  und der Druck  $p$  die Variablen der Enthalpie sind. In der folgenden Tabelle sind alle Potentiale zusammengestellt.

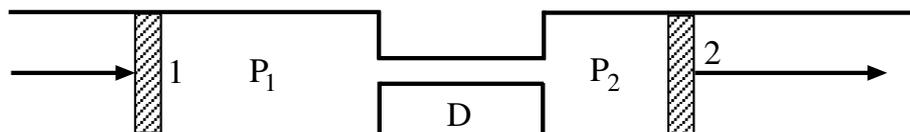
Thermodynamische Potentiale		
Name	Formel	Differential
Entropie	$S(U, V)$	$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$
innere Energie	$U(S, V)$	$dU = T dS - p dV$
freie Energie	$F(T, V) = U - T S$	$dF = -S dT - p dV$
Gibbssches Potential	$G(T, p) = F + pV$	$dG = -S dT + V dp$
Enthalpie	$H(S, p) = U + pV$	$dH = T dS + V dp$

Die zugehörigen Maxwellrelationen kann man unmittelbar an der Tabelle ablesen. Benutzt man z.B. die Enthalpie  $H(S, p)$  oder das Gibbssche Potential  $G(T, p)$ , dann erhält man

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

als Relationen. Soweit die rein formellen Überlegungen!

Als Anwendung soll kurz der *Joule-Thomson*-Effekt studiert werden, wie man der Figur entnehmen kann, sind für die Entspannung eines "realen" Gases die Drucke  $p_1$  und  $p_2$  einstellbar. Wärmeleitvorgänge sollen keine Rolle spielen, so daß die Entropie  $S$  konstant ist. Es geht darum, unter welchen Bedingungen man eine Temperaturerniedrigung erwarten kann,



Gedrosselte Entspannung eines Gases, in der Drossel D muß ein poröses Material sein.

denn dieser Abkühlungseffekt wurde und wird benutzt, um tiefe Temperaturen zu erreichen. Die Enthalpie  $H = U + pV$  ist das richtige Potential für die Analyse, weil sie von  $S$  und  $p$  abhängt. Benutzt man als Modell für ein reales Gas die *van der Waals*sche Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad ,$$

dann muß man zuerst die innere Energie  $U$  bestimmen.

Es geht zunächst um die Volumenabhängigkeit der inneren Energie, beim idealen Gas war bekanntlich die innere Energie volumenunabhängig. Für das van der Waals-Gas ist eine Zerlegung von  $U(T, V)$  in einen nur temperaturabhängigen Anteil und einen nur volumenabhängigen Anteil

$$U = U_1(T) + U_2(V) \quad \rightarrow \quad U_1(T) = C_v T \quad , \quad U_2(V) = ?$$

möglich. Benutzt man die thermodynamische Relation, die aus  $d(S - U/T) = (U/T^2) dT + (p/T) dV$  folgt, dann kann man  $U_2$  finden

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial T}\right)_V \quad .$$

Um sie zu benutzen, stellt man die van der Waalsgleichung um

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V - b} - \frac{a}{V^2 T}$$

und erhält für  $U_2$  durch Integration

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2} \quad \rightarrow \quad U_2(V) = -\frac{a}{V}$$

und damit für die Enthalpie

$$H = C_v T - \frac{a}{V} + pV = C_v T - \frac{2a}{V} + \frac{RTV}{V - b} = C_p T - \frac{2a}{V} + \frac{RTb}{V - b} \quad ,$$

wobei  $C_p = C_v + R$  ist. Aus der Konstanz von  $H$  kann man nun die Temperaturänderung bestimmen

$$\Delta H = 0 \quad \rightarrow \quad 0 = C_p \Delta T + \frac{2a - RTb}{V^2} \Delta V \quad .$$

Dabei ist eine Näherung gemacht worden  $V - b \approx V$ , die eigentlich nur für verdünnte Gase gerechtfertigt ist. Benutzt man diese Näherung durch die ideale Gasgleichung nocheinmal, um die Volumenänderung  $\Delta V$  durch die Druckänderung  $\Delta p$  zu ersetzen, dh.  $\Delta p = -\Delta V RT/V^2$ , dann läßt sich die Temperaturänderung in eine übersichtliche Form bringen

$$\Delta T = \left(\frac{2a}{RT} - b\right) \frac{\Delta p}{C_p} \quad .$$

Für tiefe Temperaturen dominiert der Term mit  $a$ , so daß sich das Gas abkühlt, falls der Druck abnimmt. Das ist plausibel, denn  $a$  ist der Term, der die anziehende Wechselwirkung der Partikel untereinander beschreibt. Entspannt man das Gas, so muß man Arbeit gegen diese Anziehung leisten, so daß die Temperatur abnimmt. Oberhalb der sogenannten *Inversionstemperatur*, kehrt sich der Effekt um. Das Gas erwärmt sich bei der Entspannung. Das kann man auch anschaulich interpretieren. Der Koeffizient  $b$  gibt das Eigenvolumen der Partikel an, beschreibt also die Abstoßung zwischen ihnen, so daß ihre Bewegungsenergie wächst, wenn sie mehr Platz haben. Bei Zimmertemperatur kühlt sich Luft ab, Wasserstoff hingegen erwärmt sich, denn der Siedepunkt, der ein Maß für  $a$  ist, ist für  $H_2$  erheblich niedriger als für Luft.

### §10 Das chemische Potential $\mu$

Die thermodynamischen Potentiale  $S$ ,  $U$ ,  $F$ ,  $G$  und  $H$  von thermodynamischen Systemen, die aus gleichartigen Teilchen bestehen, sind für große Systeme additiv, dh. wenn man zwei Systeme zusammenfügt, die im Gleichgewicht stehen ist z.B.  $S_1 + S_2 = S$ , also die Gesamtentropie Summe der Teilentropien. Führt man die Entropie pro Teilchen,  $N$  ist deren Anzahl,  $s = S/N$  und das Volumen pro Teilchen  $v = V/N$  ein, dann läßt sich die innere Energie  $U(S, V)$  als

$$U(S, V) = N u \left( \frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right) = N u(s, v)$$

schreiben, wobei  $u = U/N$  die innere Energie pro Teilchen ist. Ebenso kann man mit den anderen Potentialen verfahren. Für das Gibbsche Potential hat man eine Besonderheit, denn

$$G(T, p) = N \mu(T, p)$$

ist direkt der Teilchenzahl proportional, da die Temperatur  $T$  und der Druck  $p$  nicht von der Teilchenzahl abhängen können.  $\mu$  nennt man das *chemische Potential* aus Gründen, die später klarer werden. Bei chemischen Umsetzungen ändern sich z.B. bei Temperaturänderungen die Konzentrationen oder die Teilchenzahlen der Reaktionpartner. Das thermodynamische Potential, das diese Teilchenzahl kontrolliert, nennt man deshalb das chemische Potential.

Bleibt festzuhalten, daß es zwei Sorten von thermodynamischen Größen gibt, solche die proportional zur Teilchenzahl sind, man nennt sie *extensive*, und solche die unabhängig davon sind. Letztere heißen *intensive* Größen, Druck und Temperatur sind "intensive" Größen.

Die freie Energie und das Gibbsche Potential hängen über die Beziehung  $G = F + pV$  zusammen, so daß sich bei der Differentialbildung aus

$$F = N \mu(T, p) - pV \quad \rightarrow \quad dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

eine zusätzliche Abhängigkeit der freien Energie  $F(T, V, N)$  von der Teilchenzahl  $N$  ergibt. Dabei ist das chemische Potential durch die Ableitung

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$$

definiert. Um zu sehen was dies bedeutet, schreibt man die explizite  $N$ -Abhängigkeit der freien Energie auf und differenziert nach  $N$ :

$$F(T, V, N) = N f(T, \frac{V}{N}) \quad \rightarrow \quad \mu = f - N \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \frac{V}{N^2} = \left[ F - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T V \right] \frac{1}{N} = \frac{G}{N}.$$

Man erhält also die Definition von  $\mu = G/N$  zurück.

Möglicherweise ist das chemische Potential der "Kontrollparameter" und nicht die Teilchenzahl. Mit anderen Worten, was passiert, wenn man eine Legendretransformation ausführt? Welches Potential erhält man mit

$$F - N \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \Omega = -pV \quad ?$$

Formelmässig ergibt sich aus  $F - G = -pV$  das merkwürdige Ergebnis  $\Omega = -pV$ . Die richtigen Variablen von  $\Omega$  sind dieselben, wie die der freien Energie  $F$ , nur daß die Teilchenzahl  $N$  durch das chemische Potential  $\mu$  zu ersetzen ist, denn es gilt

$$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu \quad \rightarrow \quad \Omega(T, V, \mu) \quad , \quad N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} .$$

Um eine Vorstellung vom chemischen Potential  $\mu$  und dem  $\Omega$ -Potential zu gewinnen, sollen die Ausdrücke für das ideale Gas konstruiert werden. Ein Ausgangspunkt ist die in den vorherigen Abschnitten hergeleitete Formel für die Entropie des idealen Gases

$$S(U, V) = C_v \log U + R \log V \quad \rightarrow \quad S(U, V, N) = N c_v \log \frac{U}{N} + N k \log \frac{V}{N} \quad ,$$

die bei der Berücksichtigung der Teilchenzahl abgeändert werden muß. Man führt die Gaskonstante  $R$  pro Teilchen ein, dh.  $R = k N$ . Die Konstante  $k$  ist die Boltzmannkonstante. Analog ist  $C_v = c_v N$ . Neben diesen Ersetzungen, muß man die Formel noch korrigieren, um eine korrekte Teilchenzahlabhängigkeit zu bekommen. Da  $U \propto N$  ist, bekäme man für die Entropie  $S \propto N \log N$  heraus. Das ist wegen der Definition der Entropie über die Wärmemenge nicht korrekt, deshalb muß man in den log-Funktionen als Argument  $U/N$  oder  $V/N$  wählen.

Die Entropie  $S(U, V, N)$  hat also folgende Form

$$S(U, V, N) = N s\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}\right) ,$$

woraus sich das chemische Potential durch Differentiation nach  $N$  ergibt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = \left(S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T}\right) \frac{1}{N} = -\frac{G}{TN} = -\frac{\mu}{T}$$

Für das ideale Gas ergibt sich danach also

$$\mu = -c_v T \log \frac{U}{N} - k T \log \frac{V}{N} + c_p T \quad ,$$

wobei der letzte Term nicht vollständig ist, wie man später sehen wird, denn man braucht die Quantenstatistik für seine Festlegung. Setzt man die richtigen Variablen ein, indem man die für das ideale Gas gültigen Relationen  $U = N c_v T$  und  $V = N k / T/p$  benutzt, dann hat man schließlich

$$\mu(T, p) = -c_v T \log c_v T - k T \log \frac{kT}{p} - c_p T \quad .$$

Um nachzuprüfen, ob sich nicht irgendwelche Fehler eingeschlichen haben, benutzt man

$$d\mu = -s dT + v dp$$

und schaut nach, ob diese Beziehung erfüllt ist:

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{kT}{p} \quad , \quad -s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -c_v \log c_v T - k T \log \frac{kT}{p} \quad ,$$

wobei wie vorher  $c_p = c_v + k$  benutzt worden ist.

Bleibe noch das  $\Omega$ -Potential zu bestimmen. Bei der statistischen Methodik ergibt sich dies eigentlich zwangsläufig, so daß man an dieser Stelle die Konstruktion von  $\Omega$  für das ideale Gas 'einsparen' kann.

## §11 Clausius-Clapeyron-Gleichung

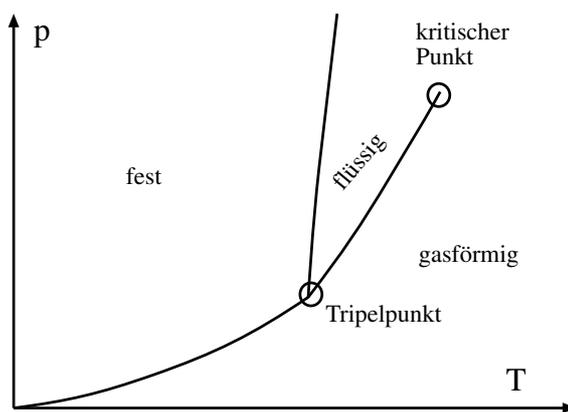
Das ideale Gas hat in den vorigen Kapiteln eine große Rolle gespielt. Selbst Substanzen wie Argon, das normalerweise als Edelgas an keiner chemischen Reaktionen beteiligt ist, kommt in drei verschiedenen Aggregatzuständen, nämlich fest, flüssig und gasförmig vor. Man spricht von verschiedenen Phasen und von Phasenumwandlungen zwischen ihnen. Der Phasenübergang zwischen Flüssigkeit und Gas ist sicher das bekannteste Beispiel.

Für diesen Fall gibt es auch eine Zustandsgleichung, die von der Waalsgleichung. Allerdings muß man sie durch die sogenannte *Maxwell*-Konstruktion verbessern. Auch damit kann sie sicherlich keine realistische Beschreibung dieser beiden Phasen geben. Nicht zuletzt deshalb, weil sie die Zustandsgleichung eines eindimensionalen Gases harter "Intervalle" der Länge  $b$ , deren Wechselwirkungsenergie  $V(x) = -(a/x) \exp(-x/\xi)$  extrem langreichweitig, dh.  $\xi \rightarrow \infty$  sein muß, damit dieses eindimensionale Gas überhaupt einen Phasenübergang hat. Dieser Zusammenhang wurde von E. Lieb mit Methoden der statistischen Thermodynamik bewiesen. Die eindimensionale van der Waals-Gleichung hätte statt der üblichen Notation folgende Form

$$p = \frac{kNT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} \quad ,$$

wobei die Abhängigkeit von der Teilchenzahl  $N$  berücksichtigt worden ist, damit die "mikroskopischen" Parameter  $b$  und  $a$  in den Gleichungen sichtbar sind. Anstelle von  $V$  tritt die Länge  $L$  des eindimensionalen Systems ...

Diese Bemerkung nur zur Illustration, daß es im allgemeinen schwierig sein wird, irgendwelche Zustandsgleichungen in analytischer Form zu finden! Es ist auch nicht wirklich wichtig, denn das experimentelle Material kann man in Form von Tafeln oder Grafiken ordnen. Zwischen diesen Daten müssen dann thermodynamische Relationen gültig sein. Im folgenden soll eine dieser Relationen, nämlich die *Clausius-Clapeyron*-Gleichung diskutiert werden, die entlang einer Koexistenzkurve  $p(T)$  zwischen zwei verschiedenen Phasen, wie sie z.B. in der folgenden Skizze eingezeichnet sind, gültig ist.



Schematisches  $(p, T)$ -Diagramm für die Phasen: fest, flüssig, gasförmig

Ausgangspunkt der Analyse ist das chemische Potential  $\mu$ , für das im letzten Abschnitt die Gültigkeit der Beziehung

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (\#)$$

gezeigt worden ist. Die Koexistenz zweier Phasen bei Temperatur  $T$  und Druck  $p$  bedeutet, dass beide Phasen in irgendeinem Mengenverhältnis sein können. Ist z.B. wenig Volumen vorhanden, so wird man

viel Flüssigkeit und wenig Dampf oder Gas haben. Das bedeutet, daß man dieses Verhältnis beliebig verschieben kann, so daß sich das Gibbssche Potential nicht verändert. Anders ausgedrückt, folgender Ansatz für  $G$  im Koexistenzbereich muß richtig sein

$$G = N_f \mu_f + N_g \mu_g \quad \rightarrow \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = N_f v_f + N_g v_g = V \quad ,$$

damit diese Erfahrungstatsache des variablen Volumens bei konstantem Druck und konstanter Temperatur von den Formeln wiedergegeben wird. Die Indices  $g$  steht für Gas und  $f$  für Flüssigkeit.  $N_f + N_g = N$  ist die Gesamtzahl der Partikel, so daß innerhalb gewisser Grenzen bei festgehaltenen  $N$  das Volumen  $V$  variable sein kann, während  $G$  konstant bleibt.

Druck und Temperatur sind damit durch die Bedingung

$$\mu_g(T, p) = \mu_f(T, p) \quad \rightarrow \quad p = p(T)$$

festgelegt. Aus der Bedingung der Gleichheit der chemischen Potentiale erhält man also eine Koexistenzkurve, oder präziser, eine Dampfdruckkurve im  $(p, T)$ -Diagramm. Differenziert man diese Beziehung, dann bekommt man mit (#)

$$(s_g - s_f) dT = (v_g - v_f) dp \quad \rightarrow \quad \boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_g - v_f)}} \quad .$$

Dies ist die gesuchte *Clausius-Clapeyron*-Gleichung, die die latente Wärme  $L = (S_g - S_f)T$  mit dem Anstieg der Dampfdruckkurve im  $(p, T)$ -Diagramm verknüpft. Die latente Wärme ist die Umwandlungswärme, die man der Flüssigkeit zuführen muß, damit sie verdampft. Sie ist in den Formeln durch den Entropiesprung  $S_g - S_f$  gegeben, der stets positiv sein muß. Die Differenz der Volumina ist weiter weg vom kritischen Punkt groß und in guter Approximation gleich dem Volumen eines idealen Gases. Macht man weiter die Annahme, daß die latente Wärme nicht von der Temperatur abhängt, dann kann man die Clausius-Clapeyron-Differentialgleichung integrieren

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \rightarrow \quad \log p = -\frac{L}{RT} + \text{const} \quad \rightarrow \quad p = p_0 \exp\left(\frac{L}{R} \frac{T - T_0}{T T_0}\right) \quad .$$

Dampfdruckkurven sind in der Tat sehr steil, z.B. für Wasser.

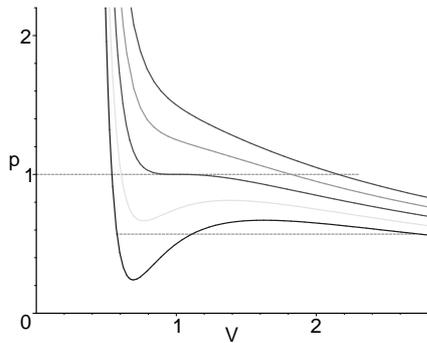
Die Clausius-Clapeyron-Gleichung ist natürlich auch für die Umwandlung "fest-flüssig" richtig. Bei Wasser ist die Volumendifferenz zwischen Wasser und Eis negativ, so daß auch  $dp/dT$  negativ ist. Unter Druck schmilzt Eis bei tieferer Temperatur.

Phasenübergänge bei denen eine latente Wärme gemessen wird, nennt man Phasenübergänge *erster* Ordnung. Diese Nomenklatur, die von *Ehrenfest* eingeführt worden ist, gibt an, wie oft man ein thermodynamisches Potential differenzieren muß, ehe es unstetig wird. Beim Phasenübergang erster Ordnung differenziert man also einmal, wie wir gerade gesehen haben, um eine Unstetigkeit in der Entropie und im Volumen zu finden.

Schaut man auf das schematische  $(p, T)$ -Diagramm auf der Seite vorher, so sieht man die Dampfdruckkurve in einem Punkt enden, den man den kritischen Punkt nennt. Wie in der Skizze angedeutet, kann man auf dem Umweg um diesen Punkt auch von der Gasphase zur Flüssigkeit kommen, ohne einer Diskontinuität der Art wie sie Ehrenfest klassifiziert hat zu begegnen. Dies hängt damit zusammen, daß sich Flüssigkeit und Gas nicht "grundsätzlich" unterscheiden. Bei hohen Drucken und Temperaturen kann man sie ineinander überführen, ohne daß man eine Instabilität merkt. Da Kristalle eine regelmäßige Gitterstruktur haben, kann man sie nicht in eine auf größere Abstände ungeordnete Flüssigkeit überführen, ohne daß die geordnete Struktur des Kristall instabil wird und schmilzt. Es

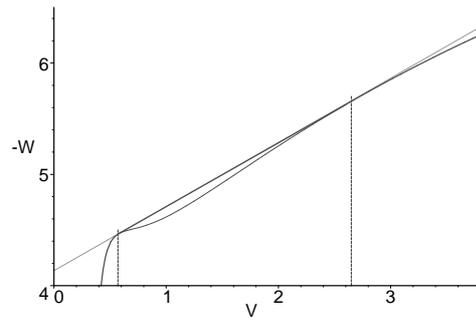
gibt also keinen Punkt, bei dem die Koexistenzkurve zwischen der Flüssigkeit und der kristallinen Phase enden kann.

Die eingangs diskutierte van der Waals Beschreibung eines realen Gases soll hier noch kurz im Zusammenhang mit dem Phasenübergang flüssig gasförmig untersucht werden. Zuerst schaut man sich die Isothermen im  $(p, V)$ -Diagramm und sucht den kritischen Punkt zu lokalisieren.



$(p, V)$ -Diagramm für van der Waals Isotherme

Konvexe Reparatur von  $\int p dV$  für die untere Isotherme



In dem Diagramm gleichen die Isothermen für große Temperaturen den Isothermen des idealen Gases. Für tiefe Temperaturen "beulen" sie sich jedoch ein und damit kann  $(dp/dV)_T > 0$  sein, was bedeutet, daß der Druck bei kleiner werdende Volumen abnehmen würde. Solch ein System kann nicht stabil sein, denn es kann keinen äußeren Druck standhalten. Die letzte physikalisch sinnvolle Isotherme; die "kritische" Isotherme, in dem Diagramm ist die mit einem Wendepunkt, so daß die ersten und zweiten Ableitungen dort verschwinden:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{kN T_{kr}}{(V_{kr} - Nb)^2} + 2a \frac{N^2}{V_{kr}^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 2 \frac{kN T_{kr}}{(V_{kr} - Nb)^3} - 6a \frac{N^2}{V_{kr}^4} = 0$$

Man kann die unbekannt Parameter  $a$  und  $b$  leicht durch die "kritischen" Werte ausdrücken. Das kritische Volumen  $V_{kr}$  erhält man, indem die zweite Gleichung durch die erste dividiert wird. Setzt man  $V_{kr}$  in die erste Gleichung ein, dann erhält man die kritische Temperatur  $T_{kr}$ . Mit der van der Waals Gleichung findet man schließlich den kritischen Druck  $p_{kr}$ . Die Ergebnisse sind

$$V_{kr} = 3Nb \quad , \quad T_{kr} = \frac{8}{27} \frac{a}{k b} \quad , \quad p_{kr} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad .$$

Mit Hilfe der Maxwellkonstruktion kann man die Isothermen für  $T < T_{kr}$  korrigieren, und zwar ersetzt man sie wie in der Figur angedeutet durch Geraden, so daß das die Fläche  $p(T)(V_g - V_f)$  gleich dem Integral des fiktiven Teils der Isothermen sind, nämlich

$$\int_{V_f}^{V_g} p_{v.d.W}(T, V) dV = p(T) \int_{V_f}^{V_g} dV = p(T)(V_g - V_f) \quad .$$

Die Bedingung der Flächengleichheit legt die Flüssigkeits- und Gasvolumen  $V_f$  und  $V_g$  fest. Begründung dafür ist, daß die Änderung der freien Energie, die bei konstanter Temperatur die Arbeit  $W = -\int p dV$  ist, für das wirkliche und das fiktive System gleich sein muß. Nicht zuletzt wegen der

Forderung daß, ein thermodynamisches Potential wie die freie Energie als Funktion von  $V$  konvex sein muß. Man überbrückt den "schlechten Teil" durch ein Geradenstück, wie oben in der Skizze angedeutet. Die beiden Integrale wie in der letzten Formel müssen also gleich sein.

## §12 *Gibbssche Phasenregel*

Für den Phasenübergang von der Flüssigkeit zum Gas erhielt man aus der Bedingung

$$\mu_{gas}(T, p) = \mu_{flü}(T, p)$$

die Dampfdruckkurve  $p = p(T)$ . Hat man drei Phasen, fest, flüssig und gasförmig in "Koexistenz", dann ist das nur für einen Punkt im  $(p, T)$ -Diagramm möglich, den *Tripelpunkt*. Tripelpunkte werden deshalb als Fixpunkte für die Temperaturskala benutzt. Die Einschränkung auf einen Punkt ergibt sich, weil die zwei Variablen  $T, p$  durch genau zwei Gleichungen

$$\mu_{gas}(T, p) = \mu_{flü}(T, p) = \mu_{fest}(T, p)$$

festgelegt sind, so daß sich nur eine Lösung ergibt.

Diese Abzählerei kann man nach Gibbs gründlicher machen. Man betrachtet  $r$  Phasen und läßt  $n$  Stoffe zu. Statt reinem Wasser betrachtet man z.B. noch einen gelösten Stoff im Wasser. Man hätte  $r = 3$  Phasen wie vorher aber  $n = 2$  Stoffe zu betrachten. Für den allgemeinen Fall muß man folgende Gleichungen erfüllen

$$\begin{array}{ccccccc} \mu_1^I & = & \mu_1^{II} & = & \dots & = & \mu_1^r \\ \mu_2^I & = & \mu_2^{II} & = & \dots & = & \mu_2^r \\ \vdots & & \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \mu_n^I & = & \mu_n^{II} & = & \dots & = & \mu_n^r \end{array} ,$$

deren Anzahl  $n(r-1)$  ist. Die Anzahl der Variablen sind die  $(n-1)$  Konzentration der  $n$  verschiedenen Stoffe in den  $r$  Phasen, also ist die Anzahl der Variablen  $2 + r(n-1)$ . Die 2 steht für die Variablen Druck und Volumen. Macht man die plausible Annahme, daß die Zahl der Gleichungen die Zahl der Variablen nicht überschreiten sollte, dann erhält man folgende Ungleichung

$$n(r-1) \leq 2 + r(n-1) \quad \rightarrow \quad \boxed{r \leq 2 + n} \quad .$$

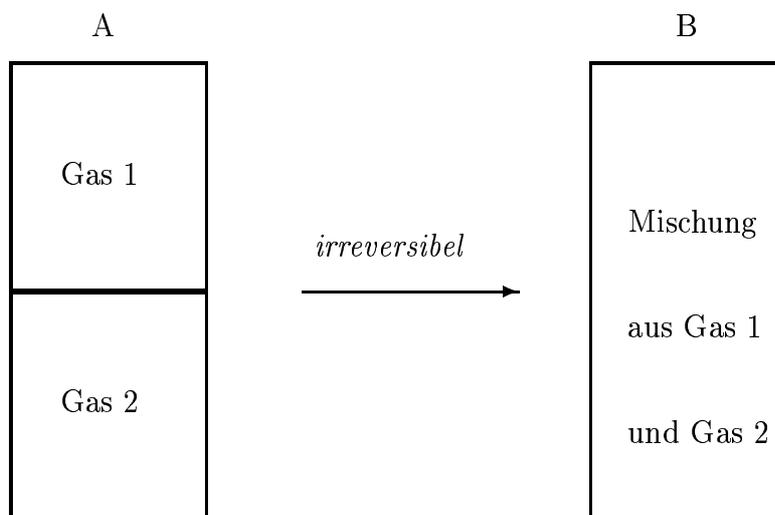
Für Systeme, die nur aus einem Stoff bestehen ist  $n=1$ . In diesem Falle können nur höchstens  $r = 3$  Phasen koexistieren. Feste Substanzen haben verschiedene kristalline Strukturen, so daß es an Phasen kein Mangel gibt. Die Aussage ist, daß nur drei zusammen existieren können. Gibt es nur zwei im Gleichgewicht, dann kann man eine Variable ändern, wie z.B. bei der Dampfdruckkurve. Man kann die Gibbssche Phasenregel auch als Gleichung für die Anzahl dieser Freiheitsgrade  $f$  schreiben

$$\boxed{f = n + 2 - r} \quad .$$

Wendet man diese Formel auf die Dampfdruckkurve an, dann errechnet man mit  $r = 2$  und  $n = 1$  für die Zahl der Freiheitsgrade  $f = 1$ . Schüttet man Salz oder Zucker in das Wasser, dann ist mit  $n = 2$  auch  $f = 2$ . Das zugehörige Phänomen ist die Dampfdruckerniedrigung, die in der Tat von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängt. Die Konzentration ist also der zweite Freiheitsgrad.

### §13 Mischungsentropie

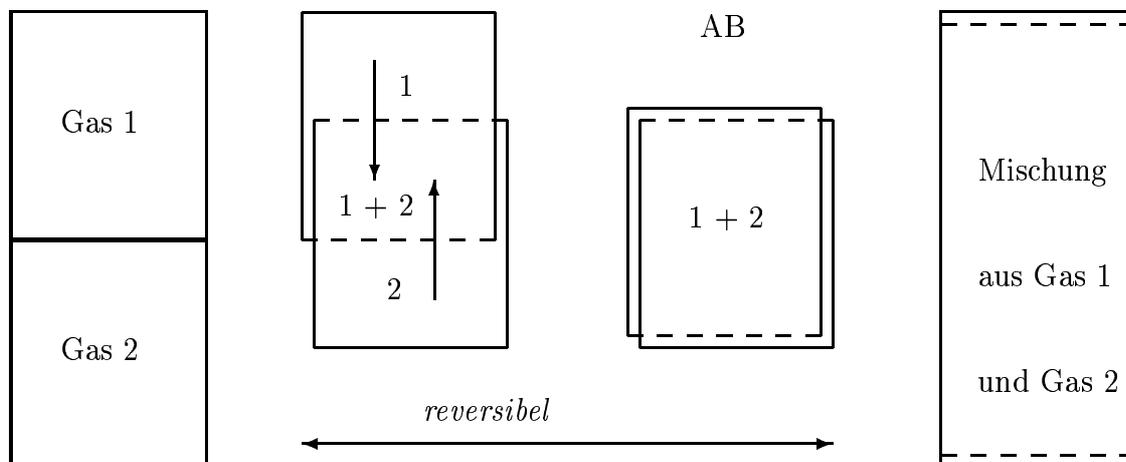
Bis jetzt war die Entropie  $S$  eine Rechengröße, die durch die Beziehung  $dS = \delta Q/T$  mit der Wärmemenge  $Q$  verknüpft ist. Der Wärmemenge  $Q$  haftete der Makel an, daß sie kein thermodynamisches Potential oder Zustandsgröße sein konnte. Die beste Illustration dieser Tatsache ist im zweiten Hauptsatz zu finden, daß es also kein perpetuum mobile der zweiten Art geben kann. Die Entropie ist aber mehr als ein Maß für die Wärme und eine Rechengröße, die die theoretische Effizienz von Wärmekraftmaschinen beschränkt, wie im folgenden zu sehen ist.



Wenn man nämlich, wie in der Skizze angedeutet, vom Zustand  $A$  zum Zustand  $B$  übergeht, indem man die Trennwand zwischen den beiden Gasen wegnimmt, dann kann man keinerlei thermische Effekte beobachten, vorausgesetzt die beiden Gase reagieren chemisch nicht miteinander und verhalten sich wie ideale Gase. Vor der Trennung hatten beide Gase dieselbe Temperatur und der Druck war ebenfalls gleich. Der Vorgang der Mischung der beiden Gase ist jedoch ohne jeden Zweifel irreversibel. Das bedeutet, daß die Entropie zunehmen muß. Aber wie kann man die Entropiezunahme bestimmen, da keinerlei Wärme im Spiele ist?

Der Fehler in der Argumentation liegt darin, daß mit Mitteln der Thermodynamik nur Gleichgewichte beschrieben werden können. Man muß sich also eine Abfolge von thermodynamischen Gleichgewichtsvorgängen ausdenken, die den Zustand  $A$  mit dem Zustand  $B$  verbinden, um die Mittel der Thermodynamik wirklich einsetzen zu können. Bei diesen Vorgang treten in der Tat Wärmemengen in Erscheinung, so daß man die Standarddefinition der Entropie verwenden kann, um die Entropiezunahme zu berechnen. Ist die Entropie doch nur Wärme? Später wird man sehen, daß die Entropie ein Maß für die Unordnung ist, die offensichtlich zunimmt, wenn man zwei verschiedene Gase miteinander mischt.

Es ist instruktiv, dieses thermodynamische "Gedankenexperiment" auszuführen, um die Mischungsentropie zu bestimmen. Man muß hierfür halbdurchlässige Membranen haben, die jeweils wie in der Figur angedeutet nur die eine Sorte Gaspartikel durchlassen können. Diese "magischen" Membranen ersetzen die feste Trennwand, so daß man die beiden Behälter ineinanderschieben kann. Kräfte auf die Membran treten nur von den Partikeln der Sorte auf, die nicht passieren können. Da deren Volumen aber nicht eingeengt wird, bleibt deren Partialdruck gleich. Da sich das Volumen beim Zusammenschieben nicht ändert, wird keinerlei Arbeit geleistet. Damit kommt man vom Ausgangszustand  $A$  zum Zwischenzustand  $AB$  gemischter Gase und auch zu dem Ausgangszustand  $A$  völliger Entmischung zurück. So paradox es auch aussieht, dieser Mischvorgang ist reversibel und mit keinerlei Entropieänderung verknüpft.



Vom Zwischenzustand  $AB$  zum Endzustand  $B$  muß man das Gasgemisch expandieren. Da dieser Ausdehnungsprozeß isotherm geführt werden muß, benötigt man hierzu eine Wärmemenge. Die Wärmemenge  $Q$  ist gleich der geleisteten Arbeit,  $N/2$  ist die Anzahl der Partikel im Gas 1 und 2, so daß

$$Q = \int_V^{2V} p dV = \int_V^{2V} \frac{N k T}{V} dV = N k T \log \frac{2V}{V} \rightarrow S_{\text{misch}} = N k \log 2$$

gilt, letzteres mit  $S = Q/T$ . Dieses Ergebnis ist ein Spezialfall der allgemeinen Formel für die Mischungsentropie  $S_{\text{misch}}$  zweier Stoffe

$$\boxed{S_{\text{misch}}/(k N) = -c_1 \log c_1 - c_2 \log c_2} \quad \text{mit} \quad c_i = N_i/(N_1 + N_2) \quad .$$

Die Konzentration  $c_1 = c_2 = 1/2$  führt zu dem eben erhaltenen Resultat  $S_{\text{misch}} = k N \log 2$ .

Die Frage ist, kann man die allgemeine Formel aus Überlegungen mit reversiblen Prozessen finden. Sie sind nicht sehr schwierig. Nehmen wir an, daß  $V_1 < V_2$  ist, dann muß man zuerst das Gas 1 isotherm auf das Volumen  $V_2$  ausdehnen. Dabei wird nach den obigen Formeln die Entropie sich um  $S_1 = k N_1 \log(V_2/V_1)$  ändern, denn nur die Menge  $N_1$  des Gases 1 dehnt sich aus. Wie vorher mischt man die Gase 1 und 2. Anschließend muß man das gesamte Gas auf das Volumen  $V_1 + V_2$  isotherm expandieren, so daß man für den Entropiezuwachs den Wert  $S_2 = k (N_1 + N_2) \log(V_1 + V_2)/V_2$  erhält. Die Mischungsentropie ist dann die Summe beider Beiträge. Mit  $V_2/V_1 = N_2/N_1$  und  $(V_1 + V_2)/V_2 = (N_1 + N_2)/N_2$  erhält man

$$\frac{S_{\text{misch}}}{k} = N_1 \log \frac{N_2}{N_1} + (N_1 + N_2) \log \frac{N_1 + N_2}{N_2} = -N_1 \log \frac{N_1}{N_1 + N_2} - N_2 \log \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad ,$$

und damit in der Tat die Mischentropieformel, wenn man noch durch  $N = N_1 + N_2$  teilt.

Man erkennt, daß die obige eingerahmte Formel keinerlei physikalische Details enthält, und deshalb viel allgemeiner sein wird, als es die Herleitung vermuten läßt. Die Form der Herleitung ist typisch für den Stil älterer Lehrbücher. Es ist natürlich sehr viel einfacher die allgemeine Formel für die Entropie idealer Gase zu verwenden  $S_i = -k N_i \log p_i - N_i \phi_i(T)$  (siehe §6 am Ende), aus der man durch Summation und mit der Beziehung für den Partialdruck  $p_i = c_i p$  den Mischungsentropieanteil finden kann ...

## §14 Massenwirkungsgesetz

Im vorherigen Abschnitt haben wir uns mit der Mischungsentropie beschäftigt, die aber nur einen Aspekt der Mischung von idealen Gasen berücksichtigt, nämlich des Mischens und Trennens zweier oder auch mehrerer Stoffe. Im allgemeinen reagieren die verschiedenen Gase miteinander, so daß sich die Anteile der einzelnen Stoffe im Gemisch ändern können. Die Massen "wirken" miteinander, dh. die Massen- oder Mengenanteile sind je nach den Gegebenheiten verschieden, so wie es das *Massenwirkungsgesetz* vorschreibt. Idee dabei ist, daß das Gleichgewicht einer thermodynamischen Analyse zugänglich sein sollte. Druck, Temperatur und Konzentration der reagierenden Stoffe lassen sich im Prinzip verändern, so daß man aus der Kenntnis des Gleichgewichts die chemische Synthese verstehen kann, und damit die Ausbeute optimieren kann. Es gibt natürlich ein Problem dabei, daß man wirklich im thermodynamischen Gleichgewicht sein muß, was sich ohne Katalysatoren oder anderer technischer Kunstgriffe möglicherweise gar nicht erreichen läßt.

Wie im letzten Abschnitt benutzen wir Ergebnisse des §8 über das chemische Potential eines idealen Gases

$$\mu(p, T) = kT \log p + \chi(T) \quad , \quad (*)$$

wobei die Funktion  $\chi$  nur von der Temperatur  $T$  abhängt und die gesamte kalorische Information enthält, denn mit

$$d\mu = -s dT + v dp \quad \rightarrow \quad s = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -k \log p - \frac{d\chi}{dT}$$

erhält man für die Entropie pro Partikel  $s$  den Ausdruck, den wir im vorherigen Abschnitt am Ende notiert haben. Die Enthalpie pro Partikel  $h$  läßt sich alleine durch  $\chi$  ausdrücken

$$h = \mu - T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \chi(T) - T \frac{d\chi}{dT} = -T^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{\chi}{T} \right) \quad ,$$

wie man mit Hilfe der Legendretransformation unmittelbar sieht.

Bei den chemischen Reaktionen, z.B.  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ , ist die Teilchenzahlbilanz nicht so einfach wie beim Phasenübergang zwischen Flüssigkeit und Gas. Schreibt man die Reaktionsgleichung symbolisch wie eine mathematische Formel

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad ,$$

dann sind die  $A_i$  die an der chemischen Umsetzung beteiligten Stoffe und die Zahlen  $\nu_i$  geben ihre Anzahl an, z.B.  $\nu_{N_2} = 1$ ,  $\nu_{H_2} = 3$  und  $\nu_{NH_3} = 2$  bei der Ammoniaksynthese. Die Änderung der Partikelzahlen  $dN_n$  sind bei der chemischen Reaktion proportional zu den  $\nu_i$ , genügen also wirklichen Gleichungen

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \quad , \quad \frac{dN_2}{dN_3} = \frac{\nu_2}{\nu_3} \quad \text{usw.}$$

Die Differentiale symbolisieren kleine Änderungen um die Gleichgewichtslage. Die obigen Gleichungen wären auch für größere Änderungen richtig, aber in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts muß man sich auf kleine Änderungen beschränken. Dort ist das Differential des Gibbsschen Potential Null

$$\begin{aligned} dG &= \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots + \mu_n dN_n = 0 \\ \rightarrow \quad \mu_1 \nu_1 + \mu_2 \nu_2 + \dots + \mu_n \nu_n &= 0 \quad , \end{aligned} \quad (**)$$

wobei in der zweiten Gleichung die eben diskutierten Nebenbedingung für die Teilchenzahländerungen berücksichtigt worden sind. Temperatur und Druck sollen festgehalten werden. Mit anderen Worten, man sucht aus der Bedingungen  $dG = 0$  die Gleichgewichtswerte der Stoffe  $N_n$  bei festgehaltenen Druck und fester Temperatur zu bestimmen.

Benutzt man die Gleichungen (\*) und (\*\*), dann erhält man zunächst

$$kT \sum_{i=1}^n \nu_i \left( \log p_i + \frac{\nu_i \chi_i(T)}{kT} \right) = 0 \quad .$$

Man bringt die temperaturabhängigen Größen auf die rechte Seite, und formt in der folgenden Weise um:

$$\sum_{i=1}^n \log p_i^{\nu_i} = - \sum_{i=1}^n \frac{\nu_i \chi_i(T)}{kT} \quad \rightarrow \quad \prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i} = \exp \left( - \frac{1}{kT} \sum \nu_i \chi_i(T) \right) = K_p(T) \quad .$$

Die Partialdrücke  $p_i$  sind vielleicht weniger anschaulich. Deshalb ersetzt man sie durch die Konzentrationen  $c_i = p_i/p$ , wobei  $p = \sum p_i$  der Gesamtdruck ist. Man erhält dann die Gleichung die als Massenwirkungsgesetz bezeichnet wird

$$\boxed{\prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} = K_c(p, T)} \quad \text{mit} \quad K_c(p, T) = p^{-\sum \nu_i} e^{-\frac{1}{kT} \sum \nu_i \chi_i(T)} \quad (***)$$

Auf der rechten Seite steht die Massenwirkungskonstante, deren Druckabhängigkeit einfach zu verstehen ist. Für die Ammoniakreaktion z.B. hat man am Anfang vier Mole Gas, ein Mol  $N_2$  und drei Mole  $H_3$ . Bei vollständiger Umwandlung hätte man nur zwei Mole  $NH_3$ , deren Druck nur halb so groß ist. Um höheren Druck der vier Mole auszuweichen, verschiebt sich das Gleichgewicht zu den geringeren Druck der zwei Mole  $NH_3$ . Die Verschiebung des Gleichgewichtes ist um so größer je höher der Druck ist, denn es ist in diesem Fall nach der obigen Formel die Druckabhängigkeit  $K_c(p, T) \propto p^{-2}$ .

Hinter diese Argumentation steht ein allgemeines Prinzip. Nach Landau/Lifshitz Band V, §22 "Prinip von LE CHATELIER" läßt sich das folgendermaßen formulieren:

*Eine äußere Störung, die den Körper aus dem Gleichgewicht bringt, regt in ihm Prozesse an, die versuchen, das Ergebnis dieser Störung abzuschwächen.*

Dies bedeutet für die Ammoniaksynthese, daß bei Verschiebung des Gleichgewichtes zu den Ausgangsprodukten der Zerfall des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff durch den höheren Druck dieser Gase gebremst wird.

Mit diesem Prinzip kann man ohne Schwierigkeiten die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes erraten, wenn man weiß, ob bei der Reaktion Wärme frei wird, man spricht von *exothermer* Reaktion, oder Wärme wie im Falle einer *endothermen* Reaktion verbraucht wird. Läßt man die Temperatur ansteigen, dann versucht das System nach dem eben formulierten Prinzip durch Energie- oder Wärmeverbrauch diesen Temperaturanstieg zu bremsen. Handelt es sich um eine endotherme Reaktion, die Energie verbraucht, dann verschiebt sich damit das Gleichgewicht zu den Endprodukten. Bei einer exothermen Reaktion hingegen verschiebt sich das Gleichgewicht zu den Ausgangsprodukten, dh. die Ausbeute wird ungünstiger bei höherer Temperatur.

Die Reaktionswärme  $\delta Q_r$  kann man mit der Änderung der Massenwirkungskonstante  $K(p, T)$  verknüpfen. Man findet nach Landau/Lifshitz Bd.V §105 "Reaktionswärme" für  $\delta Q_r$  bei konstanten Druck und konstanter Temperatur

$$\delta Q_r = -\delta N k T^2 \frac{\partial \log K_p(T)}{\partial T} \quad , \quad (***)$$

wobei  $\delta N$  die Anzahl der Reaktionsprozesse sind ...

### Beispiel zum Massenwirkungsgesetz

Die zur chemischen Reaktionen,  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 22\text{kcal}$  gehörige GIBBSSchen Potential ist

$$G = N_{N_2} \cdot \mu_{N_2} + N_{H_2} \cdot \mu_{H_2} + N_{NH_3} \cdot \mu_{NH_3} ,$$

wobei um das Gleichgewicht zu finden, die Änderung der Teilchenzahl des Endprodukts Ammoniak als  $\delta N_{NH_3} = -\delta N \cdot \nu_{NH_3}$  die Änderung des GIBBSSchen Potential bestimmt. Im chemischen Gleichgewicht ist  $\delta G = 0$ , was wie vorher für den allgemeinen Fall zu

$$\delta G = -(\nu_{N_2} \cdot \mu_{N_2} + \nu_{H_2} \cdot \mu_{H_2} + \nu_{NH_3} \cdot \mu_{NH_3}) \delta N$$

mit  $\nu_{N_2} = 1$ ,  $\nu_{H_2} = 3$  und  $\nu_{NH_3} = -2$  führt. Das Verhältnis der Konzentrationen  $c$  ist durch

$$\frac{c_{N_2} \cdot c_{H_2}^3}{c_{NH_3}^2} = \frac{K_p(T)}{p^2}$$

gegeben, wobei die Druckabhängigkeit sich aus  $p^{\nu_{N_2} + \nu_{H_2} + \nu_{NH_3}}$  entsprechend der Formel (\*\*\*) ableiten läßt. Die Ausbeute an  $NH_3$  steigt also mit steigenden Druck.

Kann man Aussagen über die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion über die Gleichgewichtskonstante  $K_p(T)$  gewinnen? Wie bereits erwähnt gibt es einen Zusammenhang mit der Wärmetönung. Ist die Reaktion exotherm oder endotherm? An Hand der folgenden Tabelle sieht man, daß der Ammoniakgehalt mit steigender Temperatur abnimmt, was der Tatsache entspricht, daß bei dieser chemischen Reaktion viel Energie frei wird, nämlich 22 kcal. Man sieht auch die Druckabhängigkeit.

**Ammoniakgehalt** einer Mischung aus 3 Volumenteilen  $H_2$  & 1 Teil  $N_2$

Temperatur	bei 1 at	bei 200 at
200°C	15.3 %	85.8 %
300°C	2.2 %	63 %
500°C	0.1 %	18 %
700°C	0.02 %	4.1 %
1000°C	.004 %	.87 %

Die Ausbeute an Ammoniak ist bei niedriger Temperatur am größten, die Reaktionsgeschwindigkeit trotz Katalysator jedoch so gering, daß sich ein Gleichgewicht erst nach langer Zeit einstellt; man muß deshalb bei 450°–600° arbeiten.

Die Reaktionswärme ist mit der Enthalpie  $H(S, P)$  verknüpft, denn es ist

$$dH = T dS + V dp \quad \text{mit} \quad H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left( \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p$$

und die Wärme  $\delta Q = T dS$ . Direkt vom GIBBSSchen Potential  $G$  erhält man also die Enthalpie  $H$  durch eine LEGENDRETRANSFORMATION. Damit läßt sich eine Formel für die Reaktionswärme wie (\*\*\*)

$$\delta Q = -T^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{\delta G}{T} \right)_p = -\delta N k T^2 \frac{d \log K_p(T)}{dT}$$

mit der obigen Formel für  $\delta G$  und dem chemischen Potential  $\mu_i(p, T) = k T \log p_i + \chi_i(T)$  bzw. der chemischen Konstanten  $K_p$  schreiben

$$K_p(T) = \exp \left( -\frac{1}{k T} (\nu_{N_2} \chi_{N_2} + \nu_{H_2} \chi_{H_2} + \nu_{NH_3} \chi_{NH_3}) \right) .$$

Nimmt diese Konstante wie bei der Ammoniaksynthese mit steigender Temperatur zu, dann ist ihre logarithmische Ableitung nach der Temperatur positiv. Die Änderung der Teilchenzahl  $\delta N > 0$  vergrößert mit  $\delta N_{NH_3} = -\delta N \cdot \nu_{NH_3}$  und  $\nu_{NH_3} = -2$  die Anzahl der  $NH_3$ -Moleküle. Also ist  $\delta Q < 0$ , was bedeutet, daß die Ammoniakmischung Wärme abgibt, wenn die Ammoniakkonzentration zunimmt.

## §15 Nernstsches Theorem

Die Aussage des Nernstschen Theorems ist: *Die Entropie jeder Substanz verschwindet am absoluten Nullpunkt der Temperatur, dh.  $S(T = 0) = 0$ .* Eine andere Form dieser Aussage, auch als dritter Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet, ist die folgende: *es ist unmöglich den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen.*

Zunächst zur ersten Formulierung! Wenn die Entropie Null ist für  $T = 0$ , dann kann man sie experimentell aus der spezifischen Wärme bestimmen, z.B.

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad .$$

Die spezifische Wärme kann auf keinen Fall konstant sein, sonst würde das Integral divergieren. Im ungünstigsten Falle ist  $C_p(T) = \text{const} \cdot T^\rho$ , z.B. ist für Metalle  $\rho = 1$ . Im günstigsten Falle verschwindet  $C(T)$  wie  $C \propto \exp(-T_0/T)$ , so daß sich die Entropie mit der obigen Formel leicht messen und berechnen läßt, denn dann verschwindet die spezifische Wärme bei tiefer Temperatur. Die Enthalpie  $H$  läßt sich ebenfalls durch ein Integral von gemessenen spezifischen Wärmen bestimmen

$$H = H_0 + \int_0^T C_p dT \quad ,$$

allerdings geht hier die zunächst unbekannte  $H_0 = H(T = 0)$  ein. Die Kenntnis der Enthalpie ist nötig, um die Massenwirkungskonstante (siehe vorigen Abschnitt) zu bestimmen.

Man kann aus diesen Überlegungen die große praktische Bedeutung des Nernstschen Theorems sehen. Das Problem tauchte ursprünglich beim Studium der Spannungen an chemischen "Elementen" auf. Da man diese Spannungsdifferenzen sehr präzise bestimmen konnte, hatte man damit auch die freie Energiedifferenz von im Elektrolyten gelösten Ionen gemessen. Nernst kam zu dem Schluß, daß die Differenz zwischen der inneren Energie und die freie Energie  $F - U = T S$  selbst bei Zimmertemperatur nicht sehr groß war. Das war nur zu verstehen, wenn  $S(T = 0) = 0$  war, und zwar für alle Stoffe (siehe Joos, Lehrbuch der Theoret. Physik, Kap. "Nernstscher Wärmesatz").

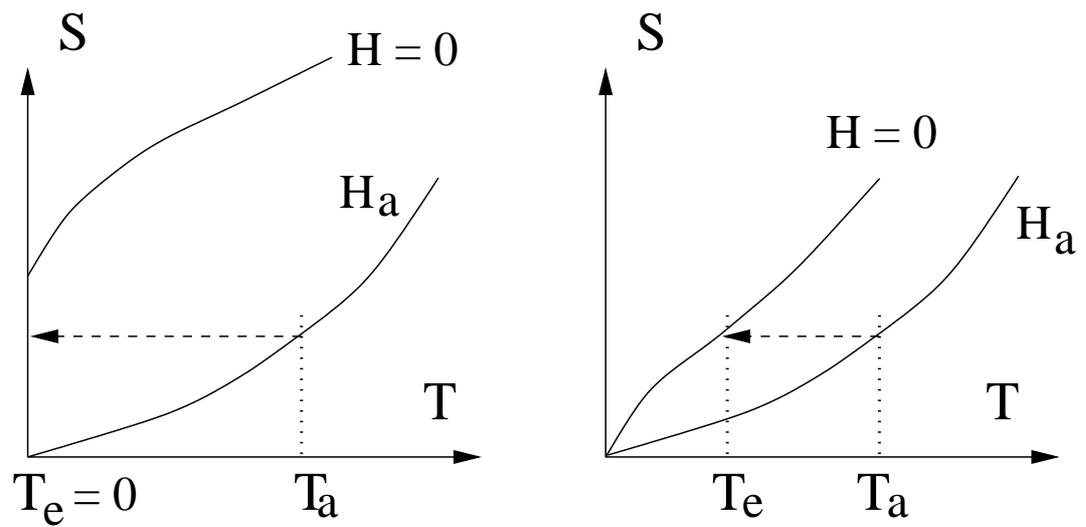
Die Frage, ob man das Nernstsche Theorem allgemein "beweisen" kann, können wir an dieser Stelle nicht beantworten, weil uns die technischen Mittel der Berechnung der Entropie noch fehlen. Später wird man sehen, daß eigentlich nur im Rahmen der Quantenmechanik das Postulat des dritten Hauptsatzes  $S = 0$  für  $T = 0$  gültig sein kann. Chemische Reaktionen sind quantenmechanische Prozesse, so ist es natürlich, daß man bei ihrer Studium, diese Tatsache über die Entropie herausgefunden hat.

Eine weitere Folge des Verschwindens der Entropie ist z.B., daß die thermische Ausdehnung für  $T \rightarrow 0$  verschwindet. Da

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \rightarrow 0 \quad ,$$

gültig ist und  $S(0, p) = 0$ , auch wenn der Druck variiert, ist die rechte Seite Null für  $T = 0$

*Es ist unmöglich den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen!* Daß diese Forderung gleichbedeutend mit  $S \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$  ist, sieht man am besten im folgenden  $(S, T)$ -Diagramm für einen Magneten mit und ohne Magnetfeld.



Verschiedene Annahmen über den Entropieverlauf, um die Erreichbarkeit (links) oder die Unerreichbarkeit(rechts) des absoluten Nullpunktes zu zeigen.

Durch Entmagnetisierung kommt man von der linken Kurve zur rechten. Bei der unrealistischen Annahme im linken Diagramm, käme man zur Temperatur Null, während man im rechten Diagramm stets bei einer endlichen Temperatur ankommt. Die Aussage ist sicherlich nicht, daß man nicht tiefe Temperaturen erreichen kann, aber es ist immer nur sukzessive möglich. Man benutzt solche eine sukzessive Methode wirklich, um niedrige Temperaturen unterhalb von einem Milligrad zu erreichen, wobei die adiabatische Entmagnetisierung dann der letzte Schritt ist.

## II Entropie und Information

### §1 Die Shannon-Information

Zwei Aussagen A und B sollen erfragt werden, z.B. geht es nach rechts oder nach links zum Bahnhof. Als Quizfrage formuliert, darf die Antwort nur ja oder nein sein, und es genügt offensichtlich eine Frage, um die Information herauszubekommen. Hat man zwischen vier Möglichkeiten A, B, C, D zu entscheiden, so muß man genau zwei Fragen stellen, um die richtige Information zu erfragen: Trifft A oder B zu, wenn ja fragt man weiter, trifft A zu, wenn ja so ist es A, wenn nein so ist es B. In beiden Fällen ist man am Ziel. Wenn die erste Frage negativ entschieden wird, dann muß man die Entscheidung zwischen C und D suchen, was auch eine weitere Frage kostet. In jedem Fall muß man also zwei Fragen stellen.

Die Information kann man also quantifizieren, indem man die Anzahl der Alternativfragen zählt, die man braucht, um die "Wahrheit" zu erfragen. Nach den beiden Beispielen wird man vermuten, daß die Information  $I$  sich als Logarithmus zur Basis 2 der Anzahl der Möglichkeiten  $N$  definieren lassen sollte

$$\boxed{I = \log_2 N} \quad , \quad (*)$$

wobei  $\log_2 x = \ln x / \ln 2$  ist. Es ist zunächst unklar, ob dies eine sinnvolle Definition für die Zahl der Möglichkeiten  $N$  ist, wenn  $N$  nicht eine Potenz von zwei ist.

Zur Illustration dieses Problems kann der Würfel dienen. Um zu erfragen, wieviel Augen geworfen worden sind, fragt man zuerst, ob es zwischen 1-3 oder zwischen 4-6 war. Die zweite Frage entscheidet z.B zwischen 1 und 2&3. Ist es die 1 gewesen, so ist man mit zwei Fragen am Ziel. Im anderen Fall muß man mit einer dritten Frage zwischen 2 und 3 entscheiden lassen. Da dieser Fall zwei mal häufiger im Durchschnitt auftreten wird als der günstigere mit zwei Fragen, kommt man auf durchschnittlich  $2\frac{2}{3}$  Fragen. Dieses "rationales Ergebnis" ist mit dem "irrationalen"  $\ln 6 / \ln 2 = 2.585$  zu vergleichen! Der Fehler ist also nicht so groß. Der Punkt ist einfach, und dieses Argument werden wir in Zukunft bei allen statistischen Betrachtungen in der Thermodynamik verwenden, daß diese Informationsformel (\*) eigentlich nur für große  $N$  gültig ist. Wenn man also das Ergebnis vom Wurf zweier Würfel, einem schwarzen und einem weißen erfragt, dann gibt es 36 Möglichkeiten, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen. Beschränkt man sich auf die ersten  $32 = 2^5$  Möglichkeiten, so genügen 5 Fragen. Mit der Wahrscheinlichkeit  $4/36 = 1/9$  steckt die "Wahrheit" aber in den 4 übriggebliebenen Fällen, so daß man noch weitere zwei Fragen stellen muß. Die Information ist also  $5 + 2/9 = 5,222$ , was also schon ziemlich nahe bei  $\log_2 36 = 5,170$  liegt. Die "Frage", ob dies die optimale Strategie zum Erkunden der Information war, bleibt natürlich offen ...

Man sieht jedoch sofort, daß die Formel (\*) für große  $N$  gültig sein muß, denn sie interpoliert zwischen  $N = 2^I$  für ganze  $I$ . Ist  $I$  groß, so muß die Interpolation einfach richtig werden. Wie wir gerade bemerkt haben, ist sie für  $N=6$  so schlecht nicht.

Wirklich brauchbar ist die Formel (\*) für die Information noch nicht, denn sie bezieht sich nur auf den Spezialfall, daß alle Möglichkeiten gleich wahrscheinlich sind. Die Information des Textes, den Sie gerade lesen, bestände damit aus allen Buchstaben, Leerzeichen, Kommas, Wagenrückläufen etc., die alle mit gleicher Wahrscheinlichkeit benutzt würden und obendrein statistisch auftauchten. Diesen Eindruck müssen Computer oder Fernschreibern haben, sofern sie keine Wörterbücher, keine Syntax etc. kennen, um die Information auf Fehler zu überprüfen. Kompilieren Sie jedoch ein Programm, dann sieht die Sache anders aus, dann wird wirklich Information verarbeitet, die Texte sind dann für die Rechenmaschine alles andere als zufällig ...

SHANNON hat die obige Formel entscheidend verbessert, in dem er die Wahrscheinlichkeiten  $p_n$  für das Auftreten z.B. der Buchstaben mit der Nummer  $n$  berücksichtigt. Sein Vorschlag ist

$$\boxed{I = - \sum_{n=1}^N p_n \log_2 p_n} \quad , \quad (**)$$

der sich auf die alte Formel (\*) reduziert, falls alle Wahrscheinlichkeiten gleich sind, dh.  $p_n = 1/N$ . Folgen wir dem obigen Überlegungen, so läßt sich die Shannonformel leicht herleiten.

Wie wir vermuten können, wird diese Gleichung auch nur für große  $N$  wirklich gültig sein. Der Einfachheit betrachten wir zunächst einen Text, der nur mit zwei Zeichen geschrieben ist. Das eine Zeichen kommt mit der Wahrscheinlichkeit  $p_1$  vor und das andere mit der Wahrscheinlichkeit  $p_2$ . Die Summe der Wahrscheinlichkeiten ist 1. Ist der Text  $K$  Zeichen lang, dann besteht er aus  $K_1 = p_1 K$  und  $K_2 = p_2 K$  Zeichen.  $K$  muß also groß sein, und für  $K_1$  und  $K_2$  müßte man eigentlich ganze Zahlen wählen. Die Anzahl verschiedener Texte  $N$  ist durch den Binomialkoeffizienten gegeben

$$N_{Anzahl} = \binom{K}{K_1} = \frac{K!}{K_1! K_2!} \approx \frac{K^K}{K_1^{K_1} K_2^{K_2}} \quad ,$$

den man mit Hilfe der Stirlingformel  $K! \approx (K/e)^K$  approximieren kann. Mit dem genäherten Ausdruck erhält man für  $I$  oder  $I/K$

$$\frac{I}{K} = -\frac{K_1}{K} \log_2 \frac{K_1}{K} - \frac{K_2}{K} \log_2 \frac{K_2}{K} = -p_1 \log_2 p_1 - p_2 \log_2 p_2 \quad .$$

Damit hat man einen Ausdruck gewonnen, den wir schon von der Mischungsentropie kennen.

Hat man  $N$  verschiedene Buchstaben mit Wahrscheinlichkeit  $p_n$ , dann ist die Anzahl der Texte der Länge  $K$  in dem  $K_i = p_i K$  Buchstaben vom Typ  $i$  vorkommen

$$N_{Anzahl} = \frac{K!}{K_1! K_2! \dots K_N!} \quad ,$$

woraus sich analog wie vorher mit Hilfe der Stirlingformel die vollständige Shannonformel ergibt.

*Literatur:* A.M. Jaglom & I.M. Jaglom, Wahrscheinlichkeit und Information, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960, übersetzt aus dem Russischen.

## §2 Eigenschaften der Shannonentropie

Einige formelle Eigenschaften, die später wichtig sind sollen hier zusammengestellt werden. Die Ausgangsformel

$$I = - \sum_{n=1}^N p_n \log_2 p_n$$

soll für zwei verschiedene Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  und  $q_k$  berechnet werden, die sich auf unabhängige Möglichkeiten  $1 \leq i \leq M$  und  $1 \leq k \leq N$  beziehen. In diesem Falle ist die Wahrscheinlichkeit  $W_{i,k} = p_i q_k$  und man erhält für die Information die Summe

$$I_{ges} = - \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N p_i q_k \log_2(p_i q_k) = - \sum_{i=1}^M p_i \log_2 p_i + - \sum_{k=1}^N q_k \log_2 q_k = I_1 + I_2 \quad ,$$

wie man es auch erwarten würde.

Die Entropie nimmt ihr Maximum für  $p_n = 1/N$  an. Zum Beweise benutzt man die Konvexität der Funktion  $\varphi(x) = x \log x$ . Es gilt offensichtlich  $(\varphi(x_1) + \varphi(x_2))/2 \geq \varphi((x_1 + x_2)/2)$  für eine konvexe Funktion, was sich auf viele Variable übertragen läßt:

$$\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \varphi(x_n) \geq \varphi\left(\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n\right) \quad \rightarrow \quad - \sum_{n=1}^N p_n \log_2 p_n \leq - \log_2 \frac{1}{N}$$

### §3 Entropie eines Paramagneten

Die Extremaleigenschaft der Entropie kann man auch mit den üblichen analytischen Methoden zeigen.  $S$  oder  $I$  als Funktion der  $N$  Wahrscheinlichkeiten  $p_n$

$$S = - \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n ,$$

wobei  $\sum_{n=1}^N p_n = 1$  ist, soll ein Extremum sein. Nach der Methode von Lagrange bildet man  $S_\lambda$

$$S_\lambda = - \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n + \lambda \left( \sum_{n=1}^N p_n - 1 \right)$$

und differenziert nach  $p_n$

$$\frac{\partial}{\partial p_n} S_\lambda = - \ln p_n + (\lambda - 1) = 0 \quad \rightarrow \quad p_n = e^{\lambda-1} = \frac{1}{N}$$

und setzt die Ableitung gleich Null. Durch geeignete Wahl von  $\lambda$  erhält man  $p_n = 1/N$ , so daß die  $p_n$  richtig normiert sind. Daß man ein Maximum gefunden hat, erkennt man an der zweiten Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial p'_n} \frac{\partial}{\partial p_n} S_\lambda = -\delta_{nn'} \frac{1}{p_n} ,$$

die alle negativ oder Null sind. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß es ein echtes Maximum ist. Der Wert der Entropie selbst ist  $S = \ln N$ .

Um mit der Thermodynamik zu vergleichen, muß man die Anzahl der Zustände mit Energie  $E$  herausfinden. Die thermodynamische Entropie  $\mathcal{S}(E)$  wäre dann

$$\mathcal{S}(E) = k_B \ln N(E) \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E} = k_B \frac{N'(E)}{N(E)} = \frac{1}{T} .$$

Die Temperaturdefinition ist diejenige, die wir aus der konventionellen Thermodynamik schon kennen. Die Frage, ob diese Zuordnung richtig ist, können wir an dieser Stelle nicht wirklich beantworten. Das Beispiel des Paramagneten soll zur Klärung beitragen:

Man hat  $K$  Spins, die nur zwei Einstellmöglichkeiten haben sollen, und deren Energie im Magnetfeld  $H$  für die positive Richtung  $E_+ = -\mu H$  und für die negative Richtung  $E_- = +\mu H$  ist, wobei  $\mu$  das magnetische Moment der Spins ist. Die Energie  $E$  des Spin-"ensembles" ist

$$E = \mu H (K_- - K_+) \quad \& \quad K = K_+ + K_- ,$$

so daß man die Zahl der positiven und der negativen Spins berechnen kann:

$$K_+ = \frac{1}{2} \left( K - \frac{E}{\mu H} \right) , \quad K_- = \frac{1}{2} \left( K + \frac{E}{\mu H} \right)$$

Wie im vorherigen Abschnitt ist die Anzahl der Konfigurationen  $N$  durch den Binomialkoeffizienten

$$N = \binom{K}{K_+} \approx \frac{K^K}{K_+^{K_+} K_-^{K_-}} \quad \rightarrow \quad \mathcal{S}(E) = k_B (K \ln K - K_+ \ln K_+ - K_- \ln K_-) \quad (*)$$

und man bekommt die energieabhängige Entropie  $\mathcal{S}(E)$  durch Logarithmieren. Daraus läßt sich die Temperatur, wie weiter oben angegeben, durch Differenzieren finden. Da  $\partial K_+/\partial E = -\partial K_-/\partial E = 1/(2\mu H)$ , erhält man

$$\frac{\partial \mathcal{S}/k_B}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{2\mu H} \ln \frac{K - E/\mu H}{K + E/\mu H} \quad \rightarrow \quad -\frac{E}{H} = M = K \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) ,$$

oder umgestellt die Temperaturabhängigkeit der Energie. Das Verhältnis  $-E/H = \mu(K_+ - K_-)$  ist die Magnetisierung  $M$ . Um diese Beziehung besser zu verstehen berechnet man die Anzahl der positiven und der negativen Spins und erhält

$$K_+/K \propto e^{-E_+/k_B T} \quad , \quad K_-/K \propto e^{-E_-/k_B T} \quad \text{mit} \quad E_+ = -E_- = -\mu H \quad ,$$

so daß sich die Magnetisierung pro Spin als  $\mu(K_+ - K_-)/(K_+ + K_-)$  interpretieren läßt. Die letzten Formeln sind die interessantesten, sie geben die *Boltzmanngewichte* an, die die Wahrscheinlichkeiten für die Spins in positiver und negativer Richtung bezüglich des Magnetfeldes sind ...

Mit rein thermodynamischen Methoden kann man auch einige Aussagen über den idealen Paramagnetismus machen, damit wollen wir uns kurz noch beschäftigen. Die Idee ist die Analogie zum idealen Gas zu ziehen. Folgende Korrespondenzen sollten gültig sein: das Volumen  $V$  entspricht der Magnetisierung  $M$  und der Druck  $p$  hat seine Entsprechung im Magnetfeld  $H$ , weil  $V$  und  $M$  extensive Größen und  $p$  und  $H$  intensive Größen sind. Wie beim idealen Gas würden zur inneren Energie des Magneten Wärme und Arbeit beitragen

$$dU = TdS + HdM \quad \text{anstelle von} \quad dU = TdS - pdV \quad .$$

Für das ideale Gas war  $U$  nicht von  $V$  abhängig, so daß man erwarten, daß  $U$  für den Magneten nicht von  $M$  abhängen sollte. Man bildet deshalb, wobei eine Maxwellrelation  $(\partial S/\partial M)_T = -(\partial H/\partial T)_M$  benutzt wird,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T + H = -T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M + H = -T^2 \left(\frac{\partial H/T}{\partial T}\right)_M = 0$$

und sieht, daß mit der magnetischen Zustandsgleichung, die wir eben abgeleitet haben

$$M = K \mu \tanh\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$$

$U$  in der Tat nicht von der Magnetisierung  $M$  abhängen kann. Beim idealen Gas hat man die Beziehung  $(\partial U/\partial V)_T = T^2 (\partial(p/T)/\partial T)_V$  nachzuprüfen. Die Unabhängigkeit von  $U$  von  $V$  festzustellen ist leicht, denn es ist  $p/k_B T = N_{\text{partikel}}/V$ . Für  $k_B T \gg \mu H$ , dh. für hohe Temperaturen oder kleine Magnetfelder kann man die Beziehung für die Magnetisierung  $M$  linearisieren:  $M/K = H \mu^2/k_B T$ , die dann der idealen Gasgleichung sehr ähnlich sieht. Man nennt das Verhältnis zwischen  $M/H$  die Suszeptibilität  $\chi$ . Ihre Temperaturabhängigkeit  $\chi(T) = K \mu^2/k_B T$  ist Inhalt des *Curie-Gesetzes*.

Die adiabatische magnetische Kühlung ist für die Tieftemperaturphysik von großer Bedeutung. Zu diesem Zweck bestimmt man die Entropie aus (\*) als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes

$$\mathcal{S}/k_B = K (\ln(2 \cosh x) - x \tanh x) \quad \text{mit} \quad x = \mu H/k_B T \quad .$$

Die Entropie ist  $k_B \ln 2$  pro Spin für  $x = 0$ , wie man es von der Entropie als Information erwartet, und Null für  $x = \infty$  in Übereinstimmung mit dem Nernstschen Theorem. Man sieht sofort, daß bei der adiabatischen Entmagnetisierung mit  $\mathcal{S} = \text{const}$  das Verhältnis  $H/T$  konstant sein muß, dh. wenn man  $H$  um den Faktor 1000 verkleinert, sollte sich die Temperatur um denselben Faktor 1000 verringern. Das ist natürlich zu naiv, denn der Paramagnet muß auch wirklich Kühlleistung erbringen ...

### §3 Shannonentropie und Boltzmannverteilung

Nach Shannon kann die Entropie  $S$  oder die Information  $I$  als Funktion der  $N$  Wahrscheinlichkeiten  $p_n$  durch

$$I = - \sum_{n=1}^N p_n \log_2 p_n$$

angeben werden. Im vorherigen Abschnitt hatten wir benutzt, daß alle Wahrscheinlichkeiten durch  $p_n = 1/N$  bestimmt werden, um für die Entropie den größten Wert zu erreichen. Dabei waren nur solche physikalischen Zustände mit fester Energie  $E$  zugelassen. Im thermodynamischer Sprechweise nennt man diese Zustände zur festen Energie eine *mikrokanonische* Gesamtheit oder ein *mikrokanonisches Ensemble* von Zuständen.

Im folgenden werden wir studieren, wie man mit der *kanonischen* Gesamtheit ein thermodynamisches Potential berechnen kann. Das *kanonischen Ensemble* enthält Zustände verschiedener Energie, die mit der Wahrscheinlichkeit  $p_n \propto \exp(-E_n/k_B T)$ . Wir wollen zunächst verstehen, wie man zu dieser Formel für die Wahrscheinlichkeit  $p_n$  kommt. Da die Energie nicht konstant ist, kann man nur den Mittelwert der Energie  $\bar{E}$  festlegen. Wenn ein großes System aus Untersystemen besteht, so ist die Gesamtenergie zwar konstant, die Energie kann sich auf die Untersysteme in verschiedener Weise verteilen. Die Mittelung über Zustände verschiedener Energie wäre dann für solch ein Untersystem die richtige Prozedur. Man hat also eine weitere Bedingungen an die Wahrscheinlichkeiten, nämlich

$$\sum_{n=1}^N E_n p_n = \bar{E}$$

neben der Normierungsbedingung  $\sum_{n=1}^N p_n = 1$  bei der Suche des Maximums der Entropie zu berücksichtigen.

Nach der Methode von Lagrange bildet man  $S_{\lambda,\beta}$ , so daß die Differentiation nach  $\lambda$  und nach  $\beta$  die Nebenbedingungen ergeben würden,

$$S_{\lambda,\beta}/k_B = - \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n + \lambda \left( \sum_{n=1}^N p_n - 1 \right) + \beta \left( \bar{E} - \sum_{n=1}^N E_n p_n \right)$$

und differenziert nach  $p_n$

$$\frac{\partial}{\partial p_n} S_{\lambda,\beta} = - \ln p_n + (\lambda - 1) - \beta E_n = 0 \quad \rightarrow \quad p_n = e^{\lambda-1} e^{-\beta E_n} = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$$

und setzt die Ableitung gleich Null. Man erhält also die exponentielle Abhängigkeit der  $p_n$  von der Energie. Für die Boltzmannengewichte ist  $\beta = 1/k_B T$ , was noch zu zeigen ist. Zunächst sind durch die Wahl von  $Z$  als

$$Z = \sum_{n=1}^N e^{-\beta E_n}$$

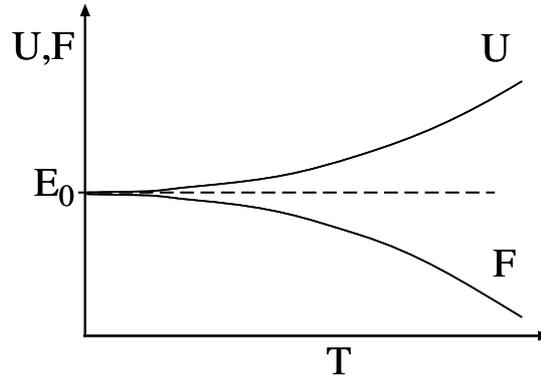
die  $p_n$  richtig normiert. Daß man ein Maximum gefunden hat, erkennt man an der zweiten Ableitungen, die wie im vorherigen Abschnitt gezeigt negativ sind. Der Wert der Entropie selbst ist, wobei nun  $\ln p_n = -\beta E_n - \ln Z$  gilt,

$$S/k_B = - \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n = \beta \bar{E} + \ln Z \quad \rightarrow \quad -\frac{1}{\beta} \ln Z = \bar{E} - \frac{1}{k_B \beta} S \quad .$$

Wenn man für  $\beta = 1/k_B T$  wählt, dann ist die letzte Formel die bekannte thermodynamische Relation  $F = U - T S$ , wobei offensichtlich  $U = \bar{E}$  ist. Für die freie Energie  $F$  erhält man also

$$F = -k_B T \ln Z \quad \text{mit} \quad Z = \sum_{n=1}^N e^{-\beta E_n} .$$

Eigentlich ist bei den letzten Überlegungen nur eingegangen, daß die Entropie die Differenz von innerer Energie und freier Energie ist, natürlich durch die absolute Temperatur dividiert, dh.  $S = (U - F)/T$ . Die Energie  $U$  steigt zu höheren Temperaturen an, weil bei der eben besprochenen Mittelungszusatz Zustände mit höherer Temperatur beitragen. Die Freie Energie nimmt jedoch mit steigender Temperatur ab, da nach den Überlegung der Thermodynamik  $\partial F/\partial T = -S$  ist, und nach der Konstruktion á la Shannon die Entropie positiv ist. Konstruiert man die freie Energie mit Hilfe der Zustandssumme, dann sollten natürlich die rein phänomenologisch hergeleiteten Beziehungen gelten.



Schematisches Temperaturabhängigkeit der inneren Energie  $U = \bar{E}$  und der freien Energie  $F$

Daß  $\partial F/\partial T = -S$  gültig ist haben wir gesehen. Bleibt zu zeigen, daß die Ableitung nach einem äußeren Parameter  $\xi$ , z.B. das Magnetfeld  $H$  oder das Volumen  $V$  eine vernünftige statistische Definition bekommt. Nach der obigen Definition von  $F$  als Logarithmus der Zustandssumme multipliziert mit  $-k_B T$  erhält man

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = \frac{\sum_{n=1}^N e^{-\beta E_n} \frac{\partial E_n}{\partial \xi}}{\sum_{n=1}^N e^{-\beta E_n}} = \left\langle \frac{\partial E_n}{\partial \xi} \right\rangle .$$

Für das totale Differential von  $F(T, \xi)$  erhält man also

$$dF = -S dT + \left\langle \frac{\partial E_n}{\partial \xi} \right\rangle d\xi .$$

Zum Abschluß wollen wir die Formeln für den Paramagneten, die wir aus dem vorherigen Abschnitt schon kennen, mit Hilfe der kanonischen Mittelung herleiten. Die Zustandssumme  $Z$  ist mit den Energien der  $K$  Spins  $E_+^{(\nu)} = -\mu H$  und  $E_-^{(\nu)} = +\mu H$  für  $1 \leq \nu \leq K$

$$Z = \sum_{\pm} e^{-\beta E_{\pm}^{(1)}} \sum_{\pm} e^{-\beta E_{\pm}^{(2)}} \dots \sum_{\pm} e^{-\beta E_{\pm}^{(K)}} = \prod_1^K \left[ 2 \cosh \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) \right] = \left[ 2 \cosh \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) \right]^K .$$

Die Summe erstreckt sich über die  $2^K$  Möglichkeiten die Spins zu arrangieren. Das Problem ist hier so einfach, weil es keinerlei Wechselwirkungsenergie zwischen den Spins gibt. Für die freie Energie pro Spin  $f$  erhält man dann

$$F/K = f = -k_B T \ln \cosh(\mu H/k_B T) ,$$

woraus sich dann alle weiteren Formeln herleiten lassen ...

