

Thermodynamik und Quantenstatistik für Studierende des Lehramts

Peter Schmüser
Department Physik der Universität Hamburg

Vorläufige und unvollständige Version, noch keine endgültige Fehlerkorrektur
Stand Januar 2013

Das vorliegende Manuskript ist eine erweiterte Fassung der Vorlesungen an der Universität Hamburg, die ich wiederholt im Rahmen des Kurses Physik III für Studierende des 3. Semesters gehalten habe. Grundlage war das Lehrbuch *Quantenphysik und Statistische Physik* von M. Alonso und E. J. Finn [1]. Im ersten Kapitel wird die Wärmelehre und Thermodynamik aus dem Kurs Physik I teilweise wiederholt und vertieft, wobei allerdings wichtige Themenbereiche ausgelassen werden wie z.B. reale Gase und Phasenumwandlungen. Im zweiten und dritten Kapitel werden die klassische statistische Mechanik und die Quantenstatistik in mathematisch einfacher Form eingeführt und auf verschiedene wichtige Beispiele angewendet. Die Bedeutung der Quantenmechanik für die statistische Thermodynamik wird diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

1 Phänomenologische Thermodynamik	4
1.1 Kinetische Gastheorie	4
1.1.1 Wärme als Energieform	4
1.1.2 Innere Energie und Temperatur	5
1.1.3 Druck eines idealen Gases	5
1.1.4 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung	6
1.1.5 Barometrische Höhenformel	7
1.2 Arbeit und Wärme	7
1.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik	10
1.3.1 Der Erste Hauptsatz	10
1.3.2 Der Zweite Hauptsatz	11
1.3.3 Der Dritte Hauptsatz	16
1.4 Die Entropie in der phänomenologischen Thermodynamik	16
1.4.1 Reversible und irreversible Prozesse	16
1.4.2 Definition der Entropie	17
1.4.3 Entropieänderung bei der Expansion eines idealen Gases	18
1.5 Wärmekapazität, Gleichverteilungssatz	19
1.5.1 Definition der Wärmekapazität	19
1.5.2 Der Gleichverteilungssatz	20
1.5.3 Wärmekapazitäten nahe dem absoluten Nullpunkt	22
1.6 Die Freie Energie	22
1.7 Beispiele und didaktische Anmerkungen	23
2 Klassische Statistik	25
2.1 Die Boltzmann-Verteilung	25
2.1.1 Postulat der gleichen Wahrscheinlichkeiten	26
2.1.2 Statistisches Gleichgewicht	27
2.1.3 Multiplizität der Energieniveaus	29
2.1.4 Klassische Statistik für Gase	30
2.1.5 Statistisches und thermisches Gleichgewicht sind äquivalent	30
2.2 Die Entropie in der statistischen Mechanik	32
2.2.1 Die Entropie von N unterscheidbaren Teilchen	32
2.2.2 Die Entropie eines idealen Gases	33
2.2.3 Anwendungsbeispiele	33
2.3 Mikroskopische Deutung der Hauptsätze	37
2.3.1 1. Hauptsatz	37
2.3.2 2. Hauptsatz, Zusammenhang zwischen Entropie und Wärme	38

3	Quantenstatistik	40
3.1	Fermi-Dirac-Verteilung	40
3.2	Bose-Einstein-Verteilung	41
3.3	Anwendungen der Bose-Einstein-Statistik	42
3.3.1	Die Plancksche Strahlungsformel	42
3.3.2	Wärmekapazität von Festkörpern	45
3.4	Anwendung der Fermi-Dirac-Statistik: Elektronengas in Metallen	47
3.4.1	Wellenfunktionen und Zustandsdichte	47
3.4.2	Fermi-Energie	48
3.4.3	Wärmekapazität des Elektronengases	49
3.5	Abschließende Bemerkungen	51
3.5.1	Bose-Einstein-Statistik für verdünnte Gase	51
3.5.2	Die Rolle der Quantentheorie in der Thermodynamik	52
A	Zustandsfunktionen und Zustandsdichte	53
A.1	Zustandsfunktionen	53
A.2	Berechnung der Zustandsdichte für Gase	53
A.3	Zustandsdichte für Photonen und Phononen	55

Kapitel 1

Phänomenologische Thermodynamik

In der phänomenologischen Thermodynamik (Wärmelehre) wird die atomare Struktur der Materie weitgehend ignoriert. Wir folgen nicht der rein phänomenologischen Beschreibung, die mathematisch sehr formal werden kann, sondern benutzen die kinetische Gastheorie, um die Begriffe Wärme, innere Energie, Temperatur und Druck durch mikroskopische Größen darzustellen. Die Entropie wird in diesem Kapitel allerdings nur vorläufig in phänomenologischer Weise eingeführt. Ihre mikroskopische Darstellung wird in Kap. 2 gebracht.

Unser Modellsystem ist das *ideale Gas*. Ein Gas ist ein Ensemble von Atomen oder Molekülen, deren mittlerer Abstand groß im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist. (In Flüssigkeiten oder Festkörpern berühren sich die Teilchen). Ein Gas heißt ideal, wenn folgende zwei Bedingungen erfüllt sind:

- a) Das Eigenvolumen der Atome/Moleküle ist vernachlässigbar.
- b) Die Kräfte zwischen den Atomen/Molekülen sind vernachlässigbar.

Beispiele: Edelgase und Luft bei Normaldruck und Raumtemperatur verhalten sich in guter Näherung wie ideale Gase.

1.1 Kinetische Gastheorie

1.1.1 Wärme als Energieform

Wärme ist eine spezielle Form von Energie, sie ist die Energie, die in der ungeordneten Bewegung der Teilchen steckt. Wir betrachten zwei Beispiele, ein Gas und eine rotglühende Eisenkugel. Die Gasatome in einem Behälter bewegen sich mit hohen Geschwindigkeiten, aber die Richtungen der Geschwindigkeitsvektoren sind stochastisch verteilt. Die Summe der Geschwindigkeitsvektoren ist null, der Gasbehälter als Ganzes bleibt in Ruhe. In der glühenden Eisenkugel schwingen die Eisenatome um ihre jeweilige Ruhelage in verschiedenen räumlichen Richtungen, wobei jedes Atom unabhängig von den anderen schwingt. Die Kugel selbst bewegt sich nicht.

Die Unordnung der Bewegung ist ein entscheidendes Kriterium. In einem Satelliten gibt es eine kollektive Translationsbewegung der Atome, aber diese trägt nicht zur inneren Energie bei und hat nichts mit der Temperatur des Satelliten zu tun, die bei großen Flughöhen sehr niedrig werden kann. Die innere Energie muss im Schwerpunktsystem berechnet werden. Wir kommen auf die Unterscheidung zwischen einer kollektiven, geordneten Bewegungsenergie und der ungeordneten Wärmeenergie noch mehrfach zurück.

1.1.2 Innere Energie und Temperatur

Edelgase (Helium, Neon, Argon..) sind atomare Gase. Die Atome haben nur eine Translationsenergie; Moleküle können zusätzlich Rotations- oder Vibrationsenergien besitzen, darauf wird in Kap. 1.5 eingegangen. Die Summe der kinetischen Energien der N Atome nennt man die *innere Energie* des Gases:

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{m}{2} v_i^2. \quad (1.1)$$

Diese Größe ist im Schwerpunktsystem zu berechnen. Das bedeutet, dass die Summe der Impulsvektoren verschwindet

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i = \sum_{i=1}^N m \mathbf{v}_i = 0.$$

Wir berechnen das mittlere Geschwindigkeitquadrat

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2. \quad (1.2)$$

Die absolute Temperatur T wird mit Hilfe der mittleren kinetischen Energie der Atome definiert

$$\frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1.3)$$

Die Einheit der Temperatur ist Kelvin [K]. Die hier auftretende Konstante heißt *Boltzmann-Konstante*, ihr Wert ist

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}.$$

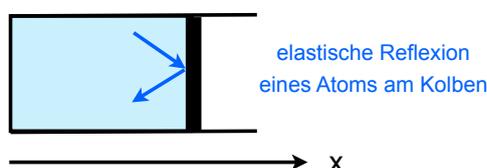
Traditionell wird die Boltzmann-Konstante k genannt. Wir bevorzugen k_B , um eine Verwechslung mit der Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$ zu vermeiden.

Aus Gleichung (1.3) wird sofort klar, dass negative absolute Temperaturen nicht möglich sind, da kinetische Energien stets ≥ 0 sein müssen. Wir werden in Kap. 1.3.3 sehen, dass der Wert $T = 0$ K ein Grenzwert ist, der dem "unendlich" der Mathematik ähnelt: dem absoluten Nullpunkt der Temperatur kann man sich nur asymptotisch annähern, ihn aber nie exakt erreichen. Der Zusammenhang mit der Celsius-Skala ist

$$\Theta [^\circ\text{C}] = T [\text{K}] - 273,15.$$

1.1.3 Druck eines idealen Gases

Das Gas sei in einen Zylinder mit der Querschnittsfläche A und dem Volumen V eingesperrt, in dem sich ein verschiebbarer Kolben befindet. Der Druck auf die Wände und den Kolben kommt durch die Stöße der Atome zustande, wobei die Annahme gemacht wird, dass die Atome elastisch reflektiert werden.



Bei der Reflexion eines Atoms am Kolben wird ein Impuls $\Delta p_x = 2mv_x$ übertragen. Um die auf den Kolben wirkende Kraft zu berechnen, gehen wir schrittweise vor.

a) Vereinfachende Annahme: alle N Atome haben die gleiche Geschwindigkeit v_x in x -Richtung. In der Zeit Δt treffen $\Delta N = n A v_x \Delta t$ Atome auf den Kolben, wobei $n = N/V$ die Teilchendichte ist. Der übertragene Impuls und die Kraft sind

$$\Delta p_x = \Delta N 2mv_x = 2n A m v_x^2 \Delta t, \quad F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = 2n A m v_x^2.$$

b) 1. Richtigstellung: nur $N/2$ Atome fliegen nach rechts, also wird $F_x = n A m v_x^2$.

c) 2. Richtigstellung: die Geschwindigkeitskomponenten v_x sind alle verschieden. Das berücksichtigen wir, indem wir v_x^2 durch den Mittelwert $\langle v_x^2 \rangle$ ersetzen.

d) 3. Richtigstellung: es gibt auch Geschwindigkeitskomponenten in y - und z -Richtung. Aufgrund der räumlichen Isotropie gilt

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \equiv \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad \text{und} \quad F_x = n A m \langle v^2 \rangle / 3.$$

Druck ist Kraft pro Flächeneinheit: $p = F_x/A$ (genauer Normalkomponente der Kraft). Damit ergibt sich für den Druck des idealen Gases

$$\boxed{p = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle = n k_B T.} \quad (1.4)$$

Die Einheit für den Druck heißt Pascal: $1 \text{ P} = 1 \text{ N/m}^2$.

(Leider verwendet man für Impuls und Druck den gleichen Buchstaben p , bitte aufpassen.)

Multiplizieren wir Gl. (1.4) mit dem Volumen, so erhalten wir die Zustandsgleichung des idealen Gases¹

$$\boxed{p \cdot V = N k_B T.} \quad (1.5)$$

In der Chemie ist es praktisch, das Mol als Basiseinheit für die Stoffmenge einzuführen. 1 Mol enthält $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Atome oder Moleküle. N_A ist die Avogadro-Konstante (in der älteren Literatur nennt man dies die Loschmidt-Zahl). Die universelle Gaskonstante ist definiert durch

$$R = N_A k_B = 8,31 \text{ J/(mol K)}. \quad (1.6)$$

Für ein Mol lautet die Zustandsgleichung des idealen Gases

$$p \cdot V = R T. \quad (1.7)$$

1.1.4 Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

Die Atome (Moleküle) eines Gases haben alle verschiedene Geschwindigkeiten. Sei N die Gesamtzahl der Atome. Die Anzahl der Atome mit Geschwindigkeiten im Intervall $[v, v + \Delta v]$ ist

$$\Delta N = N f(v) \Delta v.$$

Dabei ist $f(v)$ die *Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung*

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right). \quad (1.8)$$

¹Reale Gase gehorchen der *van der Waals-Gleichung*, die auch Phasentübergänge beschreiben kann.

Wir werden diese Formel in Kap. 2 beweisen. Die Funktion $f(v)$ ist in Abb. 1.1 aufgetragen. Diese Funktion ist auf eins normiert:

$$\int_0^\infty f(v)dv = 1.$$

Von besonderem Interesse ist das mittlere Geschwindigkeitquadrat

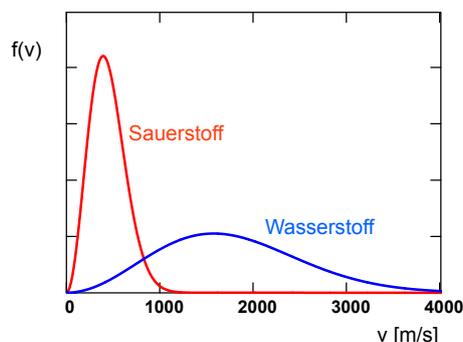


Abbildung 1.1: Die Geschwindigkeitsverteilung von Sauerstoff- und Wasserstoffmolekülen bei der Temperatur $T = 300$ K.

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f(v)dv = \frac{3k_B T}{m}. \quad (1.9)$$

Diese Beziehung haben wir in Gl. (1.3) benutzt, um die absolute Temperatur zu definieren.

1.1.5 Barometrische Höhenformel

Mit wachsender Höhe vermindert sich der Luftdruck. Um den Druck als Funktion der Höhe zu berechnen, betrachten wir eine Luftsäule mit konstantem Querschnitt und nehmen zur Vereinfachung an, dass die Temperatur überall den gleichen Wert hat. Die Druckabnahme zwischen h und $h + \Delta h$ ergibt sich aus dem Gewicht der Luftmenge in der Scheibe der Dicke Δh :

$$p(h + \Delta h) - p(h) = -n(h) m g \Delta h,$$

wobei $n(h)$ die Teilchendichte in der Höhe h ist. Aus Gl. (1.5) folgt $n(h) = p(h)/(k_B T)$. Daher kann man die obige Gleichung leicht integrieren mit dem Ergebnis

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{m g h}{k_B T}\right). \quad (1.10)$$

Dies ist die barometrische Höhenformel. Die Exponentialfunktionen in Gl. (1.8) und (1.10) sind Spezialfälle des Boltzmann-Faktors, siehe Gl. (2.14).

1.2 Arbeit und Wärme

Einem Gas kann man auf zwei verschiedene Weisen Energie zuführen: durch Arbeitsleistung und durch Wärmezufuhr. Um dies zu verdeutlichen, betrachten wir drei Fälle.

(a) System 1 sei ein ideales Gas in einem Zylinder mit beweglichem Kolben, System 2 sei eine gespannte Druckfeder, die eine Kraft F auf den Kolben ausübt. Wenn die Feder den Kolben um

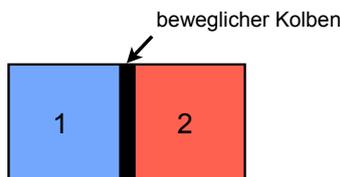
Δx nach links bewegt, leistet sie eine Arbeit $\Delta W = F \Delta x$ und erhöht dabei die innere Energie des Gases

$$\Delta U_1 = \Delta W = F \Delta x .$$



Die Erhöhung von U_1 kann man auch im mikroskopischen Bild verstehen: bei der elastischen Reflexion der Gasatome am bewegten Kolben vergrößert sich die kinetische Energie der Atome.

(b) Die gespannte Druckfeder wird durch ein komprimiertes Gas 2 ersetzt, dessen Druck höher als der von Gas 1 ist.

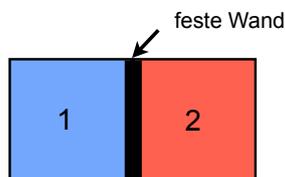


Bei der Linksbewegung des Kolbens leistet das Gas 2 eine Arbeit, die die innere Energie von Gas 1 erhöht. Gleichzeitig wird die innere Energie von Gas 2 erniedrigt, denn die Reflexion der Gasatome an dem sich weg bewegendem Kolben vermindert ihre kinetische Energie. Aus dem Energiesatz folgt

$$\Delta U_1 = \Delta W = F \Delta x = -\Delta U_2 .$$

(c) Thermischer Kontakt zwischen zwei Gasen.

In den Fällen (a) und (b) wird die Energieübertragung durch eine makroskopische Bewegung eines Kolbens bewirkt. Wie kann man die innere Energie von Gas 1 erhöhen, ohne dass eine makroskopische Bewegung auftritt? Antwort: durch Übertragung von Wärme. Die beiden Gase seien durch eine starre Wand getrennt, die eine Energieübertragung durch Arbeit verhindert.



Die Temperatur von Gas 2 sei höher als die von Gas 1. Die Wand wird durch Gas 2 erhitzt und gibt thermische Energie an Gas 1 weiter. Die Energiebilanz lautet:

$$\Delta U_1 = \Delta Q = -\Delta U_2 .$$

Der Wärmestrom ist definiert als die durch die Wand strömende Wärmemenge pro Zeiteinheit

$$\Phi_W = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \lambda \frac{A (T_2 - T_1)}{d} . \quad (1.11)$$

Dabei sind λ das Wärmeleitvermögen des Wandmaterials, A die Fläche und d die Dicke der Wand. Die Wärmeübertragung hört auf, wenn die Temperaturen des beiden Gase gleich werden. Man spricht dann vom *thermischen Gleichgewicht*. Die Wärmeübertragung durch eine feste Wand kann ebenfalls im mikroskopischen Bild interpretiert werden. Die schnellen Atome von Gas 2 treffen auf die Wand und erhöhen die kinetische Energie der Leitungselektronen oder die Schwingungsenergie der Wandatome, und diese wiederum geben Energie an die Atome des Gases 1 ab.

Metalle sind sehr gute Wärmeleiter. Die sog. ‐Leitungselektronen‐ sind die Träger des elektrischen Stroms und auch des Wärmestroms. Besonders gute elektrische Leiter wie Kupfer oder Aluminium sind auch besonders gute Wärmeleiter, und schlechtere elektrische Leiter wie Edelstahl haben auch eine geringere Wärmeleitfähigkeit.

Elektrische Isolatoren sind generell viel schlechtere Wärmeleiter als Metalle, z.B. beträgt $\lambda = 1 \text{ W}/(\text{mK})$ für Glas im Vergleich zu $\lambda = 380 \text{ W}/(\text{mK})$ für Kupfer. In Isolatoren wird die thermische Energie durch Gitterschwingungen transportiert.

Isotherme Expansion oder Kompression eines Gases

Ein Prozess wird isotherm genannt, wenn dabei die Temperatur konstant gehalten wird. In einem pV -Diagramm des idealen Gases ist eine Isotherme (Kurve konstanter Temperatur) eine Hyperbel. Für 1 Mol gilt gemäß Gl. (1.7)

$$p(V) = \frac{RT}{V}.$$

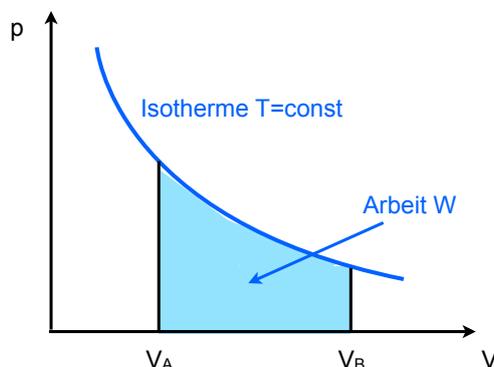
Ein ideales Gas befindet sich in einem Zylinder mit verschiebbarem Kolben, der die Fläche A hat. Das Gas übt auf den Kolben die Kraft $F = pA$ aus und leistet bei einer Expansion eine Arbeit. Wird der Kolben um Δx nach außen verschoben, so leistet das Gas die Arbeit

$$\Delta W_{\text{gas}} = pA \Delta x = p \Delta V.$$

Damit die Temperatur und damit auch die innere Energie konstant bleiben können, muss bei der Expansion eine Wärmemenge $\Delta Q = \Delta W_{\text{gas}}$ aufgenommen werden. Die Gesamtarbeit bei der isothermen Expansion eines Mols eines idealen Gases von V_A nach $V_B > V_A$ ist

$$W_{\text{gas}} = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right). \quad (1.12)$$

Die vom Gas geleistete Arbeit ist gleich der Fläche unter der Isotherme.



Wird das Gas isotherm komprimiert, so muss von außen Arbeit hineingesteckt werden, d.h. die vom Gas geleistete Arbeit ist negativ und hat dem Betrag nach den gleichen Wert (1.12).

1.3 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Wir besprechen die Hauptsätze am Beispiel idealer Gase.

1.3.1 Der Erste Hauptsatz

In der klassischen Mechanik gibt es den Erhaltungssatz der Energie. Konservative Kräfte sind dadurch charakterisiert, dass die Summe der kinetischen und potentiellen Energie eines Körpers konstant bleibt, sofern bei der Bewegung keine Reibung auftritt. Wenn Reibungskräfte vorhanden sind, nimmt die mechanische Energie ab. Der 1. Hauptsatz ist die Verallgemeinerung des Energiesatzes der Mechanik. Seine wesentliche Aussage ist, dass Wärme eine Energieform ist. Unter Einbeziehung der Wärmeenergie gilt der Energie-Erhaltungssatz auch bei Vorgängen mit Reibung.

Die innere Energie eines Gases können wir auf zwei Weisen erhöhen: durch Wärmezufuhr oder Hineinstecken von Arbeit, indem wir das Gas durch eine externe Kraft komprimieren. Dies wird in Abb. 1.2 gezeigt. Der 1. Hauptsatz lautet

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{\text{ext}}. \quad (1.13)$$

Dabei ist $\Delta W_{\text{ext}} = F_{\text{ext}}\Delta x$ die in das Gas von außen hineingesteckte Arbeit, also die Arbeit, die

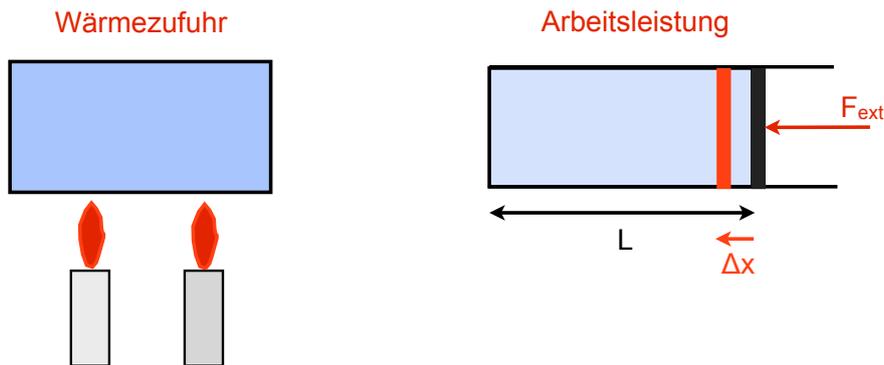


Abbildung 1.2: Illustration zum 1. Hauptsatz: die innere Energie U wird entweder durch Wärmezufuhr ΔQ oder durch Kompressionsarbeit $\Delta W_{\text{ext}} = F_{\text{ext}}\Delta x$ erhöht.

eine externe Kraft leistet, wenn sie den Kolben um Δx nach innen bewegt und dadurch das Gas komprimiert. Umgekehrt ist es bei einer Expansion des Gases; hierbei wird der Kolben durch den Gasdruck nach außen bewegt, und das Gas leistet eine Arbeit, die mit negativem Vorzeichen eingeht, weil sie die innere Energie verringert:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W_{\text{gas}}.$$

Mathematische Anmerkung: Bei infinitesimalen Änderungen muss man sehr sorgfältig in der Schreibweise sein. Der erste Hauptsatz lautet dann $dU = \delta Q + \delta W_{\text{ext}}$. Die innere Energie ist eine *Zustandsfunktion*, und ihre Änderung dU ist ein sog. *vollständiges Differential*. Im Unterschied dazu sind Wärme und Arbeit keine Zustandsfunktionen, siehe Anhang A.1. Um dies zu kennzeichnen, schreibt man für infinitesimale Wärmemengen bzw. Arbeitsleistungen δQ und δW . Auf diese Feinheiten wollen wir nicht näher eingehen.

Man kann den 1. Hauptsatz so verallgemeinern, dass sämtliche Energieformen einbezogen werden: chemische Energien, elektrische und magnetische Energien, Strahlung, Kernenergie. Dann gilt der allgemeine Energieerhaltungssatz, der ein Erfahrungssatz ist:

In einem abgeschlossenen System bleibt die Gesamtenergie konstant.

Unter einem abgeschlossenen System versteht man ein System, das vollständig von der Umwelt isoliert ist. Dies ist ein idealisierter Grenzfall, abgeschlossene Systeme im strengen Sinn gibt es nicht. Jedes denkbare reale System, so gut es auch thermisch, elektrisch oder magnetisch abgeschirmt sein mag, wird unweigerlich eine geringe Menge von thermischer Strahlung emittieren oder absorbieren, und es wird von den Teilchen der kosmischen Strahlung durchdrungen, die ihrerseits Energie deponieren können. Durch hinreichend gute Isolation von Umwelteinflüssen kann man aber erreichen, dass die Gesamtenergie in sehr guter Näherung konstant bleibt.

Nicht alle Energieformen sind gleichwertig

Nach dem 1. Hauptsatz könnte es so aussehen, als seien alle Energieformen gleichwertig. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Erfahrung zeigt uns: man kann mechanische oder elektrische Energie vollständig in Wärme umwandeln, das passiert in einer Bremse oder einer Kochplatte. Die Umkehrung ist ein trauriges Kapitel. Man kann Wärmeenergie nur zu einem Bruchteil in mechanische oder elektrische Energie umwandeln, und dieser Bruchteil ist enttäuschend niedrig. Es bleibt immer eine beträchtliche Restwärme (Abfallwärme) auf niedrigerem Temperaturniveau übrig. Welchen Prozentsatz kann man umwandeln? Dies wird durch den 2. Hauptsatz geregelt.

Mechanische oder elektrische Energien sind „geordnete“ Energien, diese kann man zu 100% in „ungeordnete“ Wärme-Energie überführen. Die Herstellung von Unordnung verläuft quasi von selbst. Die Umkehrung funktioniert nicht. Wie jeder weiß, geht Unordnung fast nie von selbst in Ordnung über, man muss eigentlich immer Arbeit dafür aufwenden. Das gilt in der Thermodynamik wie im täglichen Leben.

Mechanische oder elektrische Energien sind hochwertige Energieformen. Man kann diese nahezu verlustfrei ineinander überführen. Wärme ist eine geringwertige Energieform.

1.3.2 Der Zweite Hauptsatz

Eine der Formulierungen des 2. Hauptsatzes lautet:

Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu bauen, die nichts anderes tut, als Wärme vollständig in mechanische oder elektrische Energie umzuwandeln.

Das Wort „periodisch“ ist wichtig, es bedeutet, dass die Maschine einen ständig wiederkehrenden Prozess durchläuft. In jedem Zyklus ist der Endzustand identisch mit dem Anfangszustand. Bei einem nicht-zyklischen Teilprozess kann durchaus eine vollständige Konversion von Wärme in mechanische Arbeit stattfinden. Als Beispiel nehmen wir die isotherme Expansion eines Gases. Das Gas leistet eine Arbeit W_{gas} , und die dafür erforderliche Energie wird einem Wärmereservoir entnommen. Da konstante Temperatur auch konstante innere Energie bedeutet, folgt aus dem 1. Hauptsatz

$$W_{\text{gas}} = Q.$$

Nach der Expansion nimmt das Gas ein größeres Volumen ein. Um zum Anfangszustand zurückzukehren und auf diese Weise einen zyklischen Prozess zu realisieren, muss man das Gas wieder komprimieren. Dafür ist exakt die gleiche Arbeit aufzuwenden, die das Gas vorher geleistet hat (hier werden Reibungsverluste vernachlässigt). Während dieser isothermen Kompression wird

dem Wärmereservoir genau die Wärmemenge Q wieder zugeführt, die es im ersten Schritt abgegeben hat. Das Ergebnis wäre ein Kreisprozess, bei dem als Nettoeffekt gar nichts passiert, also ein nutzloser Prozess.

Eine idealisierte Wärmekraftmaschine

Nach dem 2. Hauptsatz ist es unmöglich, eine zyklische Maschine zu bauen, die einem Wärmereservoir der Temperatur T_1 eine Wärmemenge Q_1 entzieht und diese vollständig in mechanische Arbeit W umwandelt. Eine unvollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit ist aber durchaus möglich, und die verbleibende Restwärme $Q_2 = Q_1 - W$ muss einem Reservoir der Temperatur $T_2 < T_1$ zugeführt werden. Die entscheidende Frage ist, welcher Bruchteil der Primärwärme in Arbeit umgewandelt werden kann. Der 1. Hauptsatz kann hierzu keine Aussage machen, wohl aber der 2. Hauptsatz. Um diesen Prozentsatz zu ermitteln, betrachten wir eine idealisierte Wärmekraftmaschine, bestehend aus drei Komponenten (s. Abb. 1.3):

- 1) einem Wärmereservoir der Temperatur T_1 , dies kann ein Dampfkessel sein,
- 2) der eigentlichen Maschine M , die dem Reservoir eine Wärmemenge Q_1 entzieht und einen gewissen Bruchteil davon in mechanische Arbeit W umsetzt,
- 3) einem Kühlsystem der Temperatur $T_2 < T_1$, das die verbleibende Energie als Restwärme $Q_2 = Q_1 - W$ aufnimmt.

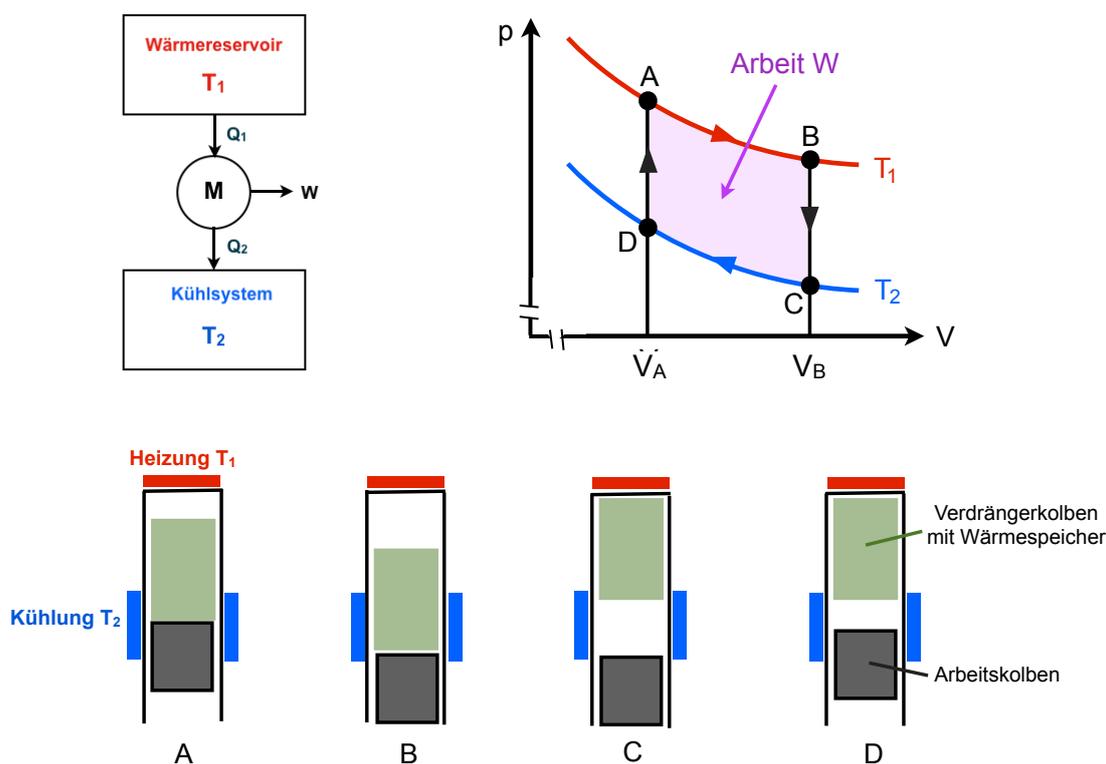


Abbildung 1.3: Oben links: Schema einer Wärmekraftmaschine M (Stirlingmotor). Oben rechts: Der Stirling-Zyklus im pV -Diagramm eines idealen Gases. Unten: Schema eines Stirling-Motors für Demonstrationsexperimente.

Als Wirkungsgrad der Maschine definieren wir den Quotienten aus der geleisteten Arbeit und der

hineingesteckten Primärenergie

$$\eta = \frac{W}{Q_1}. \quad (1.14)$$

Von S. Carnot wurde bewiesen, dass der maximal mögliche Wirkungsgrad durch folgenden Ausdruck gegeben ist

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{W_{\text{max}}}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.15)$$

Zum Beweis hat Carnot einen nach ihm benannten hypothetischen Kreisprozess erdacht mit einem idealen Gas als Medium, der den maximal möglichen Wirkungsgrad erreicht, den sog. *Carnot-Wirkungsgrad* (1.15). Der Carnot-Zyklus wird in vielen Physikbüchern beschrieben. Wir analysieren hier stattdessen den Stirling-Zyklus, der ebenfalls mit einem idealen Gas arbeitet und den Carnot-Wirkungsgrad erreicht, aber zwei wesentliche Vorteile hat: (a) er ist theoretisch einfacher zu verstehen, und (b) man kann Stirling-Maschinen bauen (Carnot-Maschinen sind ziemlich realitätsfern).

Der Stirling-Zyklus ist in Abb. 1.3 dargestellt. Er ist ein Kreisprozess im pV -Diagramm eines idealen Gases und besteht aus vier Schritten:

1. Schritt $A \rightarrow B$: isotherme Expansion des Gases von V_A nach V_B bei der Temperatur T_1 . Das Gas leistet die Arbeit $W_1 = RT_1 \ln(V_B/V_A)$ und nimmt dabei die Wärme $Q_1 = W_1$ auf. (Wir rechnen hier mit 1 Mol).
2. Schritt $B \rightarrow C$: das Gas wird bei konstantem Volumen $V = V_B$ von T_1 auf T_2 abgekühlt. Dabei gibt es eine Wärmemenge $\Delta Q = C_V(T_1 - T_2)$ ab, die in einem Wärmespeicher zwischengespeichert wird. (C_V ist die Wärmekapazität des Gases bei konstantem Volumen).
3. Schritt $C \rightarrow D$: isotherme Kompression des Gases von V_B nach V_A bei der Temperatur T_2 . Das Gas nimmt die Arbeit $W_2 = RT_2 \ln(V_B/V_A)$ auf und gibt gleichzeitig die Wärme $Q_2 = W_2$ an das Kühlsystem ab.
4. Schritt $D \rightarrow A$: das Gas wird bei konstantem Volumen $V = V_A$ von T_2 auf T_1 erwärmt. Die dafür benötigte Wärmemenge ΔQ wird dem Wärmespeicher entnommen.

Die vom Gas geleistete Netto-Arbeit beträgt $W = W_1 - W_2 = R(T_1 - T_2) \ln(V_B/V_A)$. Sie ist identisch mit der vom Kreisprozess eingeschlossenen Fläche im pV -Diagramm. Der Wirkungsgrad ist

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.16)$$

Wir haben damit bewiesen, dass die ideale Stirling-Maschine exakt den Carnot-Wirkungsgrad erreicht.

Eine idealisierte Kältemaschine

Im Carnot- oder Stirling-Kreisprozess darf man den Umlaufsinn ändern. Die Stirlingmaschine arbeitet dann als Kältemaschine, s. Abb. 1.4. Ihre Aufgabe besteht darin, Wärmeenergie von einem tieferen Temperaturniveau T_2 auf ein höheres Niveau T_1 zu transportieren. Dies erfordert Arbeitsaufwand. In einem Kühlschrank wird die Arbeit durch einen Elektromotor geleistet, der einen Kompressor antreibt. Die Energiebilanz lautet $Q_1 = Q_2 + W$. Bei einem Kühlschrank interessiert die elektrische Energie W , die man aufwenden muss, um dem Kühlraum eine Wärmemenge Q_2 zu entziehen. Für die ideale Kältemaschine gilt

$$W = \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2. \quad (1.17)$$

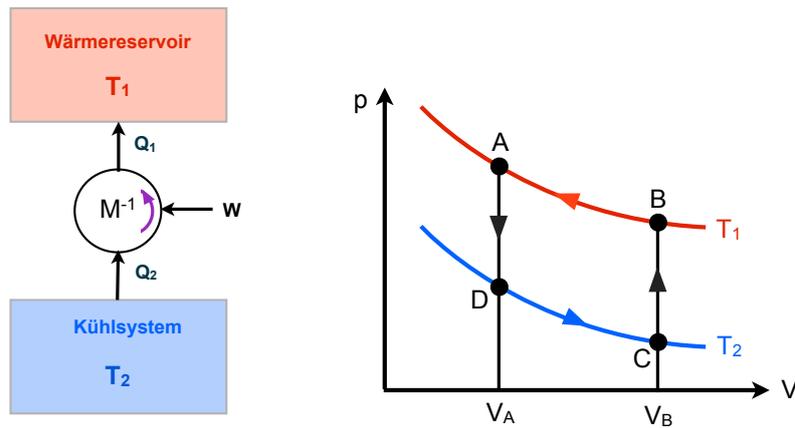


Abbildung 1.4: Schema einer Kältemaschine und der rückwärts durchlaufene Stirling-Zyklus. Die rückwärts laufende Stirlingmaschine wird mit M^{-1} bezeichnet.

In der Praxis muss man mehr elektrische Energie aufwenden. Wir werden in Kap. 1.7 näher auf kryogenische Maschinen und Wärmepumpen eingehen.

Der Carnot-Wirkungsgrad ist der maximal mögliche Wirkungsgrad

Wir können nun beweisen, dass der Carnot-Wirkungsgrad (1.15) der maximal mögliche Wirkungsgrad einer beliebigen Wärmekraftmaschine ist. Der Beweis wird durch Widerspruch zum 2. Hauptsatz geführt. Wir nehmen also an, es gäbe eine Maschine \tilde{M} mit einem Wirkungsgrad $\tilde{\eta} > \eta_{\text{Carnot}}$. Wir kombinieren diese Maschine mit einer invers laufenden Stirlingmaschine M^{-1} . Die Maschine \tilde{M} entnehme eine Wärmemenge Q_1 aus dem Wärmereservoir. Da sie einen

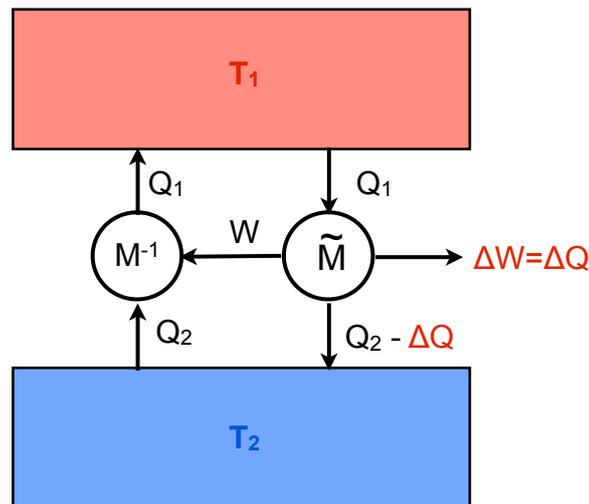


Abbildung 1.5: Kombination einer hypothetischen Wärmekraftmaschine \tilde{M} , deren Wirkungsgrad $\tilde{\eta} > \eta_{\text{Carnot}}$ ist, mit einer rückwärts laufenden Stirlingmaschine M^{-1} .

höheren Wirkungsgrad als die Stirling- oder Carnotmaschine hat, leistet sie eine größere Arbeit $\tilde{W} = W + \Delta W > W$ und gibt eine geringere Restwärme $\tilde{Q}_2 = Q_2 - \Delta W < Q_2$ an das Kühlsystem

ab. Mit dem Anteil W der Arbeit \tilde{W} betreiben wir die invers laufende Stirlingmaschine M^{-1} als Wärmepumpe, die dem Kühlsystem die Wärmemenge Q_2 entzieht und dem Wärmereservoir die Wärme Q_1 zuführt. Der Nettoeffekt der kombinierten Maschine ist:

- 1) Dem Wärmereservoir der Temperatur T_1 wird die Wärme Q_1 entzogen und gleich danach wieder zugeführt, also passiert dort gar nichts.
- 2) Die kombinierte Maschine gibt die Arbeit $\Delta W = \tilde{W} - W$ nach außen ab.
- 3) Dem Kühlsystem der Temperatur T_2 wird netto die Wärme $\Delta Q = Q_2 - \tilde{Q}_2 = \Delta W$ entzogen.

Fazit: die kombinierte Maschine wäre ein sog. "Perpetuum Mobile II. Art", sie entnimmt einem Reservoir (hier dem Kühlsystem) eine Wärmemenge ΔQ und wandelt diese vollständig in Arbeit ΔW um, ohne dass sonst irgendwas passiert. Dies ist ein Widerspruch zum 2. Hauptsatz. Damit ist die Annahme widerlegt, es gäbe eine Wärmekraftmaschine mit einem größeren als dem Carnot-Wirkungsgrad.

Alle realen Wärmekraftmaschinen - Dampfturbinen, Otto- oder Dieselmotoren, Stirlingmotoren - haben Wirkungsgrade, die teilweise deutlich geringer als der Carnot-Wirkungsgrad sind:

$$\eta_{\text{real}} < \eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Die folgende Abbildung illustriert das am Beispiel eines Stirling-Motors. Eine reale Stirling-

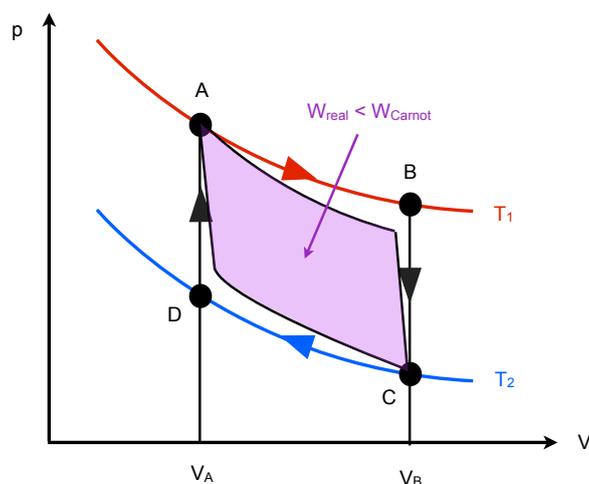


Abbildung 1.6: Eine reale Stirlingmaschine leistet eine geringere Arbeit als die ideale Stirlingmaschine.

maschine läuft nicht infinitesimal langsam, sondern mit hoher Tourenzahl. Das hat folgende Konsequenzen:

- die Expansion $A \rightarrow B$ ist nicht exakt isotherm ($T = T_1$), sondern die Temperatur sinkt während der Expansion ab, da die Wärmeleitung Zeit braucht;
- die Kompression $C \rightarrow D$ ist nicht exakt isotherm ($T = T_2$), sondern die Temperatur steigt dabei an;
- die Zwischenspeicherung der Wärme auf dem Weg $B \rightarrow C$ und die Rückgewinnung der Wärme auf dem Weg $D \rightarrow A$ sind nicht verlustfrei.

Die real geleistete Arbeit entspricht der von einem realen Kreisprozess umschlossenen Fläche, und diese ist kleiner als die vom idealen Stirlingzyklus umschlossene Fläche.

1.3.3 Der Dritte Hauptsatz

Die wesentliche Aussage des 3. Hauptsatzes ist die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts. Zunächst können wir uns davon überzeugen, dass der absolute Nullpunkt aus energetischen Gründen unerreichbar ist. Um das zu erkennen, betrachten wir eine Kältemaschine, die zwischen einer sehr tiefen Temperatur T_2 und einem höheren Niveau, etwa $T_1 = 300\text{ K}$, arbeitet. Es ist unvermeidlich, dass durch Wärmeleitung oder Strahlung eine minimale Wärmemenge $Q_2 > 0$ pro Zeiteinheit in das kalte System gelangt. Mit Hilfe einer invers laufenden Stirlingmaschine entziehen wir diese Wärme und führen sie auf das Temperaturniveau T_1 . Die dafür benötigte Arbeit ist nach Gl. (1.17)

$$W = \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2. \quad (1.18)$$

Lassen wir $T_2 \rightarrow 0$ gehen, so geht die Arbeit W gegen unendlich. Weitere Konsequenzen und Anwendungen des 3. Hauptsatzes werden im Folgenden diskutiert.

1.4 Die Entropie in der phänomenologischen Thermodynamik

In diesem Kapitel wird eine der wichtigsten Größen der Thermodynamik und statistischen Mechanik eingeführt, die Entropie. In der phänomenologischen Thermodynamik definiert man die Entropie mit Hilfe reversibler Prozesse. Wir werden sehen, dass die Entropie des Gesamtsystems bei idealen Carnot- oder Stirlingmaschinen invariant bleibt, bei realen Wärmekraftmaschinen hingegen anwächst. Die Entropieänderung kann als Maß dafür angesehen werden, mit welcher Effizienz Wärme in Arbeit umgesetzt wird. Je geringer die Entropiezunahme ist, desto effektiver arbeitet die Maschine.

Wie die innere Energie ist auch die Entropie eine Zustandsfunktion eines thermodynamischen Systems (siehe auch Kap. 2.2.3 und Anhang A.1). Sie kann gemessen werden und hat eine große Bedeutung für Ingenieure und Techniker, die Dampfturbinen oder Heliumverflüssiger bauen wollen. Aber trotz ihres unbestreitbaren Nutzens bleibt die Entropie in der phänomenologischen Thermodynamik eine ziemlich unanschauliche Größe. Das wird anders in der statistischen Mechanik: dort wird die Entropie als Logarithmus der sog. thermodynamischen Wahrscheinlichkeit definiert und ist unmittelbar als Maß für die Ordnung oder Unordnung eines Vielteilchensystems zu erkennen. Wir werden dies in Kap. 2 kennen lernen und dort auch die Äquivalenz der beiden Definitionen der Entropie beweisen.

1.4.1 Reversible und irreversible Prozesse

Ein Prozess wird reversibel genannt, wenn man seine Richtung durch eine infinitesimale (beliebig kleine) Änderung eines Parameters umkehren kann. Andernfalls heißt der Prozess irreversibel. Beispiele für reversible Prozesse:

a) Fließen von Wasser in einer fast horizontalen Rinne. Der Parameter ist hier die Steigung der Rinne. Eine winzige negative Steigung lässt das Wasser nach links fließen, eine winzige positive Steigung lässt es nach rechts fließen.

Gegenbeispiel: Wasserfall. Eine infinitesimale Änderung der Höhe der Niagarafälle wird nichts an der Fließrichtung des Wassers ändern.

b) Verhalten eines Eiswürfels in Wasser von 0°C . Der Parameter ist die Temperatur. Ist sie geringfügig höher als 0°C , so schmilzt der Eiswürfel. Ist sie geringfügig niedriger, so gefriert das Wasser. Gegenbeispiel: Schmelzen eines Eiswürfels in kochendem Wasser.

c) Wärmeleitung von einem Körper der Temperatur T_1 zu einem Körper der Temperatur $T_2 < T_1$. Die Wärmeleitung ist irreversibel für $T_2 \neq T_1$ und wird reversibel im Grenzfall $T_2 \rightarrow T_1$, aber

dann verschwindet auch der Wärmestrom.

d) Eine irreversible Vermischung tritt auf, wenn man einen Tropfen Tinte in einen Wasserbehälter fallen lässt. Die Tinte verteilt sich gleichmäßig, und es gibt keinen Parameter, an dem man drehen kann, um eine Entmischung herbeizuführen.

Reversible Prozesse laufen extrem langsam ab, wie man sofort am Beispiel a) erkennt. Irreversible Prozesse können schnell ablaufen, unter Umständen sogar explosionsartig (Beispiel Zündvorgang im Ottomotor).

1.4.2 Definition der Entropie

Wir haben oben schon ausgenutzt, dass die ideale Stirlingmaschine reversibel ist und man den Drehsinn des Kreisprozesses umkehren darf. Wir betrachten nun den normalen (im Uhrzeigersinn laufenden) Stirlingzyklus, wobei angenommen wird, dass pro Umlauf nur kleine Wärmemengen ΔQ_1 , ΔQ_2 und eine kleine Arbeit ΔW übertragen werden. Nach dem Energiesatz ist $\Delta Q_1 = \Delta W + \Delta Q_2$, und aus Gl. (1.15) folgt dann die wichtige Beziehung

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} = \frac{\Delta Q_2}{T_2}. \quad (1.19)$$

Wir definieren nun eine Funktion $S(T, V)$ dadurch, dass wir ihre Änderung bei einem reversiblen Prozess vorgeben:

$$\boxed{\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T}}. \quad (1.20)$$

Durch Integration dieser Gleichung findet man die Funktion $S(T, V)$, die den Namen Entropie erhalten hat.

Auch hier muss man an sich mit differentiellen, also infinitesimal kleinen Änderungen arbeiten. Wie schon erwähnt, treten dabei subtile mathematische Probleme auf. Die korrekte Gleichung lautet

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (1.21)$$

Die S ist eine Zustandsfunktion, aber für die Wärme trifft das nicht zu (s. Anhang A.1), und deshalb wird eine infinitesimale Wärmemenge als δQ geschrieben. Diese mathematisch bedeutsamen Unterschiede gehen weit über den Rahmen des vorliegenden Manuskripts hinaus und werden hier ignoriert.

Wie die Energie ist auch die Entropie eine additive Größe. Die Entropie des Gesamtsystems ist die Summe der Einzelentropien:

$$S = S_1 + S_2. \quad (1.22)$$

Dem Wärme-Reservoir 1 wird die Wärme ΔQ_1 entzogen und seine Entropie nimmt ab, dem Wärme-Reservoir 2 wird die Wärme ΔQ_2 zugeführt und seine Entropie nimmt zu. Die Entropieänderungen sind

$$\Delta S_1 = -\frac{\Delta Q_1}{T_1}, \quad \Delta S_2 = +\frac{\Delta Q_2}{T_2}.$$

Wegen Gl. (1.19) folgt:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0. \quad (1.23)$$

Bei einer idealen Carnot- oder Stirlingmaschine bleibt die Gesamtentropie konstant.

Nun betrachten wir eine reale Wärmekraftmaschine, die pro Zyklus ebenfalls die Wärme ΔQ_1 aufnimmt. Da sie einen kleineren als den Carnot-Wirkungsgrad hat, wird die geleistete

Arbeit kleiner, $\Delta W' < \Delta W$, und die Abfallwärme wird größer, $\Delta Q'_2 > \Delta Q_2$. Daraus ergibt sich für die Änderung der Gesamtentropie

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q'_2}{T_2} > 0. \quad (1.24)$$

Bei jeder realen Wärmekraftmaschine nimmt die Gesamtentropie zu.

Die entsprechenden Aussagen gelten für Kältemaschinen.

Aus den obigen Betrachtungen sieht man, dass die Entropie eines Teilsystems (hier ist es das Reservoir 1) sehr wohl abnehmen kann. Dies geht aber auf Kosten des anderen Teilsystems (Reservoir 2), in dem die Entropie mindestens ebenso stark oder noch mehr zunimmt. Für abgeschlossene (von der Umwelt völlig isolierte) Gesamtsysteme gelten die Sätze: die Gesamtenergie bleibt bei allen Vorgängen konstant, die Gesamtentropie wächst an oder bleibt bestenfalls konstant. Wenn man - wie in Kap. 2 erläutert wird - die Entropie als Maß für die Unordnung ansieht, so kann man auch sagen: in einem abgeschlossenen System laufen alle Vorgänge so, dass die Unordnung zunimmt und nur in seltenen Glücksfällen konstant bleibt, dass sie aber niemals geringer wird.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich eine alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes:

In einem abgeschlossenen System wächst die Gesamtentropie S im Laufe der Zeit an oder bleibt bestenfalls konstant, sie nimmt aber niemals ab: $\Delta S \geq 0$.

1.4.3 Entropieänderung bei der Expansion eines idealen Gases

Ein Zylinder ist in zwei Hälften unterteilt, links befindet sich ein ideales Gas, rechts Vakuum. Der Zylinder ist von einem Wärmebad der Temperatur T umgeben. In Abb. 1.7 werden zwei Möglichkeiten gezeigt, wie man das Gas auf das gesamte Volumen verteilen kann. Wenn die Teilvolumina durch eine Folie getrennt sind und diese platzt, so ist die Expansion irreversibel: die Gasatome werden sich spontan im Gesamtvolumen ausbreiten, aber niemals werden alle Teilchen "von selbst" in den linken Teil zurückkehren. Anders ist dies, wenn die Teilvolumina durch einen Kolben getrennt sind, und man durch langsame Bewegung des Kolbens das Gas allmählich auf das Gesamtvolumen verteilt. Der Kolben kann auch wieder zurückbewegt werden, hier ist die Expansion reversibel. Der Anfangszustand und der Endzustand des Gases sind für beide Expansionsprozesse identisch. Worin bestehen die Unterschiede?

Irreversible Expansion. Das Gas leistet keine Arbeit, und es nimmt auch keine Wärme auf, denn die innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur, aber nicht vom Volumen ab.

Reversible Expansion. Wenn sich der Kolben um Δx nach außen bewegt, leistet das Gas eine Arbeit $\Delta W_{\text{gas}} = pA\Delta x = p\Delta V$. Die Expansion verläuft infolge des Kontakts mit dem Wärmebad isotherm, die innere Energie U bleibt konstant, weil das Gas die Wärme $\Delta Q = \Delta W_{\text{gas}}$ aufnimmt. Da dies ein reversibler Prozess ist, kann man die Entropieänderung mit Gl. (1.20) berechnen:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta W_{\text{gas}}}{T}.$$

Die Gesamtarbeit bei der reversiblen Expansion ist nach Formel (1.12)

$$W_{\text{gas}} = RT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right).$$

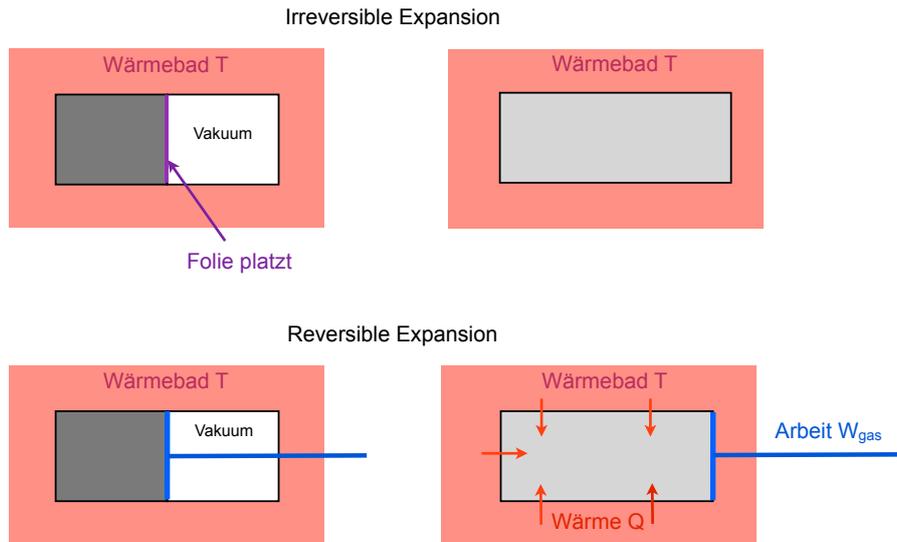


Abbildung 1.7: Die irreversible und reversible Expansion eines idealen Gases.

Daraus folgt für die Entropieänderung

$$S_B - S_A = R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right). \quad (1.25)$$

Diese Gleichung gilt auch für den Fall der irreversiblen Expansion, da die Entropie eine Zustandsfunktion ist und ihre Änderung nicht davon abhängt, auf welche Weise man vom Anfangszustand mit dem Volumen V_A zum Endzustand mit dem Volumen V_B gelangt. Der irreversible Prozess erlaubt aber nicht die Berechnung der Entropie im Endzustand.

In Kap. 2.2.3 betrachten wir die irreversible Expansion vom Standpunkt der statischen Mechanik. Dort kann man die Entropieänderung auch im irreversiblen Fall berechnen und kommt zum gleichen Ergebnis wie in Gl. (1.25).

1.5 Wärmekapazität, Gleichverteilungssatz

Eine wichtige Frage, die gerade in Zeiten der Energiekrise von großer praktischer Bedeutung ist, lautet: Wieviel Wärme kann ein Medium speichern? Die Wärmemenge ist sicherlich proportional zur Menge des Speichermediums, aber die Masse ist hierbei nicht die geeignete Kenngröße. Ein kg des schweren Metalls Blei kann weniger Wärmenergie speichern als ein kg des leichten Mediums Wasser; wenn man 1 kg Blei um 1 Grad Celsius (oder 1 Kelvin) erwärmen möchte, braucht man dafür 129 Joule, bei 1 kg Wasser sind es 4186 Joule. Nach unseren Betrachtungen zur kinetischen Gastheorie und zur mikroskopischen Deutung der Wärme sollte es nicht verwundern, dass es auf die Anzahl der Atome oder Moleküle ankommt. Aus diesem Grund ist das Mol die geeignete Kenngröße.

1.5.1 Definition der Wärmekapazität

Die molare Wärmekapazität C gibt an, wieviel Wärme man zuführen muss, um 1 Mol des Stoffes um 1 Kelvin zu erwärmen. Bei Abkühlung um 1 Grad wird die gleiche Wärmemenge wieder abgegeben. