

§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 ν_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 λ_{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 Ω 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 Ω 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.