## §6 Harmonischer Oszillator

Bei den bis jetzt betrachteten Spinsystemen ist der Zusammenhang zwischen den Informationsbegriff und der thermodynamischen Entropie ziemlich einfach zu übersehen, denn Spin "nach oben" und Spin "nach unten" ist wie die "Null" und die "Eins" einer Binärzahl. Hat man also  $N$  Spins, so kann man einen thermodynamischen Zustand durch eine Zahl der Länge  $N$ -bit dargestellt denken. Computercode und Entropie hängen also eng mit einander zusammen ...

Die Entropie klassischer Systeme mit der Formel  $S/k = \ln N$  zu berechnen erscheint auf den ersten Blick dubios, denn wie soll man die Zustände zählen? An Hand des harmonischen Oszillators soll hier gezeigt werden, daß man die Zustände sehr wohl abzählen kann, wenn man die Quantenmechanik zu Hilfe nimmt. Mit anderen Worten, daß Abzählproblem gibt es nicht, wenn man die klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenmechanik auffaßt. Wir folgen also PLANCK, der durch die Analyse der Thermodynamik der Hohlraumstrahlung die Quantenmechanik des Oszillators gefunden hat. Der  $n$ -te Energiewerte  $E_n$  eines Oszillators der Kreisfrequenz  $\omega$  sind "gequantelt"

$$E_n = \hbar\omega (n + 1/2) \quad ,$$

so daß die Zustandssumme  $Z$  mit  $x = \hbar\omega/k_B T$

$$Z = e^{-x/2} + e^{-3x/2} + e^{-5x/2} + \dots = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{2 \sinh(x/2)}$$

als geometrische Reihe aufsummiert werden kann. Die freie Energie  $F = -k_B T \ln Z$  ist damit

$$F = k_B T \ln 2 \sinh \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \quad .$$

Für  $T \rightarrow 0$  ist  $F \rightarrow \hbar\omega/2$  wie man es nach den Postulaten des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik erwarten würde, denn  $\hbar\omega/2$  ist die Grundzustandsenergie des harmonischen Oszillators. Für den Grenzfall hoher Temperaturen  $T \rightarrow \infty$  genügt es  $\sinh x \approx x$  zu approximieren:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} F = -k_B T \ln \left( \frac{k_B T}{\hbar\omega} \right) \quad . \quad (*)$$

Bei diesem Grenzfall muß man über viele Energiewerte summieren, so daß es natürlich erscheint, wenn man von der Summe zum Integral übergehen kann. Definieren wir naiv die Zustandssumme als Integral über alle Zustände eines klassischen harmonischen Oszillator mit der Energie

$$\mathcal{H}(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \omega^2 m \frac{q^2}{2}$$

dann ist

$$Z_{klass} = \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-m\omega^2 q^2 / (2k_B T)} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-p^2 / (2mk_B T)} = \pi \frac{2k_B T}{\omega} \quad ,$$

wobei  $\int \exp(-x^2/a) dx = \sqrt{a\pi}$  benutzt wurde. Die klassische freie Energie wäre damit

$$F_{klass} = -k_B T \ln \left( \frac{2\pi k_B T}{\omega} \right) \quad . \quad (**)$$

Diese letzte Formel hat den Defekt, daß das Argument des Logarithmus dimensionsbehaftet ist. Benutzt man für die Berechnung der Zustandssumme  $\iint dp dq/h$ , dh. dividiert man  $Z_{klass}$  durch die Plancksche konstante  $h$ , dann erhält man ein Ergebnis, das mit der Hochtemperaturentwicklung der quantenmechanisch berechneten freien Energie übereinstimmt.

## §7 Maxwellverteilung und ideales Gas

Man kann nun die eben erprobte Rezeptur, die Zustandssumme zu berechnen, für das ideale Gas verwenden. Für ein Gas sollte die Energie Summe der kinetische Energie (ausgedrückt durch die Summe der Impulsquadrat der  $N$  Partikel) und der potentiellen Energie (bei der sich die Summe über alle Paare erstreckt) sein:

$$\mathcal{H}(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j} V(\vec{q}_i - \vec{q}_j) \quad .$$

Bei einem idealen Gas läßt man die potentielle Energie weg. Was bei dem obigen Modell fehlt, sind die "inneren" Freiheitsgrade wie die Rotationen und Schwingungen. Für Moleküle müssen sie unbedingt noch berücksichtigt werden, mit dieser Betrachtung sind wir also auf Neon, Argon eingeschränkt.

Die Hamiltonschen Formulierung dieses Modells eines Gases ist notwendig wegen des LIOUVILLE-Theorems, daß besagt, das die Dichte der Phasenraumpunkte, die hier einen thermodynamischen Zustand beschreiben, sich zeitlich nicht ändern kann, wie kompliziert die Dynamik auch im einzelnen ist. Der Phasenraum ist durch die kanonischen Variablen Ort  $q_i$  und Impuls  $p_i$  definiert. Nimmt man also alle Punkte im Phasenraum zur einer konstanten Energie  $E$ , dann bleibt dieser Teil des Phasenraum ungeändert, so daß man darüber mitteln kann, ohne die Zeitabhängigkeiten zu betrachten.

Die Zustandssumme ist also durch

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_i^N \left( \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\vec{p}_i^2/(2mk_B T)} d^3 p_i \right)$$

gegeben. Der Ausdruck ist folgendermaßen zu verstehen:

- Das Integral über die drei Ortskoordinaten eines jeden Teilchen ergibt das Volumen  $V$ . Durch  $h^3$  muß man wegen der sechs Integrationen pro Teilchen über den Ort  $\vec{q}_i$  und den Impuls  $\vec{p}_i$  dividieren. Man kann sich dabei vorstellen, daß der Phasenraum in Zellen der Größe  $h^3$  eingeteilt ist.
- Weil die Teilchen als identisch angesehen werden, sind die klassisch verschiedenen Konfigurationen, die durch Permutation ineinander überführt werden können, quantenmechanisch gleich. Die Anzahl der Permutationen der  $N$  Teilchen ist  $N!$ , also muß  $Z$  durch diese Zahl dividiert werden.

Benutzt man  $\int \exp(-x^2/a) dx = \sqrt{a\pi}$  dann ist die Zustandssumme

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \approx \left( \frac{V e}{N} \right)^N \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} = \left( \frac{V e}{\lambda_T^3 N} \right)^N ,$$

wobei  $Z$  am einprägsamsten mit Hilfe der thermischen Wellenlänge  $\lambda_T = h/p_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$  notiert werden kann.

Die freie Energie ist mit  $F = k_B T \ln Z$ , so daß man die Entropie  $S = -\partial F/\partial T$

$$S = k_B N \ln \left( \frac{V e^{5/2}}{N \lambda_T^3} \right) \quad \text{statt} \quad S = k_B N \left( \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T \right) + \text{const}$$

ohne offene Konstante wirklich angeben kann. Man sieht, daß die Entropie der Logarithmus des von dem Teilchen eingenommenen Volumens ist, und zwar in Einheiten von  $\lambda^3$ . Das Volumenverhältnis  $V/N\lambda_T^3$  muß groß sein, damit die Quanteneffekte keine Rolle spielen, wie wir später sehen werden. Die letzte Formel ist von Sackur und von Tetrode im Jahre 1911 und 1912 gefunden worden und konnte experimentell nachgeprüft werden, indem man kalorische Messungen verwendete, um die Entropie mit Hilfe von  $S = \int_0^T C dT/T$  zu bestimmen.

Unabhängig davon, ob man die Zustandssumme wirklich berechnen kann, gilt für alle Gase, nicht nur für die idealen Gase, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\rho$  für die Geschwindigkeit eines Partikels eine Gaußverteilung ist

$$\rho(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2k_B T)} \quad .$$

Diese wurde zuerst von Maxwell festgestellt. Die Schlußweise ist (für mehr Details siehe A. Sommerfeld §23 Thermodynamik und Statistik, Bd. V der Vorl. über Theoret. Physik), daß die Geschwindigkeitsverteilung isotrop sein muß, dh. nur von  $\vec{v}^2$  abhängen kann. Außerdem sollte die Geschwindigkeitsverteilung in  $x$ -Richtung  $\tilde{\rho}(v_x)$  unabhängig von der in  $y$ - und  $z$ -Richtung sein, so daß  $\tilde{\rho}(v_x)\tilde{\rho}(v_y)\tilde{\rho}(v_z) = \rho(\vec{v})$  gelten müßte. Diese Forderungen schränken die Wahl auf die obige Form ein. Den Faktor  $m/(2k_B T)$ , kann man dann unabhängig von den vorherigen Überlegungen durch die Berechnung des Mittelwertes der kinetischen Energie bestimmen

$$\frac{m}{2} \bar{v}_x^2 = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \frac{m v_x^2}{2} e^{-m v_x^2/(2k_B T)} = \frac{k_B T}{2} \quad .$$

Dabei wurde die Formel  $\int x^2 \exp(-x^2/a) dx = a\sqrt{a\pi}/2$  benutzt.

Man wird an dieser Stelle vermuten, daß die Aussage, daß man pro Freiheitsgrad die Energie  $k_B T/2$  hat, an eine quadratische Form des Energieausdruckes geknüpft ist. Die Energie der Rotation, wobei  $\omega_i$  die Rotation um die Achse in der  $i$ -Richtung bedeutet ist

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \sum_i^3 \omega_i^2 \Theta_i \quad ,$$

wobei die  $\Theta_i$  Trägheitsmomente sind. Man erhält also für ein dreiaxsiges Molekül zusätzliche  $3k_B T/2$  zur inneren Energie. Analoge Aussagen kann man für die Schwingungen der Moleküle machen ...

Die Eingangs benutzte Integrationsvorschrift für das Berechnen der Zustandssumme  $\iint dq dp/h$  kann man auch folgendermaßen verstehen. Eigentlich muß man statt der Integrale Summen berechnen, und zwar über die quantisierten Energien:  $E_n = p_n^2/(2m)$ , wobei die Impulse  $p_n$  durch die deBroglie-Beziehung mit  $p_n = h n/L$  zusammenhängt. Die Wellenzahl pro Längeneinheit ist  $n/L$ , wobei die Teilchen mit Masse  $m$  im Intervall der Länge  $L$  eingesperrt sein sollen. Der Einfachheit wegen beschränken wir uns auf eine Raumdimension. Die Zustandssumme  $Z_1$  für ein Teilchen ist dann

$$Z_1 = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-p_n^2/(2m k_B T)} \approx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_n^2/(2m k_B T)} dn = \frac{L}{h} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/(2m k_B T)} dp \quad .$$

Die Approximation, die zur "klassischen" Zustandssumme führt, ist der Übergang von der Summe zum Integral. Mit der Variablensubstitution  $n = Lp/h$  und  $dn = dp L/h$  erhält man dann das gewünschte Resultat. Quantenmechanisch muß man eigentlich über die Vielteilchenzustände summieren. Zwar ist die Energie von vielen Teilchen die Summe der Energien der einzelnen Teilchen, aber es gibt keinen neuen Zustand, wenn man die Energien oder genauer die Impulse  $p$  permutiert. Sind alle verschieden, dann hat man  $N!$  solcher Permutationen, sind einige Impulse gleich, dann hat man weniger Permutationen. Bei geringer Dichte des Gases kann man diese Komplikationen mit der "Entartung" (gleiche Energiewerte) ignorieren.

## §7 Chemisches Potential und ideales Gas

Die Entropie  $S$  ist als Funktion der Wahrscheinlichkeiten  $p_k$  durch

$$S/k_B = - \sum_k p_k \ln p_k$$

gegeben. Man bestimmt die  $p_k$  so, daß die Entropie ein Maximum ist. Im Abschnitt §4 war neben der Normierungsbedingung

$$\sum_k p_k = 1 \quad , \quad \sum_n E_k p_k = \bar{E}$$

die Bedingung, daß die Energie einen bestimmten Wert annehmen soll, den Wahrscheinlichkeiten  $p_n$  auferlegt worden. Dieses Verfahren kann man auf die Teilchenzahl  $N$  erweitern. Die Wahrscheinlichkeiten bestimmen dann mit

$$\sum_k N_k p_k = \bar{N}$$

nur im Mittel die Teilchenzahl  $\bar{N}$ . Nach der Methode von Lagrange bildet man  $S_{\lambda,\beta,\mu}$ , so daß die Differentiation nach  $\lambda$ , nach  $\beta$  und nach  $\mu$  die Nebenbedingungen ergeben würden,

$$\mathcal{S}_{\lambda,\beta,\mu}/k_B = - \sum_k p_k \ln p_k + \lambda \left( \sum_k p_k - 1 \right) + \beta \left( \bar{E} - \sum_k E_k p_k \right) - \beta\mu \left( \sum_k N_k p_k - \bar{N} \right)$$

und differenziert nach  $p_k$  dann ist

$$\frac{\partial}{\partial p_k} \mathcal{S}_{\lambda,\beta,\mu} = - \ln p_k + (\lambda - 1) - \beta(E_k - \mu N_k) = 0 \quad \rightarrow \quad p_k = e^{\lambda-1} e^{-\beta(E_k - \mu N_k)} = \frac{e^{-\beta(E_k - \mu N_k)}}{Z} .$$

Der Wert der Entropie selbst ist, wobei nun  $\ln p_n = -\beta E_n + \beta\mu N_n - \ln Z$  gilt,

$$S/k_B = - \sum_k p_k \ln p_k = \beta \bar{E} - \beta\mu \bar{N} + \ln Z \quad \rightarrow \quad -\frac{1}{\beta} \ln Z = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} \quad ,$$

und  $\beta = 1/k_B T$  gesetzt wurde. Benutzt man nun die Beziehung  $\mu N = G$ , wobei  $G$  das Gibbssche Potential ist, dann sieht man, da  $U - TS = F$ , daß  $-k_B T \ln Z = F - G = -pV$  ist. Man hat also

$$\boxed{\Omega = -pV = -k_B T \ln Z \quad \text{mit} \quad Z = \sum_k e^{-\beta(E_k - \mu N_k)} \quad \text{und} \quad \partial\Omega/\partial\mu = N} .$$

Die letzte Beziehung beweist man direkt. Differenziert man das Potential  $\Omega$  nach dem chemischen Potential  $\mu$ , dann erhält man den Mittelwert für die Teilchenzahl

$$\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = -\frac{1}{Z} \sum_k N_k e^{-\beta(E_k - \mu N_k)} = -N \quad ,$$

von jetzt an einfach mit  $N$  bezeichnet.

Für das ideale Gas findet man mit Ergebnissen des vorherigen Abschnittes

$$Z_{ideal} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{V^N}{\lambda_T^3 N!} e^{\beta\mu N} = \exp\left(\frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu}\right) \quad \rightarrow \quad \Omega_{ideal} = -k_B T \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu} = -pV \quad .$$

Eliminiert man  $\mu$  mit Hilfe von  $\partial\Omega_{ideal}/\partial\mu = -pV/k_B T = -N$ , so erhält man die ideale Gasgleichung.

### III Klassische Mechanik & Statistische Mechanik

#### §1 Begründung der Mikrokanonischen Mittelung

Für Teilchensystem wie Gase und Flüssigkeiten, aber für klassische Spins, die durch einen meist dreikomponentigen Vektor mit fester Länge beschrieben werden, ist das LIOUVILLE–Theorem für die Begründung der statistischen Mittelung der Ausgangspunkt:

|| *Das Maß einer meßbaren Punktmenge ist eine Invariante  
|| der natürlichen Bewegung des Phasenraumes  $\Gamma$ .*

Dies ist die Formulierung aus dem Buch über statistische Mechanik\* von Chintschin, dessen Argumentation im Folgenden skizziert werden soll.

LIOUVILLES Aussage über die natürliche Bewegung der Punkte, definiert durch die Orte  $q_n$  und Impulse  $p_n$  für  $n = 1, 2, \dots, N$  im Phasenraum  $\Gamma$  von  $2N$  Dimensionen, bezieht sich auf die HAMILTONSchen Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{q}_n &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_n} \\ \dot{p}_n &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_n} . \end{aligned} \quad (1)$$

Damit ist die Geschwindigkeit  $\vec{\mathcal{V}} = (\dot{q}_1, \dot{p}_1, \dot{q}_2, \dot{p}_2, \dots, \dot{q}_N, \dot{p}_N)$  mit der sich ein Phasenraumpunkt  $\vec{\mathcal{R}} = (q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_N, p_N)$  bewegt und die Änderung der im Volumen  $V$  eingeschlossenen Menge

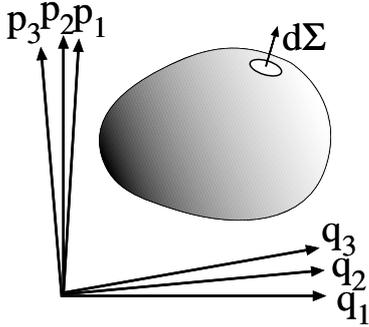


Abb.1 Volumen im Phasenraum  $\Gamma$ , aus dem sich die Punkte  $\vec{\mathcal{R}}(t) = (q_1(t), p_1(t), q_2(t), \dots)$  durch die Oberfläche  $\Sigma$  heraus bewegen oder auch hinein bewegen können.

der Phasenraumpunkte durch folgendes Integral über die Oberfläche gegeben

$$\int_{\Sigma} \vec{\mathcal{V}} \cdot d\vec{\Sigma} = \int_V dV \operatorname{Div} \mathcal{V} = 0 . \quad (2)$$

Nach GAUSS ist dieses Integral Null, weil die Divergenz der Phasenraumgeschwindigkeit  $\mathcal{V}$

$$\operatorname{Div} \vec{\mathcal{V}} = \sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial \dot{q}_n}{\partial q_n} + \frac{\partial \dot{p}_n}{\partial p_n} \right) = 0 . \quad (3)$$

offensichtlich verschwindet, und zwar Term für Term in der Summe wegen der Struktur der HAMILTONSchen Gleichungen (1), die man auch die “symplektische” Struktur nennt.

\* A.J. Chintschin, *Mathematische Grundlagen der statistischen Mechanik*, Bibliographisches Institut Mannheim 1962.

Die HAMILTONfunktion  $\mathcal{H}$  ist wie bekannt, wenn sie nicht explizit von der Zeit abhängt, ebenfalls von der Zeit unabhängig, denn es ist analog mit (1)

$$\frac{d}{dt} \mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_n} \dot{q}_n + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_n} \dot{p}_n \right) = 0 \quad (4)$$

Weil die Energie erhalten bleibt, sind im Phasenraum  $\Gamma$  mit  $2N$  Dimensionen die “Flächen” konstanter Energie  $\mathcal{H}(\dots q_n, p_n, \dots) = E$  der Dimension  $2N - 1$  dadurch ausgezeichnet, daß die “natürliche” Bewegung der Punkte im Phasenraum auf sie beschränkt ist. Die Aussagen des LIOUVILLEtheorems bleiben aber weiter gültig, auch wenn der HAMILTONsche Fluß mit (1) Einschränkungen unterliegt. ( $\Rightarrow$  siehe Ergodenhypothes & Theoreme von Birkhoff in Chintschins Buch)

## §2 Mikrokanonische Definition der Temperatur

Die Mikrokanonische Mittelung berücksichtigt alle Phasenraumpunkte mit derselben Energie  $E$ , und zwar alle mit dem gleichen Gewicht. Formell ist der Mittelwert der Größe  $\mathcal{A}$  durch

$$\langle \mathcal{A} \rangle_E = \frac{\int \delta(\mathcal{H} - E) \mathcal{A} dV}{\int \delta(\mathcal{H} - E) dV} \quad (7)$$

gegeben, wobei  $dV = \prod_{n=1}^N dq_n dp_n$  ist und die Integration über den gesamten Phasenraum durch die  $\delta$ -Funktion auf den Bereich konstanter Energie  $E$  eingeschränkt wird. Mit den Flächen konstanter Energie  $\mathcal{H} = E$  und den dazu senkrechten Normalen  $\text{Grad } \mathcal{H}$  hat man ein Koordinatensystem, in dem die  $\delta$ -Funktionen in den Integralen (7) eliminiert werden können. Mit  $dV = d\Sigma dE / |\text{Grad } \mathcal{H}|$  ist

$$\Omega(E) = \int_{\Gamma} \delta(\mathcal{H} - E) dV = \int_{\Sigma} \frac{d\Sigma}{|\text{Grad } \mathcal{H}|} \quad (8)$$

wobei  $\Omega$  die “Anzahl” der Phasenraumpunkte oder Zustände zwischen infinitesimal benachbarten Flächen  $\Sigma$  konstanter Energie ist.

Im folgende soll diskutiert werden, wie die Entropie, die Temperatur und die spezifische Wärme zu bestimmen sind, wobei die zu mittelnde Größe  $\mathcal{A}$  in (7) für die Berechnung der mikrokanonischen Temperatur zu finden ist. Mit dem Ansatz für die Entropie  $S$

$$S(E) = -k_B \ln(\Omega(E))$$

und mit  $1/(k_B T) = dS/dE$  ist die Temperatur  $T$  durch

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)} \quad (9)$$

gegeben. Für die spezifische Wärme  $C$  erhält man durch eine weitere Ableitung

$$\frac{1}{C} = k_B T^2 \frac{\Omega'(E) \Omega''(E) - \Omega(E) \Omega'''(E)}{\Omega^2(E)} \quad (10)$$

Die ersten und die zweiten Ableitungen, d.h., Anstieg und Krümmung der Kurve  $S(E)$  bestimmen Temperatur und spezifische Wärme. Im allgemeinen wird man jedoch  $\Omega$  als Funktion der Energie nicht berechnen können. Die Temperatur oder ihr Inverses als Mittelwert nach (7) ist als Mittelwert leichter berechenbar.

Notiert man, RUGH<sup>1</sup> folgend, das Integral (8) etwas anders

$$\Omega(E) = \int_{\Sigma} \frac{\text{Grad } \mathcal{H} \cdot d\vec{\Sigma}}{|\text{Grad } \mathcal{H}|^2} = \int_V dV \theta(E - \mathcal{H}) \left\{ \text{Div} \frac{\text{Grad } \mathcal{H}}{|\text{Grad } \mathcal{H}|^2} \right\} \quad (11)$$

dann hat es die Form eines GAUSSSchen Oberflächenintegrals und kann deshalb in ein Volumenintegral verwandelt werden. Wie vorher in Abb.1 und der Gl.(2) darunter, die die Gültigkeit des LIOUVILLE-Theorems zeigt, gibt es statt der Geschwindigkeit  $\mathcal{V} = (\dot{p}_1, \dot{q}_1, \dot{p}_2, \dot{q}_2, \dots)$  im Phasenraum  $\Gamma$  hier den “Fluß”  $\propto \text{Grad } \mathcal{H} = (-\dot{p}_1, \dot{q}_1, -\dot{p}_2, \dot{q}_2, \dots)$ . Er ist senkrecht zu  $\mathcal{V}$  und der Fläche konstanter Energie. Abb.1 kann man deshalb weiter zur Veranschaulichung benutzen, nur ist  $\Sigma$  jetzt eine Fläche konstanter Energie. Auf der rechten Seite wird also über das Innere der Fläche konstanter Energie integriert, d.h., die Sprungfunktion  $\theta(x) = 1$  für  $x \geq 0$  und für  $x < 0$  ist  $\theta(x) = 0$ .

Differenziert man die letzte Gleichung, dann ist mit  $\frac{d}{dx} \theta(x) = \delta(x)$

$$\frac{d}{dE} \Omega(E) = \int_V dV \delta(E - \mathcal{H}) \text{Div} \left\{ \frac{\text{Grad } \mathcal{H}}{|\text{Grad } \mathcal{H}|^2} \right\} \quad (12)$$

Wendet man die Definitionen (7) für einen Mittelwert an, dann ergibt sich die mikrokanonische Temperatur bzw. ihr Inverses als

$$\frac{1}{k_B T} = \left\langle \frac{1}{\mathcal{T}} \right\rangle_E \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\mathcal{T}} = \text{Div} \left\{ \frac{\text{Grad } \mathcal{H}}{|\text{Grad } \mathcal{H}|^2} \right\} . \quad (13)$$

Der Mittelwert über die Fläche konstanter Energie  $\langle \dots \rangle_E$  steht hier anstelle der umständliche Formel (7), die ein Quotient zweier Integrale ist.

Von Rugh<sup>2</sup> ist bemerkt worden, daß die Argumentation, die zur Umformung des Integrals (8) für  $\Omega$  in ein GAUSSSches Integral (11) führt, lückenhaft ist. Jeder Vektor  $\vec{X}$  mit  $2N$  Komponenten für den das Skalarprodukt

$$\vec{X} \cdot \text{Grad } \mathcal{H} = 1 \quad (14)$$

ist, kann man für die Berechnung der Zustandsdichte  $\Omega$  mit (11) verwenden werden. Es kommt nur darauf an, daß der “Fluß”  $\vec{X}$  die richtige Größe senkrecht zur Fläche konstanter Energie hat.  $\text{Grad } \mathcal{H}$  ist  $\perp$  zur Fläche  $\mathcal{H} = E$  und für  $\vec{X} = \text{Grad } \mathcal{H} / |\text{Grad } \mathcal{H}|^2$  ist Bedingung (14) natürlich erfüllt. Aber jedes andere  $\vec{X}$ , das dieser Bedingung genügt, ist für die Temperaturberechnung brauchbar, so daß allgemeiner und damit besser verwendbar für Berechnungen der Temperatur statt (13)

$$\frac{1}{\mathcal{T}} = \text{Div} \vec{X} \quad (15)$$

gilt.

Zum Abschluß soll für den einfachen Fall eines idealen Gases die Temperatur berechnet werden. Die Hamiltonfunktion für ein ideales Gas ist

$$\mathcal{H}_{iG} = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N p_n^2$$

und damit ist

$$\text{Grad } \mathcal{H}_{iG} = \frac{1}{m} (p_1, p_2, \dots, p_N),$$

<sup>1</sup> H.H. Rugh, Phys. Rev. Lett. **78**, 772 (1997).

<sup>2</sup> H.H. Rugh, J. Phys. A: Math. Gen. **3**, 7761 (1989).

so daß

$$\frac{\text{Grad } \mathcal{H}_{iG}}{|\text{Grad } \mathcal{H}_{iG}|^2} = \frac{1}{2 \mathcal{H}_{iG}} (p_1, p_2, \dots, p_N) \quad \text{und} \quad \text{Div} \left\{ \frac{\text{Grad } \mathcal{H}_{iG}}{|\text{Grad } \mathcal{H}_{iG}|^2} \right\} = \frac{N}{2 \mathcal{H}_{iG}} - \frac{1}{\mathcal{H}_{iG}}$$

ist. Da die Energie des idealen Gases konstant ist, braucht man keine Mittelwerte auszurechnen. Es ist mit (13)

$$(*) \quad \frac{1}{k_B T} = \frac{N-2}{2 \mathcal{H}_{iG}} \implies \mathcal{H}_{iG} = \frac{N-2}{2} k_B T$$

Für ein dreidimensionales Gas, müßte man  $N$  durch  $3N$  ersetzen. Bis auf eine kleine Korrektur, die eine Folge der Einschränkung auf eine konstante Gesamtenergie bei der mikrokanonischen Mittelung sind, bekommt man also das übliche Resultat von  $k_B T/2$  für jeden Freiheitsgrad.

Es lohnt sich, dieses einfache Problem etwas zu ändern. Nimmt man verschiedene Massen für die Teilchen

$$\tilde{\mathcal{H}}_{iG} = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m_n}$$

dann ist es besser

$$\vec{X} = \frac{1}{2 \tilde{\mathcal{H}}_{iG}} (p_1, p_2, \dots, p_N)$$

statt  $\text{Grad } \tilde{\mathcal{H}}_{iG} / |\text{Grad } \tilde{\mathcal{H}}_{iG}|^2$  zu benutzen, um die Temperatur zu bestimmen. Es ist

$$\text{Grad } \tilde{\mathcal{H}}_{iG} = \left( \frac{p_1}{m_1}, \frac{p_2}{m_2}, \dots, \frac{p_N}{m_N} \right),$$

so daß tatsächlich die Bedingung (14) für die beiden Vektoren  $\vec{X}$  und  $\text{Grad } \tilde{\mathcal{H}}_{iG}$  gilt. Bleibt mit (15) die Divergenz von  $\vec{X}$  zu bestimmen,

$$\text{Div } \vec{X} = \frac{N}{2 \tilde{\mathcal{H}}_{iG}} - \frac{1}{\tilde{\mathcal{H}}_{iG}},$$

was dann zu denselben Ergebnissen führt, nämlich  $\tilde{\mathcal{H}}_{iG} \approx N k_B T/2$ .

Daß die mikrokanonische inverse Temperatur mit (\*) für zwei Impulse Null ist, läßt sich leicht nachprüfen. Mit  $2mE = p_1^2 + p_2^2$  ist der Umfang eines Kreises mit konstanter Energie  $2\pi\sqrt{2mE}$ , aber um mit (8) die Zustandsdichte  $\Omega$  zu bestimmen, muß noch  $\text{grad } E = (p_1, p_2)/m$  bzw.  $|\text{grad } E| = \sqrt{2E}$  berücksichtigt werden. Dividiert man den Kreisumfang durch den Gradienten, dann ist

$$\Omega_2 = \frac{2\pi\sqrt{2mE}}{\sqrt{2E}}$$

und damit für diesen zweidimensionalen Fall die Zustandsdichte nicht von der Energie abhängig.

### §3 *Ein kleines System als Teil eines großen Systems hat eine Boltzmannverteilung*

Im folgenden soll die Frage beantwortet werden, wie folgt aus der mikrokanonischen Mittelung die Mittelung mit BOLTZMANNGewichten? Die Idee ist, aus vielen Systemen ein Gesamtsystem zu machen und davon ein Teilsystem zu betrachten. Die vielen anderen Systeme sind dann ein "Energiereservoir" oder ein "Wärmebad". Nur für das Gesamtsystem ist die Energie konstant, aber ein Teilsystem kann eine variable Energie haben. Besonders wenn das Untersystem klein ist, sollte die Einschränkung, daß die Gesamtenergie konstant ist, keinen Einfluß auf seine Energieverteilung haben.

Ausgangspunkt der Überlegungen ist die Zustandsdichte  $\Omega$  eines Systems, das aus zwei Systemen mit Zustandsdichten  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  zusammengesetzt ist. Die Energie des zusammengesetzten Systems  $E$  soll einfach die Summe der Energien seiner beiden Teilsysteme

$$E = E_1 + E_2 \quad (16)$$

sein. Daraus folgt das die Zustandsdichte des Gesamtsystems als Funktion der Energie  $E$  einfach durch ein Integral vom Faltungstyp

$$\Omega(E) = \int_0^E dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \quad (17)$$

gegeben ist. Die Energiedifferenz  $E - E_1$  ist  $E_2$  und man kann den Integranden als Wahrscheinlichkeit

$$\mathcal{W}(E_1, E_2) = \frac{\Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2)}{\Omega(E_1 + E_2)} \quad (18)$$

für die Aufteilung der Energie  $E$  in  $E_1$  und  $E_2$  unter den beiden Teilsysteme interpretieren. Diese Wahrscheinlichkeit ist proportional zu dem Produkt der beiden Zustandsdichten, welche ein Maß für die Größe des Phasenraums in den Teilsystemen sind.

Faltungsintegrale lassen sich durch LAPLACETRANSFORMATION als Produkte schreiben. Es ist

$$Z(\beta) = Z_1(\beta) \cdot Z_2(\beta) \quad \text{mit} \quad Z(\beta) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E) \quad (19)$$

und mit entsprechenden Transformation der Zustandsdichten  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  für  $Z_1$  und  $Z_2$ .  $Z$  steht für Zustandssumme bzw. Zustandsintegral. Es handelt sich offensichtlich um die kanonische Zustandssumme, denn man muß nur den Parameter  $\beta$  mit  $1/(k_B T)$  identifizieren. Um schließlich  $\Omega(E)$  zu bekommen, müßte man die inverse LAPLACETRANSFORMIERTE von  $Z(\beta)$  ausrechnen.

Um zurück zu dem eigentlichen Problem zu kommen bildet man

$$W(E) = \frac{e^{-\beta E} \Omega(E)}{Z(\beta)}, \quad W_1(E) = \frac{e^{-\beta E} \Omega_1(E)}{Z_1(\beta)} \quad \text{usw.} \quad (20)$$

und damit formell Wahrscheinlichkeiten oder präziser ausgedrückt Boltzmanngewichte mit korrekter Normierung zu konstruieren, denn  $\int_0^\infty W(E) dE = 1$ . Für ein großes System, das aus vielen oder  $N$  Teilen besteht, d.h., statt (16) ist

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (21)$$

und statt (17) hätte man ein Faltungsintegral von  $N$  Zustandsdichten  $\Omega_i$ . Es ist Chintschins Idee, statt von den Zustandsdichten  $\Omega_i$  von den Boltzmanngewichte  $W_i$  auszugehen. Um  $W(E)$  für das Gesamtsystem bestehend aus  $N$  Teilsystemen zu berechnen, müßte man ein analoges  $(N-1)$ -faches Faltungsintegral berechnen. Die Wahrscheinlichkeit  $W$  der  $N$  statistisch unabhängigen Teilsysteme

$$W(E_1, E_2, \dots, W_N) = \prod_{i=1}^N W_i(E_i),$$

und man bekommt daraus  $W(E)$ , indem man über alle Energien  $E_i$  integriert, allerdings muß dabei (21) berücksichtigt werden.

Wendet man den “zentralen Grenzwertsatz” der Wahrscheinlichkeitstheorie von Kolmogoroff an, dann vermeidet diese Rechnung. Er macht folgende Aussage:

*Es sei eine Folge voneinander unabhängiger Zufallsgrößen mit Wahrscheinlichkeiten  $u_1(x), u_2(x), \dots$  gegeben. Mit den Definitionen*

$$\int x u_i(x) dx = a_i \quad \text{und} \quad A_N = \sum_{i=1}^N a_i$$

$$\int (x - a_i)^2 u_i(x) dx = b_i \quad \text{und} \quad B_N = \sum_{i=1}^N b_i$$

*und einer Reihe von Bedingungen (siehe z.B. Chintschins Buch) ist die Wahrscheinlichkeitsdichte der Summe der  $N$  Zufallsgrößen für  $N \rightarrow \infty$*

$$U_N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi B_N}} \exp\left[-\frac{(x - A_N)^2}{2 B_N}\right] \quad (*)$$

Um also  $W(E)$  mit diesen Grenzwertsatz zu bestimmen, braucht man die ersten und die zweiten Momente der Wahrscheinlichkeitsdichten  $W_i$  wie sie in (20) definiert sind. Es ist

$$\int dE E e^{-\beta E} \Omega_i(E)/Z_i(\beta) = \overline{E}_i = U_i \quad (22a)$$

$$\int dE (E - \overline{E}_i)^2 e^{-\beta E} \Omega_i(E)/Z_i(\beta) = \overline{(E - \overline{E}_i)^2} = k_B T^2 C_i, \quad (22b)$$

wobei der kanonische Mittelwert der Energie offensichtlich die innere Energie  $U$  ist. Die zweite Gl.(22b) verknüpft die “Fluktuationen” der Energie bzw. die deren Varianz mit der spezifischen Wärme  $C$ . Die rechte Seite dieser Gleichung ist  $-\frac{d}{d\beta} U = k_B T^2 \frac{d}{dT} U$  und die linke ergibt sich aus der Differentiation des Integrals (22a), das den Mittelwert der Energie definiert. Relationen zwischen zweiten Ableitungen “kanonischer” thermodynamischer Potentiale wie die spezifische Wärme und Mittelwerte von Fluktuationen wie in (22b)

$$C = \frac{\overline{(E - \overline{E})^2}}{k_B T^2}$$

sind typisch.

Benutzt man nun die Formel des zentralen Grenzwertsatzes weiter oben (\*), dann ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $W(E)$  des Gesamtsystems (20), dessen Energie durch (21) festgelegt ist und damit aus  $N$  Untersystemen besteht

$$W(E) = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi C/k_B}} \exp\left[-\frac{\beta^2 (E - U)^2}{C/k_B}\right]. \quad (23)$$

Die Größen  $A_N$  und  $B_N$  sind hier ebenfalls Summen  $U = \sum_{i=1}^N U_i$  und  $C = \sum_{i=1}^N C_i$  von inneren Energien oder von spezifischen Wärmen, wie in (22) definiert. Auch das Gesamtsystem hat eine feste Energie, so daß  $E = U$  genommen werden. Dies läßt sich durch eine geeignete Wahl der Temperatur  $T$  oder  $\beta = 1/(k_B T)$  immer erreichen. Damit ist

$$W(E) = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi C/k_B}} \rightarrow \Omega(E) = \frac{\beta Z(\beta) e^{\beta E}}{\sqrt{2\pi C/k_B}} \quad (24)$$

und mit (20) läßt sich daraus ein für  $N \rightarrow \infty$  gültiger Ausdruck für die Zustandsdichte  $\Omega$  des Gesamtsystems gewinnen. Es ist nur ein formaler Ausdruck, denn  $Z(\beta) = \prod_{i=1}^N Z_i(\beta)$  und  $C = \sum_{i=1}^N C_i$  sind definiert aber nicht berechnet. Wie auch  $\beta$  nur formell durch  $E = U$  fixiert ist.

Man kann aber die letzte Formel benutzen, um ein einziges und kleines System mit Zustandsdichte  $\Omega_1(E_1)$  zu berechnen. Die mikrokanonische Formel (18) gibt die Wahrscheinlichkeit für die Aufteilung in zwei Untersysteme an

$$\mathcal{W}(E_1, E - E_1) = \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)}. \quad (18')$$

Um sie zu benutzen braucht man einen zu (24) analogen Ausdruck für das ebenfalls große System mit der Energie  $E - E_1$ . Mit dem Grenzwertsatz ergibt sich

$$W_2(E - E_1) = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi(C - C_1)/k_B}} \exp\left[-\frac{(\beta E_1)^2}{(C - C_1)/k_B}\right] \rightarrow \Omega_2(E - E_1) \approx \frac{\beta Z_2(\beta) e^{\beta(E - E_1)}}{\sqrt{2\pi C/k_B}} \quad (25)$$

Bei der Umformung mit Hilfe von (20), um  $\Omega_2$  zu bekommen, sind Näherungen gemacht worden. Das Verhältnis  $(C - C_1)/C \sim \mathcal{O}(1/N)$  und auch das Argument in der Exponentialfunktion  $E_1^2/C \sim \mathcal{O}(1/N)$  und sind deshalb vernachlässigbar.

Setzt man (24) und (25) in (18') ein, dann erhält man mit  $Z_1 \cdot Z_2 = Z$  das einfache Ergebnis

$$\mathcal{W}(E_1, E - E_1) = \frac{e^{-\beta E_1} \Omega_1(E_1)}{Z_1(\beta)}$$

das gleich der Boltzmannverteilung  $W_1(E_1)$  von Gl.(20) ist.

### III Ideale Quantengase

#### §1 Bose- und Fermistatistik

Bis jetzt haben wir nur das klassische Gas behandelt. Im folgenden sollen die wichtigsten Formeln für ein ideales Gas, bei dem die Quantenmechanik wirklich berücksichtigt ist, diskutiert werden. Die Energie  $\epsilon_k$  eines Teilchens in einem Würfel  $L \times L \times L$  ist

$$\epsilon_k = \vec{k}^2 \hbar^2 / (2m) \quad \text{mit} \quad \vec{k} = (2\pi/L) \{ \nu_1, \nu_2, \nu_3 \} \quad \text{und} \quad \mu_i \text{ ganz}$$

mit der Wellenfunktion

$$\psi_k(\vec{r}) \propto \exp(i \vec{k} \vec{r}) \quad .$$

Dabei hat man sogenannte periodische Randbedingungen gewählt:  $\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r})$  mit dem Verschiebungsvektor  $\vec{R} = L\{n_1, n_2, n_3\}$ , wobei die  $n_i = 0, \pm 1$  sind.

Mit vielen Teilchen  $N$  ist die Wellenfunktion  $\Psi$  ein Produkt der Einteilchenwellenfunktionen  $\psi$ , die Energie die Summe der Einteilchenenergien  $\epsilon$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{perm} (\pm 1)^{perm} \prod_{n=1}^N \psi_{k_n}(\vec{r}_n) \quad , \quad E = \sum_{n=1}^N \epsilon_{k_n} \quad .$$

Sind die Teilchen ununterscheidbar, dann darf sich die Wellenfunktion nicht ändern, wenn man die Koordinaten in der Wellenfunktion  $\Psi$  vertauscht, dh. die Produktwellenfunktion  $\psi$  muß noch "symmetrisiert" werden. Dies geschieht in der folgenden Weise, man summiert über alle  $N!$  Permutationen. Dabei unterscheidet man zwei Fälle:

- (a) Bosestatistik: alle Permutationen tragen mit einem positiven Vorzeichen bei.
- (b) Fermistatistik: alle ungeraden Permutationen tragen mit einem negativen Vorzeichen bei.

Die Antisymmetrie der Wellenfunktion unter Permutation von zwei Koordinaten hat zur Folge, daß keine Quantenzahl doppelt auftreten kann. In der Spektroskopie der Atome nennt man diese Tatsache das Pauliverbot für die elektronischen Zustände. Im anderen Fall können die Einteilchenzustände mit gleicher Quantenzahl  $k$  beliebig oft "besetzt" werden.

Man hat herausgefunden, daß alle Teilchen mit ganzen Spin, Bosonen sind, während alle Teilchen mit ungeradzahligem Spins Fermionen sind. Die beiden Quantenflüssigkeiten  $\text{He}_4$  mit Spin 0 und  $\text{He}_3$  mit Spin 1/2 verhalten sich wegen des Unterschieds im Kernspin völlig anders bei Temperaturen unter 3°K, allerdings sind die Wechselwirkungen zwischen den Heliumatomen groß, so daß das ideale Quantengas nicht ihre Eigenschaften bei tiefen Temperaturen erklären kann.

Mit dem chemischen Potential  $\mu$  läßt sich die Zustandssumme sofort notieren:

- (a) Die Zustandssumme für ein einzelnes Niveau mit der Quantenzahl  $k$  ist:

$$Z_k^{(b)} = 1 + \exp(-(\epsilon_k - \mu)/k_B T) + \exp(-2(\epsilon_k - \mu)/k_B T) + \dots = 1/[1 - \exp(-(\epsilon_k - \mu)/(k_B T))]$$

- (b) Die Zustandssumme für ein einzelnes Niveau mit der Quantenzahl  $k$  ist hier einfacher, weil das Niveau nur unbesetzt oder einmal besetzt sein kann

$$Z_k^{(f)} = 1 + \exp(-(\epsilon_k - \mu)/k_B T) \quad .$$

Die Zustandssumme über alle Einteilchenzustände ist dann  $Z = \prod_k Z_k$ , so daß das thermodynamische Potential  $\Omega = -k_B T \ln Z$  folgende Summe ist

$$\begin{aligned} \text{(a) :} & \quad \Omega^{(b)} = k_B T \sum_k \ln[1 - \exp(-(\epsilon_k - \mu)/(k_B T))] \\ \text{(b) :} & \quad \Omega^{(f)} = -k_B T \sum_k \ln[1 + \exp(-(\epsilon_k - \mu)/(k_B T))] \end{aligned}$$

Um mit diesen Potentialen etwas anfangen zu können, muß man die Teilchenzahl  $N$  berechnen. Im Falle der Fermistatistik erhält man für die Besetzung des  $k$ -ten Quantenzustandes

$$\bar{n}_k^{(f)} = -\frac{\partial \Omega_k^{(f)}}{\partial \mu} = \frac{\exp(-(\epsilon_k - \mu)/(k_B T))}{1 + \exp(-(\epsilon_k - \mu)/(k_B T))} = \frac{1}{\exp((\epsilon_k - \mu)/(k_B T)) + 1}$$

dh. die *Fermiverteilung*. Für den Bosefall bekommt man analog

$$\bar{n}_k^{(b)} = -\frac{\partial \Omega_k^{(b)}}{\partial \mu} = \frac{\exp(-(\epsilon_k - \mu)/(k_B T))}{1 - \exp(-(\epsilon_k - \mu)/(k_B T))} = \frac{1}{\exp((\epsilon_k - \mu)/(k_B T)) - 1}$$

die *Boseverteilung*.

Summiert man über alle  $k$ -Zustände oder benutzt die Gleichung  $-\partial \Omega / \partial \mu = N$ , dann erhält man

$$\begin{aligned} \text{(a) :} & \quad N^{(b)} = \sum_k 1 / [\exp((\epsilon_k - \mu)/(k_B T)) - 1] \\ \text{(b) :} & \quad N^{(f)} = \sum_k 1 / [\exp((\epsilon_k - \mu)/(k_B T)) + 1] \end{aligned}$$

Soweit die Formeln für die Potentiale und die Bose- und Fermiverteilung! Obwohl sie so ähnlich aussehen, beschreiben sie eine völlig verschiedene Physik bei tiefen Temperaturen. Bei hohen Temperaturen nähern sich die Quantengase in ihrem Verhalten jedoch dem klassischen idealen Gas. Statt der Temperaturen kann man auch die Dichten variieren, um vom Quantengas zum klassischen Gas zu kommen. Falls die Dichte gering ist, sind die Quanteneffekte klein.

*Übung:* Zeigen Sie, daß für  $\mu \rightarrow -\infty$  die Formeln für das klassische ideale Gas herauskommen. Dies gilt sowohl für den Bose- als auch für den Fermifall!

## §2 Bose- und Fermigas

Im vorigen Abschnitt ist die Formel für das sogenannte großkanonische Potential des idealen Quantengases hergeleitet worden:

$$\Omega(T, \mu) = \pm k_B T \sum_p \ln \left( 1 \mp e^{-(\epsilon_p - \mu)/k_B T} \right)$$

wobei die oberen Vorzeichen sich auf den Fall nichtwechselwirkender Bosonen und die unteren Vorzeichen auf den Fall nichtwechselwirkender Fermionen beziehen. Um die Verbindung mit dem klassischen idealen Gas zu sehen entwickelt man den Logarithmus in eine Potenzreihe

$$\Omega(T, \mu) \approx -k_B T \sum_p \left( e^{-(\epsilon_p - \mu)/k_B T} \pm \frac{1}{2} e^{-2(\epsilon_p - \mu)/k_B T} \right)$$

und bricht nach dem zweiten Term ab, was nur sinnvoll ist für  $\mu \rightarrow -\infty$  oder, wie weiter unten gezeigt, für geringe Teilchendichten. Die Impulse  $\vec{p} = (h/L)(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$  haben eigentlich nur diskrete Werte, wobei die  $\nu_i$  ganze Zahlen sind, die angeben wieviel Wellenzahlen in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ - Richtung in den Würfel  $L \times L \times L$  hineinpassen, dh. die Wellenlänge ist  $\lambda_i = L/\nu_i$ . Die de Broglie Beziehung verknüpft dann den Impuls mit dem Inversen der Wellenlänge  $p_i = h/\lambda_i$ . Da man  $L$  sehr groß wählen kann, läßt sich die Summation in eine Integration verwandeln:

$$\sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3} \dots = \int \int \int d\nu_1 d\nu_2 d\nu_3 \dots = \frac{L^3}{h^3} \int \int \int dp_1 dp_2 dp_3 \dots$$

wobei die Substitution  $\nu_i = Lp_i/h$  verwendet worden ist. Wenn man nun noch benutzt, daß  $\epsilon_p = p^2/m$  ist, so erhält man

$$\int \frac{dp}{h} e^{-p^2/(2mk_B T)} = \sqrt{2\pi mk_B T/h^2} = 1/\lambda_{th} ,$$

wobei  $\lambda_{th}$  die thermische Wellenlänge ist, also eine typische Wellenlänge, die der Temperatur  $T$  entspricht. Damit ist, wenn man noch berücksichtigt, daß die Quantenzahlen für ein Spin-1/2 System doppelt gezählt werden müssen, wofür der Faktor  $g$  steht, mit  $p = -\Omega/V$

$$p = k_B T g \lambda_{th}^{-3} \left( e^{\mu/(k_B T)} \pm 2^{-3/2} e^{2\mu/(k_B T)} \right) .$$

Die Teilchendichte ergibt sich mit  $N = -\partial\Omega/\partial\mu$  zu

$$\rho = N/V = g \lambda_{th}^{-3} \left( e^{\mu/(k_B T)} \pm 2^{-1/2} e^{2\mu/(k_B T)} \right)$$

Vernachlässigt man den zweiten Term, was bei geringer Dichte  $\rho = N/V$  oder für  $\mu \rightarrow -\infty$  gerechtfertigt ist, so erhält man die ideale Gasgleichung. Beide Gleichungen, für den Druck und für die Dichte sind als Potenzreihen von  $e^{\mu/(k_B T)}$  gegeben, wobei jedoch nur die ersten beiden Terme notiert sind. Invertiert man die letzte Gleichung

$$e^{\mu/(k_B T)} = \rho \lambda_{th}^3 / g \mp 2^{-1/2} (\rho \lambda_{th}^3 / g)^2$$

und setzt sie in die Gleichung für den Druck  $p$  ein, dann erhält man schließlich

$$p = k_B T \rho \left( 1 \mp 2^{-3/2} \rho \lambda_{th}^3 / g \right)$$

Diese Form der Gleichung für den Druck  $p$  entwickelt nach der Dichte nennt man eine Virialentwicklung. Die van der Waals Gleichung kann man in dieser Form schreiben

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \approx \frac{RT}{V} + \frac{RTb-a}{V^2} .$$

Ist man bei niedrigen Temperaturen, dann überwiegt die Anziehung und der Druck wird verringert, was dem Bosonfall entspricht, wo auch die Korrektur negativ ist. Die Abstoßung dominiert bei höheren Temperaturen im van der Waalsgas. Das Pauliverbot führt ebenfalls zu einer Vergrößerung des Druckes.

Entwickelt man das großkanonische Potential nicht, so lassen sich doch interessante allgemeine Aussagen, insbesondere über die Adiabaten treffen. Zu diesem Zwecke muß man die Summation über die Quantenzahlen in eine Energieintegration verwandeln:

$$\sum_{\nu_1, \nu_2, \nu_3} \dots = \frac{L^3}{h^3} \int 4\pi p^2 dp \dots = \frac{2V}{\lambda_{th}^3 \sqrt{\pi}} \int \sqrt{\epsilon/k_B T} d(\epsilon/k_B T) \dots$$

Damit erhält man für das Potential  $\Omega$  indem man die Spinartung  $g$  berücksichtigt

$$\Omega(T, \mu) = \pm k_B T \frac{2gV}{\lambda_{th}^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon/k_B T} d(\epsilon/k_B T) \ln \left( 1 \mp e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} \right) .$$

Partielle Integration ( $x = \epsilon/k_B T$  ist die Integrationsvariable) transformiert dieses Integral in

$$\Omega(T, \mu) = \frac{2}{3} \frac{2gV}{\lambda_{th}^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon/k_B T} d(\epsilon/k_B T) \frac{\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} \mp 1} = \frac{2}{3} U .$$

Bis auf den Faktor  $2/3$  sind das großkanonische Potential  $\Omega$  und die Energie oder die innere Energie  $U$  gleich, so daß die merkwürdige Relation, auch CLAPEYRON-Gleichung genannt,

$$\boxed{pV = \frac{2}{3} U}$$

gültig ist. Für das ideale Gas ohne Quanteneffekte ist  $U = 3N/k_B T$  also diese Gleichung auch im klassischen Grenzfall erfüllt!

Die Gleichung der Adiabaten läßt sich daraus, indem man die Differentiale bildet, ableiten

$$p dV + dpV = \frac{2}{3} (T dS - p dV) .$$

Da  $dS = 0$  ist für eine Adiabate, erhält man folgende differentielle Beziehung

$$\frac{5}{3} p dV + dpV = 0 ,$$

die integriert

$$\boxed{pV^{5/3} = \text{const}}$$

ist. Die Temperaturabhängigkeit bekommt man ebenfalls aus der Beziehung  $pV = 2U/3$ , indem man benutzt, daß der Druck  $p$  durch  $p = -\partial U/\partial V$  ausdrückbar ist. Damit erhält man eine Differentialgleichung

$$-V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{2}{3} U \quad \longrightarrow \quad U \propto V^{-2/3} S^{5/3} ,$$

deren Lösung offensichtlich  $U \propto V^{-2/3}$  ist. Da aber  $U$  der Teilchenzahl proportional sein muß, ist es notwendig den Faktor  $S^{5/3}$  hinzuzufügen. Die Temperatur ist dann mit  $T = \partial U/\partial S$

$$T \propto V^{-2/3} S^{2/3} \quad \text{dh. für } S = \text{const} \quad \boxed{VT^{3/2} = \text{const}}$$

Also sind dieselben Adiabatengleichungen wie für das klassische einatomige Gas gültig.

### §3 Entartetes Fermigas

In Metallen sind die Atome so dicht gepackt, daß die äußeren Elektronen, die die chemische Bindung verursachen frei beweglich sind. Sie bilden ein entartetes FERMI-Gas. Für solch ein Gas kann man die Temperatureffekte zunächst vernachlässigen, also die Temperatur  $T = 0$  setzen. Im nächsten Abschnitt gibt die Sommerfeldentwicklung die Korrektur für endliche Temperaturen:  $F(T) - F(0) \propto -(k_B T)^2/E_F$ , wobei die Fermienergie  $E_F$  die Energie des obersten Quantenzustandes ist, der noch besetzt ist. Für Metallen ist die entsprechende Entartungstemperatur  $E_F/k_B$  von der Größenordnung 50 000–100 000 K. Durch die Gravitation kann man im Inneren von Sternen so hohe Drucke erwarten, daß die Entartungstemperatur sehr viel höher sein kann, wie im später gezeigt wird.

Ausgangspunkt der Überlegungen ist die Verteilungsfunktion  $n(p)$

$$n(p) = \frac{1}{e^{(\epsilon_p - \mu)/k_B T} + 1} \xrightarrow{T=0} \begin{cases} 1, & \epsilon_p - \mu < 0 \\ 0, & \epsilon_p - \mu > 0 \end{cases}$$

Für  $T = 0$  muß man also nur die Zustände  $\epsilon_p < \mu$  berücksichtigen. Das chemische Potential  $\mu$  bezeichnet man auch als FERMIENERGIE  $E_F$  analog zum FERMIIMPULS  $p_F$ . Die Summation über alle Zustände ergibt die Teilchenzahl  $N$

$$N = V \frac{8\pi}{3} \frac{p_F^3}{h^3},$$

wobei der Inhalt einer Kugel mit Radius  $p_F/h$ , der die Anzahl der Zustände für das Einheitvolumen angibt, verwendet wurde. Man muß allerdings noch mit dem Volumen  $V$  multiplizieren und die zwei Spinzustände berücksichtigen, um die Anzahl der Zustände  $N$  zu bekommen. Kennt man die Dichte  $\rho = N/V$ , dann kann man den Fermiimpuls und die Fermienergie berechnen:

$$p_F = \frac{h}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}, \quad E_F = \mu = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \rho^{2/3}. \quad (*)$$

Für ein Metall wie Aluminium ergibt sich mit dem Atomgewicht von 27,0 und einer Dichte von  $2.70 \text{ g/cm}^3$  die Zahl der Atome im  $\text{cm}^3$  von  $N_{\text{Avogadro}}/10$ . Auf jedes Aluminiumatom kommen drei Elektronen, so daß  $\rho_{el} = 1,81 \cdot 10^{23} \times \text{cm}^{-3}$  ist und sich mit  $(3/\pi)^{2/3} = 0,9697$  und

$$h^2/k_B m_{el} = 6,62^2 \cdot 10^{-54} / (1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 9,11 \cdot 10^{-28}) \times \text{grad} \cdot \text{cm}^2 = 3,49 \cdot 10^{-10} \text{ grad} \cdot \text{cm}^2$$

für die Fermienergie von Aluminium  $E_F = (0,181^{2/3} \cdot 3,49/8) \cdot 10^6 \text{ grad} = 1,39 \cdot 10^5 \text{ grad}$  ergibt, was etwa 12 eV entspricht also einem Rydberg, das die Skala für "chemische" Energien ist.

Die Energie des Fermigas erhält man, wenn man die Zahl der Zustände  $8\pi V p^2 dp/h^3$  mit  $\epsilon_p = p^2/2m$  multipliziert und integriert:

$$U = V \frac{8\pi}{h^3} \int_0^{p_F} \frac{p^4 dp}{2m} = \frac{3}{5} N E_F.$$

Da die Fermienergie  $E_F \propto \rho^{2/3}$  ist erhält man für den Druck mit  $P = -dU/dV$

$$P = \frac{2}{3} U/V = \frac{h^2}{20m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \rho^{5/3}. \quad (**)$$

Der Druck eines Fermigas ist für  $T = 0$  proportional zur  $5/3$  Potenz seiner Dichte. Dieses Verhalten ist im vorigen Abschnitt für die Adiabaten gefunden worden. Am absoluten Nullpunkt ist die Entropie Null und damit konstant. Deshalb ist die Übereinstimmung nicht zufällig.

Benutzt man die thermodynamische Relation  $d\mu = dP/\rho$ , dann kann man den Druck  $P$  auch aus der Gleichung (\*) für  $E_F$  direkt finden:

$$dP = \frac{d\mu}{d\rho} \rho d\rho = \frac{2}{3} \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \rho^{2/3} d\rho \quad \longrightarrow \quad P = \frac{2}{5} \rho \mu ,$$

was der Formel (\*\*) für den Druck entspricht.

Eine Frage die noch offen ist, in welchen Sinne ist das Modell nichtwechselwirkender oder freier Fermionen überhaupt gültig? Für das ideale Gas war der Gültigkeitsbereich derjenige geringer Dichten und hoher Temperaturen, wobei die VAN DER WAALSGleichung mit ihren Parametern diese Aussage präzisiert. Merkwürdigerweise ist es gerade der Fall hoher Dichten bei Fermionen für das die Wechselwirkung keine große Rolle spielt.

So ist im Atom die elektrostatische Wechselwirkung  $W_{Coulomb} \propto Z e^2/a$  zwischen dem Atomkern mit der Ladung  $Ze$  und den Elektronen der dominierende Anteil. Setzt man für die mittlere Distanz  $a \propto (Z\rho)^{-1/3}$  an, also einen mittleren Abstand zwischen den als frei beweglich angesehenen Elektronen, dann sieht man, daß die COULOMBwechselwirkung  $W_{Coulomb} \propto Z^{2/3} e^2 \rho^{1/3}$  ist. Die FERMIENERGIE ist aber  $E_F \propto h^2 \rho^{2/3}/m$ , so daß sie bei großen Dichten größer sein wird, als die Wechselwirkungsenergie. Das Verhältnis

$$W_{Coulomb}/E_F \propto \frac{e^2 m}{h^2} \frac{Z^{2/3}}{\rho^{1/3}} ,$$

wobei  $e^2 m/h^2$  der Wasserstoffradius ist. Mit anderen Worten alle Substanzen verwandeln sich unter hohem Druck in Metalle, in denen die Elektronen ein "freies" Fermigas bilden. Manchmal reicht der "Binnendruck" den die chemische Bindung erzeugt aus, um mit den Valenzelektronen, z.B. den drei äußeren Elektronen beim Aluminium jenseits der abgeschlossenen elektronischen Schalen wie im Edelgas Neon, ein Metall zu bekommen.

### §3 Sommerfeldentwicklung

In diesem Abschnitt soll die spezifische Wärme eines entarteten Fermigas berechnet werden. Nach den Überlegungen des vorherigen Abschnittes ist die Energie  $E$  durch folgendes Integral gegeben

$$E = \frac{V}{h^3} 8\pi \int_0^\infty k^2 dk \frac{\epsilon_k}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} + 1} \quad ,$$

wobei  $\epsilon_k = k^2/2m$  oder relativistisch  $\epsilon_k = c\sqrt{(mc)^2 + k^2}$  ist. Es ist zweckmäßig dieses Integral als ein Integral über die die Energievariable  $\epsilon$  zu notieren, um mit der Exponentialfunktion zurechtzukommen:

$$\frac{E}{V} = \int_0^\infty \frac{\rho(\epsilon) \epsilon d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad . \quad (*)$$

Man nennt  $\rho(\epsilon)$  die Zustandsdichte, dh.  $\rho$  gibt die Anzahl der Einteilchenniveaus pro Energie und Volumen an. Für das nichtrelativistische Elektronengas ist  $\epsilon = k^2/2m$ ,  $d\epsilon = dk k/m$  und damit  $k^2 dk = m^{3/2}(2\epsilon)^{1/2} d\epsilon$ . Daraus erhält man für  $\rho$

$$\rho(\epsilon) = \frac{4\pi}{\epsilon} \left( \frac{2m\epsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad .$$

Die Zustandsdichte  $\rho$  ist so geschrieben, daß man die Dimension von  $\rho$  als "Anzahl/(Energie  $\times$  Volumen)" sehen kann, denn es ist  $h(2m\epsilon)^{-1/2} = \lambda$ , wobei  $\lambda$  die zur Energie  $\epsilon$  gehörige Wellenlänge  $\lambda$  ist.

Die mathematische Aufgabe besteht nun darin, das Integral (\*) für kleine Temperaturen  $T \ll \mu$  zu berechnen. Benutzt man die Identität

$$\frac{1}{e^x + 1} = 1 - \frac{1}{e^{-x} + 1} \quad ,$$

dann läßt sich das Integral (\*) in große  $E_0$  und kleine Terme  $E_T$ , die für  $T \rightarrow 0$  verschwinden, aufteilen. Mit  $E = E_0 + E_T$  erhält man

$$\begin{aligned} \frac{E_0}{V} &= \int_0^\mu \rho(\epsilon) \epsilon d\epsilon \\ \frac{E_T}{V} &= - \int_0^\mu \frac{\rho(\epsilon) \epsilon d\epsilon}{e^{-(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1} + \int_\mu^\infty \frac{\rho(\epsilon) \epsilon d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad . \quad (**) \end{aligned}$$

Führt man als neue Variable  $x = -(\epsilon - \mu)/k_B T$  bzw.  $x = (\epsilon - \mu)/k_B T$  ein, dann läßt sich (\*\*) folgendermaßen schreiben

$$\frac{E_T}{V} = -k_B T \int_0^{\mu/T} \frac{\rho(\mu - k_B T x) (\mu - k_B T x) dx}{e^x + 1} + k_B T \int_0^\infty \frac{\rho(\mu + k_B T x) (\mu + k_B T x) dx}{e^x + 1} \quad .$$

Da die Funktion  $1/(e^x + 1)$  für  $x \ll 1$  sehr schnell abfällt kann man im Zähler die Funktionen um  $x = 0$  in eine Potenzreihe entwickeln. Außerdem kann man dann die Integration bis  $\infty$  erstrecken. Es gilt also zunächst

$$\rho(\mu \mp k_B T x) (\mu \mp k_B T x) = \rho(\mu) \mu \mp k_B T [\mu (d\rho(\mu)/d\mu) + \rho(\mu)] + \dots \quad ,$$

so daß man schließlich für das Integral (\*\*)

$$\frac{E_T}{V} \approx (k_B T)^2 [\mu (d\rho(\mu)/d\mu) + \rho(\mu)] \int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1}$$

erhält. Das bestimmte Integral ist nicht schwierig zu berechnen. Es ist

$$\int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{6}$$

Um aus der Energie  $E$  die spezifische Wärme zu bekommen, braucht man im Prinzip nur nach der Temperatur abzuleiten. Ein Problem bereitet das chemische Potential  $\mu$ , das auch temperaturabhängig ist, wenn die Teilchenzahl  $N$  konstant bleiben soll. Für die Teilchenzahl  $N$  gibt es eine analoge Zerlegung in einen Teil bei der Temperatur Null  $N_0$  und einen temperaturabhängigen Teil  $N(T)$ :

$$\begin{aligned} \frac{N_0}{V} &= \int_0^\mu \rho(\epsilon) d\epsilon \\ \frac{N_T}{V} &= - \int_0^\mu \frac{\rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} + \int_\mu^\infty \frac{\rho(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \end{aligned}$$

Die Teilchenzahl  $N$  soll konstant sein, dh. es ist

$$0 = \frac{dN}{dT} = V \frac{dN_0}{dT} + V \frac{dN(T)}{dT} \approx V \left[ \rho(\mu_0) \frac{d\mu}{dT} + k_B T \frac{\pi^2}{3} \frac{d\rho(\mu)}{d\mu} \right]$$

mit  $\mu_0 = \mu(0)$ , dem chemischen Potential bei  $T = 0$ . Der Ausdruck in der eckigen Klammer sollte Null sein, so daß

$$\frac{dE_0}{dT} = V \frac{d\mu}{dT} \rho(\mu_0) \mu_0 = -V k_B T \frac{\pi^2}{3} \mu \frac{d\rho(\mu)}{d\mu}$$

und man für die spezifische Wärme  $C = dE/dT$  in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur

$$\boxed{C = k_B^2 T \rho(\mu_0) \pi^2/3}$$

eine lineare Temperaturabhängigkeit erhält, wobei die Steigung der Zustandsdichte  $\rho$  proportional ist. Dies ist ein wohlbekanntes Resultat für die Physik der Metalle (siehe Bethe & Sommerfeld im alten Handbuch der Physik) . . .

Man kann leicht zeigen, daß die Zustandsdichte für das freie Elektronengas sich auch folgendermaßen schreiben läßt

$$\rho(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{V \epsilon_F} \quad ,$$

wobei die Fermienergie  $\epsilon_F$  gleich dem chemischen Potential  $\mu_0$  ist.

## §6 Weiße Zwerge

Im Abschnitt 3 war mit der Formel (\*\*) der Druck  $P$  als Funktion der Dichte  $\rho$  für ein entartetes Fermigas bestimmt worden:

$$P_{nrel} = \frac{h^2}{20m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \rho^{5/3}. \quad (*)$$

Im folgenden geht es darum eine große Fermigaskugel unter dem Einfluß der Gravitation zu berechnen. Die Idee, der man dabei folgt, ist, daß der Druck der Elektronen viel größer ist, als der der Atomkerne, denn der Druck eines entarteten Fermigases verglichen mit einem klassischen idealen Gas ist

$$P = \begin{cases} \frac{2}{5} E_F \rho & \text{entartetes Gas} \\ k_B T \rho & \text{ideales Gas} \end{cases}$$

Wenn also die Fermienergie  $E_F$  der Elektronen sehr viel größer als die thermische Energie  $k_B T$  ist, spielt der Druck des klassischen idealen Gases der Atomkerne keine Rolle.

Ist die Dichte  $\rho$  sehr groß, dann kann die Fermienergie größer werden als die Ruhenergie der Elektronen  $m c^2 = 511 \text{ keV}$  so daß die Energie-Impulsrelation  $E = c \sqrt{p^2 + (m c)^2}$  an Stelle von  $E = p^2/2m$  verwendet werden müßte. Für die Zwecke hier genügt es den "ultrarelativistischen" Grenzfall  $E \approx c p$  zu betrachten. Die Fermienergie ist dann  $E_F = c p_F$  und mit dem Fermiimpuls aus Abschnitt 3 erhält man

$$E_F = c p_F = \frac{h c}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}.$$

Benutzt man die thermodynamische Relation  $d\mu = dP/\rho$ , dann läßt sich der Druck ohne weitere Rechnungen bestimmen:

$$dP = \frac{d\mu}{d\rho} \rho d\rho = \frac{1}{3} \frac{h c}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} d\rho \quad \longrightarrow \quad P_{urel} = \frac{1}{4} \rho E_F = \frac{h c}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3}. \quad (**)$$

Mit Gleichung (\*) kennt man den Druck für den nichtrelativistischen Grenzfall und mit (\*\*) den ultrarelativistischen Grenzfall.

Um einen Stern als Gaskugel im Gleichgewicht von Druckkräften mit den Gravitationskräften zu modellieren geht man von der Gleichung

$$\mu + m_k \varphi_g = \text{konst} \quad \text{oder} \quad \nabla P = -\rho m_k \nabla \varphi_g = \vec{K}_g \quad (+)$$

aus, wobei  $\varphi_g$  das Gravitationspotential und  $\mu$  das chemische Potential oder die Fermienergie ist. Die zweite differenzierte Form gibt die Gleichheit der Druck- und Gravitationskräfte. Sie folgt aus der ersten, wenn man  $\nabla \mu = \nabla P/\rho$  benutzt. Die Masse  $m_k$  ist faktisch die Kernmasse, die auf ein Elektron aufgeteilt etwa zwei Protonenmassen  $m_p$  entspricht, wenn man annimmt, daß aller Wasserstoff durch Kernfusion in Helium und schwerere Kerne umgewandelt worden ist.

Das Gravitationspotential genügt der Potentialgleichung ( $\gamma = 6,67 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ sec}^{-2}$  ist die Gravitationskonstante)

$$\Delta \varphi = 4 \pi \gamma m_k \rho \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = 4 \pi \gamma m_k \rho(r),$$

und radiale Symmetrie vorausgesetzt, der Stern soll also nicht schnell rotieren, bekommt man daraus eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung. Das Gravitationspotential  $\varphi$  kann man eliminieren, weil mit (+)  $m_k \Delta \varphi = -\Delta \mu$  ist und das chemische Potential oder die Fermienergie mit der Dichte

$$E_F = \mu = \begin{cases} \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \rho^{2/3} & \text{nichtrelativistischer Fall} \\ \frac{h c}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} & \text{ultrarelativistischer Fall} \end{cases}$$

verknüpft ist, wobei  $p_F = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}$  benutzt worden ist. Diese Beziehung umgestellt ergibt

$$\rho = \frac{8\pi}{3(hc)^3} \begin{cases} (2mc^2)^{3/2} \mu^{3/2} & \text{nichtrelativistischer Fall} \\ \mu^3 & \text{ultrarelativistischer Fall} \end{cases}$$

und damit hat man eine Differentialgleichung für das chemische Potential allein:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -\frac{32\pi^2 \gamma m_k^2}{3(hc)^3} \begin{cases} (2mc^2)^{3/2} \mu^{3/2} & \text{nichtrelativistischer Fall} \\ \mu^3 & \text{ultrarelativistischer Fall} \end{cases}$$

Diese Differentialgleichungen kann man nur numerisch integrieren, aber durch skalieren gewinnt man schon ein Verständnis für die Größenordnung. Am Rand des Sterns bei  $r = R$  ist die Dichte  $\rho$ , der Druck und das chemische Potential  $\mu$  Null. Das Gravitationspotential ist dort  $\varphi(R) = -\gamma M/R$ , wobei  $M$  die Masse des Sterns ist. Im Zentrum des Sterns ist das Gravitationspotential  $\varphi(0) - \varphi(R) \propto -\gamma M \int_0^R r/R^3 dr = -\gamma M/(2R)$ , allerdings hängt der genaue Zahlenwert von der Dichteverteilung  $\rho(r)$  ab. Da nach der Beziehung (+) das chemische Potential im Zentrum  $\mu(0) = m_k(\varphi(0) - \varphi(R))$  ist, ist es sicherlich sinnvoll ein dimensionsloses chemisches Potential  $\tilde{\mu} = R\mu/(\gamma M m_k)$  zu verwenden. Außerdem sollte man  $r$  auf den Radius des Sterns normieren, dh. es ist  $\tilde{r} = r/R$ . Damit bekommt die Differentialgleichung im nicht relativistischen Fall die Form

$$\frac{1}{\tilde{r}^2} \frac{d}{d\tilde{r}} \left( \tilde{r}^2 \frac{d\tilde{\mu}}{d\tilde{r}} \right) = -\frac{4}{3\pi} \left( \frac{M R^3}{m_k} \right)^{1/2} (\gamma m_k^2)^{3/2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \tilde{\mu}^{3/2}$$

wobei ein dimensionsloser Faktor auf der rechten Seite der Gleichung steht. Man sieht also unmittelbar, daß man eine allgemeine Lösung konstruieren kann, wenn

$$M R^3 = \text{konst} \quad \text{oder} \quad R \propto \left( \frac{m_k}{M} \right)^{1/3} \frac{\hbar^2}{m \gamma m_k^2} = \lambda_c \left( \frac{m_k}{M} \right)^{1/3} \left( \frac{m_{pl}}{m_k} \right)^2$$

gilt. Für jede Masse  $M$  eines Sterns findet man ein Gleichgewichtsradius  $R$ , wobei man das zunächst paradox erscheinende Ergebnis, daß das Volumen des Sterns schrumpft, falls die Masse zunimmt, erhält.

Dies kann man einfacher herleiten: die Gravitationsenergie eines Sternes sollte von der Größenordnung  $E_g \approx \gamma M^2/R$  sein, während die kinetische Energie  $E_{kin} \approx N \cdot (\hbar^2/2m) (N/V)^{2/3}$  auf Grund der Quantenmechanik ist. Das Minimum der Gesamtenergie bei festgehaltener Masse, wobei die Anzahl der Elektronen durch  $N = M/m_k$  und das Volumen des Sternes  $V = 4\pi R^3/3$  ist, erhält man für  $M \propto 1/R^3$ .

Um den Radius zu bestimmen, kann man PLANCK folgend die Masse  $m_{pl} = \sqrt{\hbar c/\gamma} = 2,177 \cdot 10^{-5} \text{g}$  verwenden, die sich merkwürdigerweise nur aus den Konstanten  $\hbar$ ,  $c$  und  $\gamma$  bilden läßt. Die COMPTONlänge des Elektrons  $\lambda_c = \hbar/(mc) = 3,86 \cdot 10^{-11} \text{cm}$  ist dann die Skala, in der der Radius  $R$  des Sterns angeben ist. Die Kernmasse pro Elektron ist  $m_k = 3,35 \cdot 10^{-24} \text{g}$ , zwei Protonenmassen vorausgesetzt. Nimmt man die Masse der Sonne  $M_{Sonne} = 2 \cdot 10^{33} \text{g}$ , dann erhält man nach der obigen Formel  $R \propto 10^{-11} 10^{-19} 10^{38} = 10^8 \text{cm}$ , was etwa der Größe des Mondes oder der Erde entsprechen würde. Für eine genauere Analyse konsultiere man LANDAU & LIFSCHITZ, Statistische Physik, Kap. XI. Auf jeden Fall, wäre solch ein Stern wegen seiner geringen Größe lichtschwach und nicht leicht zu beobachten. Das prominenteste Beispiel solch eines Zwergsternes ist der Begleiter des Sirius, dessen Existenz von Herschel im vorigen Jahrhundert aus der Positionsschwankung des Sirius gefolgert worden ist. Weil der Stern heiß ist, man hat ihn später auch beobachten können, nennt man ihn "weißen" Zwerg.

Wächst die Dichte und die Fermienergie des Sternes, dann nähert man sich den relativistischen Grenzfall. Folgt man der Argumentation von weiter oben, dann muß man die Summe von Gravitationsenergie und kinetischer Energie durch Wahl eines geeigneten Radius optimieren. Die kinetische Energie ist  $E_{kin} \approx N \cdot \hbar c (N/V)^{1/3}$  und damit ebenfalls bei festgehaltener Teilchenzahl oder Masse  $\propto 1/R$  wie die Gravitationsenergie, so daß man keinen Radius finden kann, bei dem der Stern stabil wäre.

Chandrasekhar hat die Masse angegeben, bei der der Stern im ultrarelativistischen Grenzfall gelangen und instabil werden würde. Skaliert man die Differentialgleichung wie vorher im nichtrelativistischen Grenzfall

$$\frac{1}{\tilde{r}^2} \frac{d}{d\tilde{r}} \left( \tilde{r}^2 \frac{d\tilde{\mu}}{d\tilde{r}} \right) = -\frac{4}{3\pi} \left( \frac{M}{m_k} \right)^2 \left( \frac{\gamma m_k^2}{\hbar c} \right)^3 \tilde{\mu}^3,$$

dann sieht man, daß

$$M \propto m_k \left( \frac{\hbar c}{\gamma m_k^2} \right)^{3/2} = m_k \left( \frac{m_{pl}}{m_k} \right)^3$$

sein sollte, damit die Differentialgleichung eine Lösung hat, wobei die Konstante auf der rechten Seite von der Größenordnung 1 sein wird. Das Verhältnis von Planckmasse zur Kernmasse ist etwa  $m_{pl}/m_k \approx 10^{19}$ , so daß für die CHANDRASEKHARMASSA etwa  $M = 10^{-24} \cdot 10^{57} = 10^{33}$  g herauskommt, was der Größenordnung nach einer Sonnenmasse entsprechen würde.

Für eine genauere Analyse muß man die Differentialgleichung wirklich lösen. Zu diesem Zwecke verwandelt man die Differentialgleichung

$$\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left( x^2 \frac{df}{dx} \right) = -f^3(x) \quad \longrightarrow \quad f(x) = 1 - \int_0^x \frac{dx}{x^2} \int_0^x x^2 f^3(x) dx$$

in eine Integralgleichung, um durch Iteration eine Lösung zu finden. Als Anfangsbedingung wählt man zunächst  $f(0) = 1$  und  $f'(0) = 0$ , was man unmittelbar an der Integralformel ablesen kann. Die Ableitung des chemischen Potential muß im Zentrum des Sterns verschwinden. Der Wert 1 ist zunächst willkürlich und wird später angepaßt.

## §6 Ideales Bosesystem

Wie bei den Fermisystem in §2 ist die Teilchenzahl  $N$  Summe der Teilchenzahl  $n_k$ , die den Impulszustand  $k$  bevölkern:

$$N = \sum_p n_p \quad \text{mit} \quad n_p = -\frac{\partial \Omega_p}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{(\epsilon_p - \mu)/k_B T} - 1} \quad . \quad (*)$$

Dabei ist  $\Omega$  das großkanonische Potential

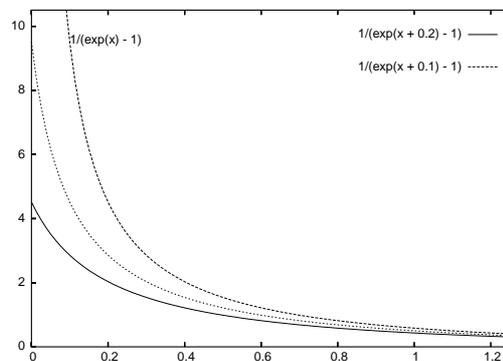
$$\Omega = \sum_p \Omega_p \quad \text{mit} \quad \Omega_p = k_B T \ln \left( 1 - e^{-(\epsilon_p - \mu)/k_B T} \right)$$

Die Formeln sehen denen für ideale Fermionen

$$\begin{aligned} \Omega_p^{(f)} &= -k_B T \ln \left( 1 + e^{-(\epsilon_p - \mu)/k_B T} \right) \\ n_p^{(f)} &= \frac{1}{e^{(\epsilon_p - \mu)/k_B T} + 1} \quad . \end{aligned}$$

sehr ähnlich. Jedoch für tiefe Temperaturen und große Partikeldichte, wo die Quanteneffekte dominieren, bekommt man für Bosonen ein vollkommen verschiedenes Verhalten.

Zeichnet man nämlich  $n = n(\epsilon)$  als Funktion der Energie  $\epsilon$  für den Bosefall



Die Besetzungszahl  $n$  als Funktion der Energie  $x = \epsilon/k_B T$  für kleine negative chemische Potentiale  $\mu$  und  $\mu=0$ .

dann sieht man, daß das chemische Potential  $\mu$  immer negativ sein muß, sonst würde die Besetzungszahl  $n$  im physikalisch Bereich für positive Energien eine Divergenz haben und auch negativ werden, was unsinnig ist. Allenfalls kann  $\mu = 0$  sein, wie wir gleich sehen werden.

Um etwas auszurechnen, geht man von der Summe zum Integral über wobei die folgende Merkregel

$$\sum_p \dots \rightarrow \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 dp \dots \quad \#$$

verwendet wird, so daß man für die Teilchenzahl  $N$  statt der Summe (\*) das Integral

$$N = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 dp \frac{1}{e^{(\epsilon_p - \mu)/k_B T} - 1}$$

bekommt. Es ist zweckmäßig statt des Impulses  $p$  die Variable  $x = \epsilon/k_B T$  mit  $\epsilon = p^2/(2m)$  als Integrationsvariable einzuführen

$$\frac{N}{V} = 4\pi \sqrt{2} \frac{m^{3/2} (k_B T)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x - \mu/k_B T} - 1} \quad (**)$$

Dieses Integral existiert auch noch für  $\mu = 0$ , für das es seinen größten Wert hat. Negative  $\mu$  verkleinern den Integranden und damit das Integral. Würde man ein Bosesystem in zwei statt in drei Dimensionen betrachten, dann erhielte man für die Teilchenzahl  $N$  mit  $k dk = m d\epsilon$

$$N = \frac{2\pi F}{h^2} \int_0^\infty k dk \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} = \frac{2\pi F m k T}{h^2} \int_0^\infty \frac{dx}{e^{x - \mu/k_B T} - 1}$$

das für  $\mu = 0$  divergiert, denn für kleine  $x$  verhält sich der Integrand wie  $1/x$ .  $F$  ist die Größe der Fläche auf der sich die Bosonen befinden. Für den eindimensionalen Fall geht das Integral noch stärker gegen  $\infty$  für  $\mu \rightarrow 0$ .

Der dreidimensionale Fall, bei dem das Integral beschränkt bleibt, ist der interessanteste, weil er zu dem merkwürdigen Phänomen der BOSE-EINSTEIN-Kondensation führt. Berechnet man nämlich das Integral (\*\*) für  $\mu = 0$ , dann erhält man

$$\frac{N}{V} = \frac{m^{3/2} (k_B T)^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = \frac{m^{3/2} (k_B T)^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \Gamma(3/2) \zeta(3/2) \quad *) .$$

Der Inhalt dieser Formel ist, daß die Teilchendichte  $\rho = N/V$  durch  $\lambda(T)^{-3}$  gegeben ist, wobei  $\lambda(T) = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$  die thermische deBroglie-Wellenlänge der Bosepartikel ist. Die Teilchendichte nimmt also mit fallender Temperatur wie  $\rho \propto T^{3/2}$  ab. Es gibt also eine Temperatur, bei der diese Wellenlänge die richtige Größe hat, so daß die Teilchendichte der Formel für  $\mu = 0$  der wirklichen Teilchendichte entspricht. Es gilt dann

$$\rho = \frac{1}{\lambda(T_0)^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad (*)$$

wobei die  $\zeta$ -Funktion, dh.,  $\zeta(\frac{3}{2}) = 2.612$  ist. Löst man diese Gleichung nach der Temperatur auf, dann erhält man für die Bose-Einstein Temperatur  $T_0$

$$T_0 = \frac{3.31}{k_B} \frac{\hbar^2 \rho^{-2/3}}{m} \quad (**)$$

Es ist interessant diese Temperatur mit (\*\*) für flüssiges Helium zu berechnen, obwohl dies eigentlich nicht gerechtfertigt ist. Man erhält einen Wert, der nicht so weit entfernt vom Übergang  $T_\lambda \approx 2,2^\circ \text{K}$  in die superflüssige Phase von Helium-4 liegt. Wenn man die Werte der Masse  $m_{He} = 4 \cdot 1.67 \cdot 10^{-24}$  und die Dichte von flüssigen Helium bei Atmosphärendruck  $\rho_{He} \approx 0.15 \text{ g/cm}^3$  einsetzt, erhält man etwa  $3^\circ \text{K}$ . Aber flüssiges Helium ist kein "ideales" Quantengas!

Ist die Temperatur tiefer, dann bekäme man eine kleinere Teilchendichte als  $N/V$ . Da man  $\mu$  nicht positiv machen kann, hat man einen Widerspruch in der mathematischen Formulierung. Der Fehler liegt im Übergang von der Summe zum Integral, dh. bei der Ersetzung (#). Die "überflüssigen" Teilchen versammeln sich dann alle im Zustand ohne Impuls, dh.  $p = 0$ . Um dieses merkwürdige Phänomen im Detail verstehen zu können, siehe LANDAU-LIFSCHITZ "Statistische Physik" Kap.V und Kerson HUANG Kap.XII. An extrem verdünnten "Gasen" und daher nahezu idealen Gasen ist es gelungen die Bose-Einstein-Kondensation experimentell nachzuweisen, so daß dies nicht mehr nur ein "akademisches" Problem ist . . .

\*) Es ist  $\int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx \sqrt{x} [e^{-x} + e^{-2x} + \dots] = \left(\frac{1}{2}\right)! \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{n^{3/2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$

## IV Phasenübergänge

### §1 Ehrenfestklassifikation

Auf Ehrenfest geht eine nützliche Klassifikation der Phasenübergänge zurück. Nach dieser Klassifikation spricht man von

<i>Phasenübergänge</i>	<i>thermische Anomalie</i>
1. Art	Entropiesprung
2. Art	spezifischer Wärmesprung
3. Art	Sprung der Ableitung der spezifischen Wärme

Sie klassifiziert die "Stärke" des Phasenüberganges. Zum Unterschied der "nach oben offenen" Richterskala bei Erdbeben, nehmen die thermischen Effekte bei der Ehrenfestskala ab. Von Bedeutung sind eigentlich nur die Phasenübergänge erster und zweiter Art. Bei Phasenübergängen erster Art beobachtet man eine latente Wärme  $L$ . Kühlt man also eine Flüssigkeit ab, so wird bei der Temperatur  $T_0$ , bei der die Erstarrung einsetzt, laufend Wärme frei, und die Temperatur erniedrigt sich nicht weiter bis die gesamte Flüssigkeit erstarrt ist. Thermodynamisch läßt sich dies als Sprung in der Entropie  $S(T)$  als Funktion der Temperatur  $T$  auffassen, dh.  $S(T_0 + 0) - S(T_0 - 0) = L/T_0$ .

Beim Phasenübergang zweiter Art tritt keine latente Wärme auf, sondern nur ein Sprung in der spezifischen Wärme  $C$  nach diesem Schema. In der Realität beobachtet man eine mehr oder minder ausgeprägte Singularität der spezifischen Wärme in der Nähe der Übergangstemperatur  $T_0$ . Meist ist die Singularität nicht sehr stark ausgeprägt, dh.  $C \propto -\ln |(T - T_0)/T_0|$  also von logarithmischer Art. Nur die Supraleiter verhalten sich thermisch so, wie es das obige Schema annimmt. In dieses Schema paßt die Bose-Einstein Kondensation als Phasenübergang dritter Ordnung.

Von Bedeutung ist noch der sogenannte Phasenübergang unendlicher Ordnung, der für zweidimensionale Systeme eine Rolle spielt. Nach dem obigen Schema sollten gar keine kalorischen Effekte auftreten, was auch der Fall ist ...

### §2 Molekularfeldnäherung

Eine rigorose Theorie der Phasenübergänge, die auf der statistischen Theorie beruht ist technisch kompliziert. Die wesentlichen Dinge können jedoch mit Hilfe einfacher Methoden analysiert werden. Ausgangspunkt ist die sogenannte Molekularfeldtheorie, die sich an Hand eines einfachen Modells für den Ferromagneten leicht erläutern läßt.

Auf einem Gitter, zur Einfachheit ein Quadratgitter, sind auf jedem Gitterpunkt elementare Magneten oder Spins, die nur zwei Möglichkeiten der Orientierung haben. Man nennt solch ein Modell ein Isingmodell auf einem Quadratgitter. Wechselwirkung zwischen diesen Isingspins bestehen nur zu den nächsten Nachbarn. Da die Wechselwirkung ein Effekt der chemischen Bindung ist, ist die kurze Reichweite der Wechselwirkung keine schlechte Approximation. Die Energie ist somit eine Summe über die individuellen Energien benachbarter Spinpaare, wobei parallelen Spins die Energie  $-J$  und antiparallelen Spins die Energie  $+J$  gegeben wird:

$$E_{i,j} = -J S_i S_j \quad \text{mit} \quad S_i = \pm 1, \quad S_j = \pm 1.$$

Es gibt also insgesamt vier Möglichkeiten für die beiden benachbarten Spins  $S_i$  und  $S_j$ , wobei die Parallelstellung von der Energie her begünstigt ist. Hat man zehn Spins, dann gibt es  $2^{10} = 1024$  Möglichkeiten, wobei nur zwei total parallel geordnet sind. Je nach der räumlichen Anordnung der Spins muß man die Energie bestimmen und die 1024 Boltzmanngewichte zur Zustandssumme aufsummieren. Dies ließe sich mit einer Rechenmaschine ohne weiteres machen, nur ist bei einem Gitter von zehn der Rand wichtiger als das Innere. Nimmt man eine größere Anzahl von Spins, z.B. 100 Spins, wo der Rand nicht mehr so wichtig ist, dann geht das einfache Summieren nicht mehr. Deshalb hat man

die MONTE-CARLO-Methode ersonnen, die nur "Stichproben" macht, so daß man mit der Summation zu Ende kommen kann . . .

Man betrachtet nun einen Spin  $S_0$  auf den ein äußeres Magnetfeld  $H$  wirkt, und rechnet die Wirkung der vier benachbarten Spins hinzu, so daß man ein effektives Feld  $H_{eff}$  erhält:

$$H_{eff} = H + J(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)/g\mu_B . \quad (*)$$

Das magnetische Moment  $\mu_B = e\hbar/mc$  ergibt multipliziert mit dem  $g$ -Faktor die Energie des atomaren Spins  $S_0$  im Magnetfeld  $H$

$$E_{magn} = -g\mu_B S_0 H .$$

Die Größenordnung des Bohrschen Momentes ist etwa  $\mu_B \propto 10^{-10} 10^{-27}/10^{-27} 10^{10} = 10^{-20}$  in cgs-Einheiten, so daß man ein Feld der Stärke  $H = 10^4 = 1$  Tesla benötigt, um in die Größenordnung von  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16}$  zu kommen, was einer thermischen Energie von  $1^\circ\text{K}$  entsprechen würde. Für einen elektronischen Spin hätte man  $g = 2$  und  $S = 1/2$ , dh. diese Faktoren ändern nichts an dieser groben Abschätzung. Man wird weiter unten sehen, daß  $J$  etwa die Größe der magnetischen Ordnungstemperatur angibt. Ist also ein Material bei Zimmertemperatur noch magnetisch, dann ist  $J/k_B$  mindestens  $300^\circ$  oder in Magnetfeldstärken ausgedrückt  $J/\mu_B$  mindestens  $300$  Tesla groß. Diese riesigen Felder können also nicht von den magnetischen Momenten erzeugt werden, denn das Magnetfeld eines magnetischen Momentes  $\mu_B$  im Abstand von  $1\text{\AA}$  ist  $10^{-20}/(10^{-8})^3 = 10^4$ , also nur  $1$  Tesla. Soviel zu den Größenordnungen der Energien beim Magnetismus.

Um mit den Gl. (\*) für das effektive Magnetfeld  $H_{eff}$  etwas anfangen zu können, setzt man den Mittelwert der Magnetisierung  $\bar{S}_i$  ein

$$\bar{H}_{eff} = H + J(\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3 + \bar{S}_4)/g\mu_B = H + Jz\bar{S}/g\mu_B . \quad (**)$$

Dabei ist berücksichtigt worden, daß die Mittelwerte für alle Spins gleich sind, so daß mit der Anzahl der Nachbarn in der Formel für die gemittelte effektive Feldstärke  $\bar{H}_{eff}$  multipliziert werden muß. Für das Quadratgitter ist die Anzahl der nächsten Nachbarn  $z = 4$ .

Der Mittelwert der Magnetisierung<sup>#</sup> läßt sich leicht ausrechnen, wenn man das Magnetfeld kennt

$$\bar{S} = S \tanh\left(\frac{g\mu_B S H}{k_B T}\right) . \quad (+)$$

Ersetzt man nun das Magnetfeld  $H$  durch das effektive Feld  $\bar{H}_{eff}$  dann bekommt eine Gleichung für die Magnetisierung  $\bar{S}$

$$\bar{S} = S \tanh\left(\frac{g\mu_B S H + Jz S \bar{S}}{k_B T}\right) , \quad (++)$$

die  $\bar{S}$  als Funktion der Temperatur  $T$  und des Magnetfeldes  $H$  bestimmt.

Diese Gleichung entspringt der Forderung nach einem konsistenten Wert für  $\bar{S}$ . Am einfachsten denkt man sich für ihre Lösung ein Iterationsverfahren. Man rät einen Wert  $\bar{S}^{(0)}$  für  $\bar{S}$ , den man in (++) einsetzt, um einen neuen Wert  $\bar{S}^{(1)}$  zu berechnen. Dann setzt man  $\bar{S}^{(1)}$  ein und bekommt  $\bar{S}^{(2)}$ , usw. usf. . .

---

<sup>#</sup> Die Energie für den Spin in Magnetfeldrichtung ist  $E_\uparrow = -g\mu_B S H$  und in Gegenrichtung  $E_\downarrow = +g\mu_B S H$ , so daß die Wahrscheinlichkeiten, daß der Spin in Richtung des Magnetfeldes zeigt  $p_\uparrow \propto \exp(-E_\uparrow/k_B T)$  und entsprechend in Gegenrichtung  $p_\downarrow \propto \exp(-E_\downarrow/k_B T)$  ist. Für den Mittelwert des Spins ist  $\bar{S} = S(p_\uparrow - p_\downarrow)$ , woraus sich

$$\bar{S} = S \frac{\exp(-E_\uparrow/k_B T) - \exp(-E_\downarrow/k_B T)}{\exp(-E_\uparrow/k_B T) + \exp(-E_\downarrow/k_B T)}$$

und damit die Formel (+) ergibt.

Man sieht sofort, daß für verschwindendes Magnetfeld  $\bar{S} = 0$  eine Lösung der Gleichung (++) sein wird. Man sieht auch, daß man für große Temperaturen  $k_B T \gg JzS$  und kleine Magnetfelder  $H$  mit  $\tanh(x) = x - x^3/3 + \dots$  die Gleichung (++) linearisieren kann, weil das Argument  $x$  klein ist

$$\bar{S} = S \left( \frac{g\mu_B S H + Jz S \bar{S}}{k_B T} \right) = S \frac{g\mu_B S H}{k_B T} + \bar{S} \frac{T_c}{T},$$

wobei die Austauschkopplung  $J$  in eine Temperatur umgerechnet worden ist, dh.  $Jz S^2 = k_B T_c$ . Löst man nach  $\bar{S}$  auf, dann erhält man die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes  $g\mu_B \bar{S}$

$$g\mu_B \bar{S} = \frac{(g\mu_B S)^2}{k_B(T - T_c)} H = \chi(T) H$$

und damit die magnetische Suszeptibilität  $\chi$ . Diese Suszeptibilität divergiert bei  $T = T_c$ . Für kleinere Temperaturen  $T \leq T_c$  kann man offensichtlich die Gleichung (++) nicht linearisieren.

Mit dem weiter oben vorgeschlagenen Iterationsverfahren sucht man z.B. für  $T_c/T = 1,5$  eine Lösung für diese Gleichung  $x = \tanh(1,5 \cdot x)$ , wobei  $x = \bar{S}/S$  ist. Beginnt man mit  $x_0 = 0.1$  dann erhält man:

$$0,1000 \rightarrow 0,1489 \rightarrow 0,2197 \rightarrow 0,3118 \rightarrow 0,4440 \rightarrow 0,5823 \rightarrow 0,7031 \rightarrow 0,7836 \rightarrow \\ 0,8260 \rightarrow 0,8452 \rightarrow 0,8532 \rightarrow 0,8564 \rightarrow 0,8577 \rightarrow 0,8582 \rightarrow 0,8584 \rightarrow \underline{0,8585} \dots$$

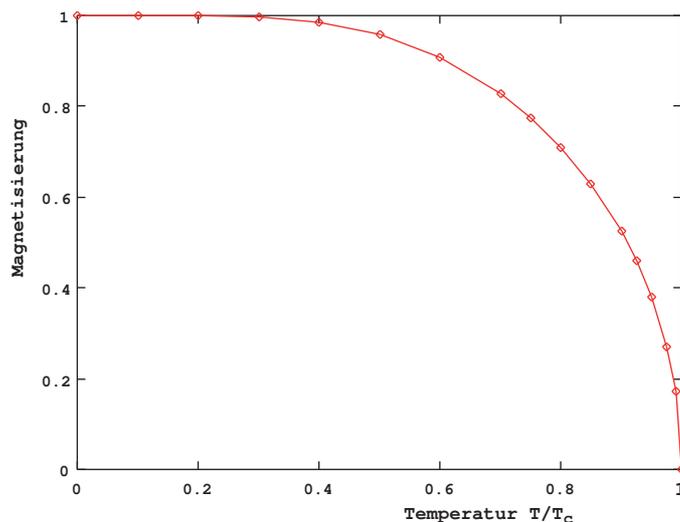
Man sieht also, daß man ein von Null verschiedenes  $\bar{S}$  bekommt, obwohl kein Magnetfeld wirkt. Insbesondere zeigt diese Iteration, daß für  $T = 2T_c/3$  ein stabiler Wert für  $\bar{S} = 0,8585 S$  erreicht wird. Nimmt man hingegen eine größere Temperatur als  $T_c$ , z.B.  $T = 1,5 T_c$ , dann strebt  $\bar{S}$  gegen Null:

$$0,1000 \rightarrow 0,0666 \rightarrow 0,0444 \rightarrow 0,0300 \rightarrow 0,0200 \rightarrow \dots \rightarrow \underline{0,0000}$$

Ohne Numerik kann man die Gleichung (++) in der Nähe von  $T_c$  untersuchen, indem man den kubischen Term von  $\tanh(x)$  mit einbezieht. Man erhält mit  $x = \bar{S}/S$

$$x = x \frac{T_c}{T} - \frac{x^3}{3} \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 \rightarrow \begin{cases} x = \pm(T/T_c) \sqrt{3(T_c - T)/T_c}, & \text{wenn } T < T_c \\ x = 0, & \text{für alle } T \end{cases}$$

Aus den numerischen Iterationen wird man vermuten, daß  $x = 0$  nur für  $T > T_c$  eine stabile Lösung sein kann. Bleibt also festzustellen, daß die Molekularfeldgleichung (++) Lösungen für die Magnetisierung  $g\mu_B \bar{S}$  bei Temperaturen unterhalb von  $T_c$  zuläßt, die von Null verschieden sind, obwohl kein externes Feld  $H$  vorhanden ist. Damit hat man ein einfaches Modell für den Ferromagnetismus.



$\bar{S}/S$  als Funktion von  $T/T_c$  für  $H = 0$  numerisch berechnet.

MAPLE: > for t from 0.1 by 0.1 to 0.9 do fsolve(tanh(x/t)/x - 1, x = 0.5) od;

### §3 Freie Energie in Molekularfeldnäherung

Die Näherung des Molekularfeldes im vorherigen Abschnittes mag zwar plausibel erscheinen, wie sie sich formal in die Thermodynamik einordnet, muß noch klargestellt werden. Ausgangspunkt ist die freie Energie  $\mathcal{F}$

$$\mathcal{F} = \mathcal{E} - T S \quad \text{mit} \quad \mathcal{E} = \sum_i p_i E_i \quad \text{und} \quad S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

Minimalisiert man die freie Energie unter der Nebenbedingung  $\sum_i p_i = 1$ , dann erhält man für die Wahrscheinlichkeiten  $p_i = \exp(-E_i/k_B T)/Z$ , wobei die Zustandssumme  $Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$  ist. Für die freie Energie erhält man damit  $\mathcal{F} = -k_B T \ln Z$ , wie wir in den vorherigen Abschnitten gesehen hatten.

Die Näherung besteht darin, vereinfachte Ausdrücke für die Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  zu finden. Die Annahme ist, daß es nur zwei Wahrscheinlichkeiten  $p_\uparrow$  und  $p_\downarrow$  zu bestimmen gibt, um eine brauchbare Näherung für die freie Energie zu bekommen. Die beiden Wahrscheinlichkeiten beziehen sich auf die parallele bzw. antiparallele Lage jedes Spins zum Magnetfeld, so daß

$$\begin{aligned} \bar{S} &= S(p_\uparrow - p_\downarrow) \\ S &= S(p_\uparrow + p_\downarrow) . \end{aligned}$$

Damit lassen sich die Wahrscheinlichkeiten durch den Mittelwert der Spinvariablen  $\bar{S}$  ausdrücken:

$$p_\uparrow = \frac{S + \bar{S}}{2S} \quad \text{und} \quad p_\downarrow = \frac{S - \bar{S}}{2S} .$$

Die freie Energie pro Spin, wobei  $N$  ihre Anzahl ist, läßt sich dann durch den etwas umständlichen Ausdruck angeben:

$$\frac{\mathcal{F}}{N} = -\frac{Jz\bar{S}^2}{2} - g\mu_B H \bar{S} + k_B T \left\{ \frac{S + \bar{S}}{2S} \ln \left( \frac{S + \bar{S}}{2S} \right) + \frac{S - \bar{S}}{2S} \ln \left( \frac{S - \bar{S}}{2S} \right) \right\} . \quad (*)$$

Der Mittelwert  $\bar{S}$  wird nun so bestimmt, daß  $\mathcal{F}$  minimalisiert wird, dh. die erste Ableitung von  $\mathcal{F}$  bezüglich  $\bar{S}$  muß verschwinden

$$\frac{1}{N} \frac{d\mathcal{F}}{d\bar{S}} = -Jz\bar{S} - g\mu_B H + \frac{k_B T}{2S} \ln \left( \frac{S + \bar{S}}{S - \bar{S}} \right) = 0 .$$

Löst man nach  $\bar{S}$  auf, dann erhält man die Molekularfeldgleichung des vorherigen Abschnittes mit  $H_{eff} = Jz\bar{S} + g\mu_B H$

$$\frac{S + \bar{S}}{S - \bar{S}} = e^{-2S H_{eff}/k_B T} \quad \rightarrow \quad \bar{S} = S \frac{1 - e^{-2S H_{eff}/k_B T}}{1 + e^{-2S H_{eff}/k_B T}} = S \tanh(S H_{eff}/k_B T) .$$

Anstatt diese Gleichung zu lösen, ist es günstiger den Kurvenverlauf von  $\mathcal{F}/N$  nach Gl.(\*) zu diskutieren, insbesondere in der Nähe der Übergangstemperatur  $T_c = JzS^2/k_B$ , wo der Mittelwert von  $\bar{S}$  klein sein sollte (vergl. die Formeln und die Figur am Ende des letzten Abschnittes). Zu diesem Zweck braucht man die Potenzreihenentwicklung von  $\mathcal{F}/N$  nach  $x = \bar{S}/S$ . Der Entropieterm läßt sich folgendermaßen entwickeln

$$\frac{1+x}{2} \ln \frac{1+x}{2} + \frac{1-x}{2} \ln \frac{1-x}{2} = -\ln 2 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{12} + \frac{x^6}{30} + \dots ,$$

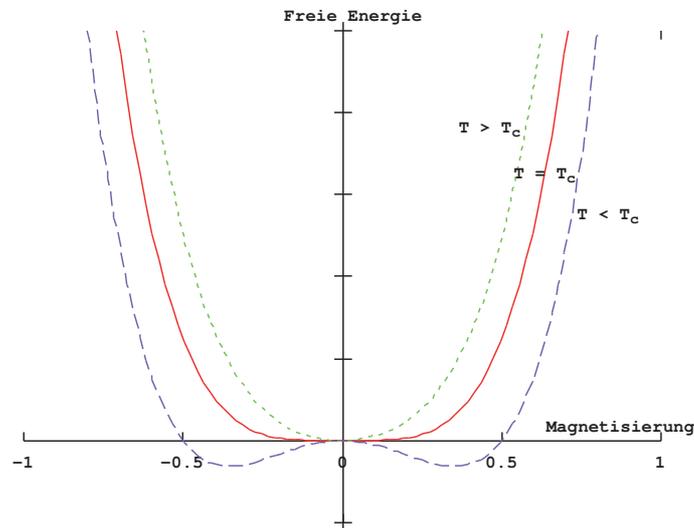
was sofort einzusehen ist, wenn man berücksichtigt, daß man für  $x = 0$  den Wert  $\ln(1/2)$  hat und die Ableitung einfach zu finden ist:

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{1+x}{2} \ln \frac{1+x}{2} + \frac{1-x}{2} \ln \frac{1-x}{2} \right) = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} = x + \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} + \dots$$

Damit ist Potenzreihenentwicklung von (\*)

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B N} \approx \frac{T - T_c}{2} \left(\frac{\bar{S}}{S}\right)^2 + \frac{T}{12} \left(\frac{\bar{S}}{S}\right)^4, \quad (**)$$

die viel besser überschaubar als der ursprüngliche Ausdruck ist. In der Skizze findet man die freie Energie  $\mathcal{F}/k_B N$  als Funktion von  $\bar{S}$  für drei Temperaturen  $T > T_c$ ,  $T = T_c$  und  $T < T_c$ .



$\mathcal{F}/k_B N$  für drei verschiedene Temperaturen  $T > T_c$ ,  $T = T_c$  und  $T < T_c$  und  $H = 0$

Wie vorher muß man das Minimum der freien Energie (\*\*) bestimmen

$$0 = (T - T_c) \frac{\bar{S}}{S} + \frac{T}{3} \left(\frac{\bar{S}}{S}\right)^3 \rightarrow \begin{cases} \bar{S}/S = \pm \sqrt{3(T_c - T)/T}, & \text{wenn } T < T_c \\ \bar{S}/S = 0, & \text{wenn } T > T_c \end{cases}$$

und erhält Formeln wie am Ende des letzten Abschnittes. Da man das Minimum der freien Energie finden muß, ist die Auswahl der Lösungen eindeutig (siehe Skizze!). Außerdem kann man jetzt ohne weitere Schwierigkeiten die freie Energie ausrechnen, wenn man die eben berechneten Werte für  $\bar{S}/S$  einsetzt:

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B N} = \frac{\sqrt{3}(T - T_c)^2}{T} \begin{cases} 1 & \text{wenn } T < T_c \\ 0 & \text{wenn } T > T_c \end{cases}$$

Damit kann man die spezifische Wärme als zweite Ableitung nach der Temperatur berechnen. Wenn man die Formel  $\mathcal{C} = -T \partial^2 \mathcal{F} / \partial T^2$  verwendet, kann man die Temperatur  $T$  im Nenner der obigen Formel konstant und gleich  $T_c$  setzen. Man erhält einen Sprung in der spezifischen Wärme

$$\frac{\mathcal{C}}{N} = 2\sqrt{3}k_B \begin{cases} 1 & \text{wenn } T < T_c \\ 0 & \text{wenn } T > T_c \end{cases}$$

Experimentell sieht man bei Magneten immer eine leichte Singularität in der spezifischen Wärme. Da für  $T > T_c$  das magnetische System schon anfängt sich zu ordnen, ist die spezifische Wärme nicht wirklich Null für  $T > T_c$ . Diese Vorordnung zum Ferromagneten hatte man schon im vorherigen Abschnitt bemerkt, die magnetische Suszeptibilität wurde  $\infty$  wenn man sich der kritischen Temperatur  $T_c$  nähert. Die Molekularfeldapproximation ist also nur eine recht grobe Näherung ...

#### §4. Berechnung von Korrelationsfunktionen in der Molekularfeldnäherung

Die Beschreibung der Molekularfeldnäherung ist bis jetzt nicht vollständig, nur der Ordnungsparameter, dh. in unserem Beispiel, die Magnetisierung ist studiert worden. Es gibt jedoch noch andere Größen, die meßbar sind, z.B. Korrelationsfunktionen. Mit Neutronenstreuung kann man die Streuamplitude  $F$  oder den Strukturfaktor bestimmen:

$$\vec{F}(k) = \sum_i e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \vec{S}_i$$

die proportional zur Fouriertransformierten der Spinstruktur ist. Dabei ist  $\vec{r}_i$  die Position des Spins  $\vec{S}_i$ . Die Neutronenstreuung bestimmt eigentlich nur Wirkungsquerschnitte und damit  $|\vec{F}(k)|^2$ . Diese Meßgröße ist die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion

$$|\vec{S}(k)|^2 = \sum_i \sum_j e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \vec{S}_i \vec{S}_j .$$

Die Messung mittelt über längere Zeiten, so daß man den thermischen Mittelwert

$$\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle_{therm} = g(i, j)$$

sieht, bzw. dessen Fouriertransformierte. Den Mittelwert  $g$  nennt man Korrelationsfunktion. Da er sich auf zwei Spins bezieht, spricht man von Paarkorrelationsfunktion.

Wie berechnet man solch eine Funktion? Um Schwierigkeiten technischer Art aus dem Wege zu gehen betrachten man wie zuvor nur das Isingmodell, so daß nur eine Vektorkomponente berücksichtigt werden muß, die man dann als Skalar notiert. Es handelt sich um Magneten mit starkem uniaxialen Verhalten. Außerdem soll kein äußeres Magnetfeld vorhanden sein, so daß im paramagnetischen Bereich, dh. für Temperaturen die größer als die kritische sind, die Magnetisierung Null ist. Sonst bekäme man immer einen Beitrag für die Korrelationsfunktion, auch wenn die Spins  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$  sehr weit auseinander sind

$$\lim_{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty} g(i, j) = \langle \vec{S}_i \rangle \langle \vec{S}_j \rangle$$

mit  $\langle \vec{S}_i \rangle = \langle \vec{S}_j \rangle = \vec{M}/N$ , also gleich der Magnetisierung pro Spin.

Ehe die Rechnung ausgeführt wird, kurz eine Veranschaulichung der Korrelation im “Molekularfeld”-Bild: Der Spin  $\vec{S}_i$  lokalisiert am Ursprung sei ausgerichtet. Dann “fühlen” die Nachbar spins ein effektives Magnetfeld auf Grund der Austauschwechselwirkung, so daß sie ebenfalls ausgerichtet werden. Allerdings ist die Ausrichtung nicht vollständig, weil die thermische Bewegung dies verhindert. Diese partielle Ausrichtung bewirkt eine Ausrichtung der Nachbarn der Nachbar und so weiter. Es ist klar, daß dieser Effekt mit größerer Entfernung vom ausgerichteten Spin am Ursprung immer kleiner wird. Im folgenden geht es darum, diese Reichweite der Ausrichtung und damit der Korrelation zu bestimmen.

Jetzt zur mathematischen Formulierung. Sie ist am einfachsten für eine Spinkette. Allerdings muß man dabei beachten, daß die Molekularfeldnäherung für eindimensionale Thermodynamik eigentlich nicht gültig ist, wie man gleich sehen wird. Die Ausrichtung des Isingspins für  $n = 0$  erreicht man am einfachsten, indem man ein fiktives Magnetfeld  $H_0$  einführt, das nur auf diesen Spin wirken soll. Dann hat man folgende Molekularfeldgleichungen

$$M_n = \operatorname{tanh}\left\{ (J(M_{n-1} + M_{n+1}) + \mu H \delta_{n,0}) / k_B T \right\}$$

wobei das Kroneckersymbol  $\delta_{n,0}$  das Magnetfeld  $H$  nur für  $n = 0$  von Null verschieden läßt. Ersetzt man die Austauschwechselwirkung durch die kritische Temperatur  $T_0 = 2J/k_B$  und führt das effektive Magnetfeld  $h = \mu H/k_B$  ein, dann erhält man in der linearisierten Form

$$2T M_n = T_0(M_{n-1} + M_{n+1}) + 2h \delta_{n,0} . \quad (*)$$

Die Gültigkeit dieses lineare Gleichungssystem ist also auf den paramagnetische Bereich und auf ein kleines Magnetfelder  $h$  eingeschränkt. Durch einen Ansatz  $M_n = a e^{-b|n|}$  kann man für  $n \neq 0$  die Gleichungen lösen und  $b$  bestimmen

$$T = T_0 \cosh(b) , \quad a (T - T_0 e^{-b}) = h ,$$

während der Koeffizient  $a$  in der zweiten Beziehung durch die Gleichung für  $n = 0$  festgelegt ist. Für kleine Abweichung von der kritischen Temperatur ist mit  $\cosh b \approx 1 + b^2/2 + \dots$

$$b \approx \sqrt{\frac{T - T_0}{T_0/2}} \quad \& \quad a \approx h \sqrt{\frac{1/(2T_0)}{T - T_0}} \quad \text{für} \quad \frac{T - T_0}{T_0} \ll 1 .$$

Man sieht also, daß die Reichweite, die proportional zum Inversen von  $b$  ist, mit der Annäherung an die kritische Temperatur zunimmt. Außerdem verhält sich der Koeffizient  $a$  etwas merkwürdig. Für die magnetische Suszeptibilität muß man jedoch die Magnetisierung aufsummieren, so daß man schließlich  $M_{gesamt} \propto h/(T - T_0)$  zurückerhält, wie man es von einer magnetischen Suszeptibilität erwarten würde. Geht man von der Nummerierung der Gitterplatzn zu wirklichen Entfernungen  $x = n \xi_0$  über, wobei  $\xi_0$  der Abstand zwischen den Spins ist, dann läßt sich die Magnetisierung als

$$M(x) \propto e^{-x/\xi} \quad \text{mit} \quad \xi = \xi_0 \left( \frac{T - T_0}{T_0/2} \right)^{-1/2}$$

schreiben. Dabei ist  $\nu = 1/2$  der kritische Exponent der Korellationslänge, dh. der Molekularfeldwert des Exponenten. Wichtiger als der genaue Wert dieses Exponenten ist die Tatsache der Divergenz der Korrelationslänge zur kritische Temperatur hin.

Wie löst man nun das technische Problem, die Molekularfeldgleichung für ein zwei oder dreidimensionales Gitter? Ausgangspunkt ist die letzte Gleichung. Man nimmt an, daß  $\xi$  größer als die

Gitter konstante ist und daß man die Funktion  $M(x)$  als Funktion einer kontinuierlichen Variablen auffassen kann

$$M(x \pm \xi_0) = M(x) \pm \xi_0 \frac{dM}{dx} + \xi_0^2 \frac{1}{2} \frac{d^2 M}{dx^2} + \dots ,$$

so daß die Differenzgleichung (\*) zu einer Differentialgleichung wird:

$$-2h \delta_{n,0} = T_0(M_{n-1} + M_{n+1}) - 2T M_n \quad (*)$$

$$\implies -2h \delta(x) = T_0 \xi_0^2 \frac{d^2 M}{dx^2} - 2(T - T_0) M(x) . \quad (**)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist ebenfalls eine Exponentialfunktion

$$M(x) = \frac{h e^{-|x|/\xi}/(2\xi)}{T - T_0} \quad \text{mit} \quad \xi = \xi_0 \left( \frac{T - T_0}{T_0/2} \right)^{-1/2} ,$$

wie man durch Einsetzen unmittelbar sieht. Dabei ist die temperaturabhängige Korrelationslänge  $\xi$  schon weiter oben gefunden worden als Näherung für kleine Abweichungen von der kritischen Temperatur. Mit anderen Worten, die Kontinuumsapproximation ist in der Nähe des kritischen Punktes verlässlich.

Der Übergang zur Kontinuumsnäherung, wie gerade notiert ((\* zu (\*\*)), ist für zwei- oder dreidimensionale Gitter völlig analog:

$$-6h \delta_{l0} \delta_{m0} \delta_{n0} = T_0(M_{l-1,m,n} + M_{l+1,m,n} + M_{l,m-1,n} + M_{l,m+1,n} + M_{l,m,n-1} + M_{l,m,n+1}) - 2T M_{l,m,n} \quad (\circ)$$

$$\implies -6h \delta(\vec{r}) = T_0 \xi_0^2 \left( \frac{d^2 M}{dx^2} + \frac{d^2 M}{dy^2} + \frac{d^2 M}{dz^2} \right) - 6(T - T_0) M(\vec{r}) . \quad (\circ\circ)$$

Die partielle Differentialgleichung ( $\circ\circ$ ) ist von der Form der Poissongleichung für ein elektrostatische Potential  $V$  mit einer Punktladung  $q$  im Ursprung. Diese Gleichung

$$-4\pi q \delta(\vec{r}) = \Delta V(\vec{r})$$

stimmt also mit ( $\circ\circ$ )

$$-\frac{h}{T - T_0} \delta(\vec{r}) = \frac{6T_0 \xi_0^2}{(T - T_0)} \left( \frac{d^2 M}{dx^2} + \frac{d^2 M}{dy^2} + \frac{d^2 M}{dz^2} \right) - M(\vec{r}) . \quad (\circ\circ)$$

überein, wobei die Korrelationslänge  $\xi = \xi_0 \sqrt{6T_0/(T - T_0)}$  bis auf einen numerischen Faktor dieselbe Form hat wie für die Spinkette. Der Unterschied zur Potentialgleichung der Elektrostatik besteht aber nicht im Faktor  $\xi^2$  vor dem Laplaceoperator  $\Delta$  sondern in der Existenz des zweiten Termes auf der rechten Seite von ( $\circ\circ$ ).

Es ist leicht einzusehen, was dieser zweite Term bedeutet. Benutzt man die die Analogie zur Elektrostatik, dann bedeutet  $\Delta V = -\text{div} \vec{E}$  mit  $\vec{E} = \text{grad} V$ . Die Bedingung  $\Delta V = 0$ , die überall

außer im Koordinatenursprung gültig ist, bedeutet also, daß der elektrische Fluß nicht versickern kann. Mit  $-\Delta M = \operatorname{div}(-\operatorname{grad}M) = -M/\xi^2$  sieht man, daß der entsprechende Fluß  $-\operatorname{grad}M$  nicht erhalten ist, weil die "Divergenz" von  $-\operatorname{grad}M$  nicht Null ist. Die Vorzeichen sind so, daß der Fluß versickert, so daß man anstelle des Coulombpotentials  $M(\vec{r}) \propto 1/r$  die folgende Lösung für  $(\circ\circ)$  erhält:

$$M(\vec{r}) = \frac{h/\xi^2}{T - T_0} \frac{e^{-r/\xi}}{4\pi r}$$

die einem "abgeschirmten" Coulombpotential entspricht. Diese Gleichung kann man leicht überprüfen, indem man  $\Delta M(r) = (r M(r))''/r$  benutzt, eine Beziehung, die gültig ist, falls die Funktion  $M(r)$  nur von  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  abhängt. Dies ist der Fall, weil alle drei Richtungen im Raum gleichberechtigt sind. Diese Probleme von abgeschirmten Coulombladungen treten z.B. in Elektrolyten auf, wo die Ionenladungen durch die Umgebung frei beweglicher anderer Ionen abgeschirmt werden. Hier ist die Interpretation eigentlich einfacher, die "Abschirmung" ist der schwindenden Einfluß des Molekularfeldes auf Grund der thermischen Unordnung. Nur am kritischen Punkt wird es wirklich langreichweitig.

Wie sieht die mathematische Formulierung für Temperaturen die kleiner als die kritische Temperatur aus? Diese Problem stellt sich, wenn man die spontane Ordnung, die sich bei solchen Temperaturen einstellt, lokal stört. Es ist zweckmäßiger diese Fragestellung zurückzustellen, um von einer besseren mathematischen Formulierung auszugehen. Es handelt sich um die GINZBURG-LANDAU-Ansatz für die Freie Energie. Wie aus der klassischen Mechanik bekannt, ist es oft zweckmäßiger von der HAMILTON- oder LAGRANGEFUNKTION auszugehen, um die Bewegungsgleichungen zu erzeugen, als sich die detaillierte Balance der Kräfte zu überlegen ...

## §5 GINZBURG–LANDAU Energie für Phasenübergänge zweiter und erster Ordnung

Im folgenden geht es darum, die verschiedenen Ergebnissen aus den vorangegangenen Abschnitten zusammenzufassen. Im Abschnitt §3 ist ein Ausdruck für die Freie Energie hergeleitet worden

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B N} \approx \frac{T - T_0}{2} M^2 + \frac{T}{12} M^4 - \mu H M ,$$

wobei  $M$  die Magnetsisierung pro Spin bedeutet, so daß, Homogenität vorausgesetzt, dies die gesamte Freie Energie ist, wenn man mit der Anzahl der Spins  $N$  multipliziert. Eine weitere Voraussetzung ist, daß  $|T - T_0|/T \ll 1$  sein sollte, damit die Entwicklung jenseits von  $M^4$  vernachlässigt werden kann.

Im vorigen Abschnitt ist die Ortsabhängigkeit der Magnetsisierung betrachtet worden. Wenn man einen Term zur Freien Energie hinzufügt,

$$\xi^3 f/k_B = 3T_0 \xi_0^2 (\nabla M)^2 + \frac{T - T_0}{2} M^2 + \frac{T}{12} M^4 - \mu H M , \quad (*)$$

wobei es günstiger ist, von einer Energiedichte  $f$  statt einer Energie pro Spin  $\mathcal{F}/N$  auszugehen ( $\xi^3$  ist das "Volumen" eines Spins), dann lassen sich die Ergebnisse des letzten Abschnittes wiedergewinnen. Die Gesamtenergie ist dann ein Integral über das Volumen des Magneten

$$\mathcal{F} = \int_V d^3 r f \quad \Longrightarrow \quad \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta M(\vec{r})} = -6T_0 \xi_0^2 \Delta M + (T - T_0) M + \frac{T}{3} M^3 - \mu H = 0 \quad (**)$$

und das Minimum der Freien Energie erhält man durch die Ableitung, eine Funktionalableitung, wie sie in allen Problemen der Variationsrechnung auftritt. Vernachlässigt man den kubischen Term und beschränkt sich auf  $T - T_0 > 0$ , dann erhält man die Gl.(oo) in §4

$$-\mu H/(T - T_0) = \xi^2 \Delta M - M \quad \text{mit} \quad \xi^2 = 6T_0 \xi_0^2/|T - T_0|$$

zurück. Man sieht, daß der Faktor  $3T_0 \xi_0^2$  als Vorfaktor des Gradiententerms in (\*) gerade so gewählt worden ist, damit die Korrelationslänge  $\xi$  richtig reproduziert wird.

Für  $T - T_0 < 0$  kann man den kubischen Term nicht weglassen, aber man braucht kein externes Magnetfeld  $H$ , um eine Lösung  $M \neq 0$  zu finden. Zunächst die Gleichung, die nur eine Umschreibung von (\*\*) ist,

$$-\xi^2 \Delta M - M + \frac{T}{3(T - T_0)} M^3 = 0 , \quad (***)$$

wobei für die Korrelationslänge der Absolutbetrag der Temperaturdifferenz benutzt werden muß, wie weiter oben notiert. Offensichtlich ist  $M = \pm \sqrt{3(T - T_0)/T}$  eine Lösung, wie in §3 diskutiert. Von nur einer Variablen abhängige Lösungen kann man leicht finden. So ist z.B.  $\tanh(x)'' = \tanh^3(x) - \tanh(x)$ , so daß

$$M(x) = \sqrt{3(T - T_0)/T} \tanh(x/\xi)$$

eine Lösung ist. Die Magnetisierung ändert sich vom negativen Gleichgewichtswert zum positiven an der Stelle  $x = 0$ . Die Breite auf der sich die Änderung der Magnetisierung abspielt ist von der Größenordnung der Korrelationslänge  $\xi$ . Die Lösung beschreibt also eine “Wand” analog zur Blochschen Wand in einem Ferromagneten.

Die Form (\*) der freien Energiedichte ist die generelle Form in der Nähe des Phasenübergangs zweiter Ordnung, allerdings mit anderen Koeffizienten, wobei der Koeffizient von  $M^2$  immer bei der kritischen Temperatur das Vorzeichen wechselt. Diese Ginzburg–Landau Form der Energiedichte ist von grundlegender Bedeutung für die Analyse der kritischen Phänomene.

Besonders erfolgreich war diese Näherung für die Analyse der Supraleiter zweiter Art. Statt  $M$  verwendet man eine Wellenfunktion  $\psi$ , so daß (\*\*\*) die Form einer nichtlinearen Schrödinger Gleichung annimmt. Da im Supraleiter die Cooperpaare das Kondensat bilden, die die Ladung  $2e$  tragen, erhält man

$$\left( \frac{\xi_0}{i} \nabla - \frac{2e}{c} \vec{A} \right)^2 \psi(\vec{r}) - a(T_c - T) \psi(\vec{r}) + b|\psi|^2 \psi(\vec{r}) = 0 .$$

Dabei ist  $\vec{A}$  das Vektorpotential, für das eigentlich auch noch eine Gleichung notiert werden müßte. Die Supraleitung soll hier jedoch nicht weiter diskutiert werden. Sie ist hier nur als Beispiel angeführt worden, um die Flexibilität des Ginzburg–Landau Ansatzes zu zeigen. Weiter ist es von Interesse zu sehen, daß die Schrödinger Gleichung als phänomenologische in der Thermodynamik auftaucht.

Ein wesentlicher Punkt ist, daß man über die Koeffizienten des Ginzburg–Landau Ansatzes frei verfügen kann, um sie den experimentellen Ergebnissen anzupassen. Damit wird man das Problem los, Modelle zu konstruieren, in die viele Parameter eingehen würden, die man aber niemals aus den experimentellen Resultaten bestimmen könnte. So ist die Berechnung der Übergangstemperatur  $T_0$  oder  $T_c$  für einen Supraleiter ein Problem, daß eigentlich nicht lösbar ist, weil die Elektron–Phonon Kopplung und die Abstoßung der Elektronen nicht so genau bekannt sind, um die Übergangstemperatur zu berechnen ...

Einer der wichtigsten Punkte in der Ginzburg–Landau Entwicklung ist die Symmetrie und die Frage, ob eine Phasenübergang erster oder zweiter Art ist. Im Falle des Isingmodells ist der Ordnungsparameter (die Magnetisierung) eine skalare Größe und damit tritt als Symmetrieelement nur  $M \rightarrow -M$  auf, falls kein Magnetfeld vorhanden ist. Bestände diese “Spiegelungssymmetrie” nicht, dann müßte ein kubischer Term in der Ginzburg–Landau Entwicklung erscheinen:

$$\frac{\mathcal{F}_{mod}}{k_B N} \approx a \frac{T - T_0}{2} M^2 + \frac{b}{3} M^3 + \frac{c}{4} M^4 ,$$

wobei die Gradiententerme zur Vereinfachung weggelassen worden sind. Aus  $d\mathcal{F}_{mod}/dM = 0$  bestimmt man den Ordnungsparameter zu

$$(a(T - T_0) + bM + cM^2)M = 0 \implies M_0 = 0 , M_{\pm} = [ -b \pm \sqrt{b^2 - 4ac(T - T_0)} ] / 2c .$$

Allerdings kann man den Formeln nicht unmittelbar entnehmen, bei welcher Temperatur der Übergang in geordnete Phase, gegeben durch  $M_-$ , sein wird. Für hohe Temperaturen ist  $M_0 = 0$  mit  $\mathcal{F}_{mod} = 0$  die Lösung. Erfüllt man also gleichzeitig die Gleichung  $\mathcal{F}_{mod} = 0$  und  $d\mathcal{F}_{mod}/dM = 0$ , dann kann man den Ordnungsparameter und die Übergangstemperatur bestimmen. Es ist

$$\left. \begin{array}{l} a(T - T_0)/2 + bM/3 + cM^2/4 = 0 \\ a(T - T_0) + bM + cM^2 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} a(T - T_0) + bM/3 = 0 \\ bM/3 + cM^2 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \tilde{M} = -\frac{2}{3}b/c \\ \tilde{T} = T_0 + \frac{2}{9}b^2/ac \end{array}$$

so daß die Übergangstemperatur  $\tilde{T}$  größer als  $T_0$ , der fiktiven Ordnungstemperatur für den Übergang zweiter Ordnung ohne den kubischen Term. Das wichtigste ist jedoch, daß der Ordnungsparameter beim Übergang schon mit einem endlichen Wert  $\tilde{M}$  anfängt. Der Übergang ist also diskontinuierlich, dh. von erster Ordnung. Eine latente Wärme würde sich in einem Knick der freien Energie bemerkbar machen. Die Rechnung hierfür soll aber an dieser Stelle unterschlagen werden. Nicht jeder Phasenübergang erster Ordnung läßt sich durch eine Ginzburg–Landau Entwicklung. Die Phasen müssen schon miteinander verknüpft sein und der Sprung im Ordnungsparameter darf nicht zu groß sein. Nicht für alle Phasenübergänge erster Art gelten diese Voraussetzungen.

Kehren wir zu den Phasenübergängen zweiter Ordnung zurück! In der naiven Form, wie wir bis jetzt den Ginzburg–Landau Ansatz benutzt haben, ist er nichts weiter als die Molekularfeldnäherung. Damit erhält man kritische Exponenten, die nicht mit den experimentellen Ergebnissen und auch nicht mit den exakten Resultaten z.B. mit Onsagers Lösung des zweidimensionalen Isingmodells übereinstimmen. So ist der kritische Exponent für die spontane Magnetisierung  $M \propto (\Delta T)^\beta$  für einen dreidimensionalen Magneten  $\beta = 0,32 \dots 0,37$  während man für das zweidimensionale Isingmodell  $\beta = 1/8$  hat. Wie wir gesehen haben ist der Molekularfeldwert  $\beta = 1/2$ , also nicht richtig!

Daß die Molekularfeldanalyse im Detail zu fehlerhaften Resultaten führt, ist nicht schwierig einzusehen. Wir kommen darauf in den folgenden Abschnitten zurück. Die korrekte Berechnung der kritischen Indices ist aber ein kompliziertes technisches Problem, so daß es hier nicht behandelt werden kann.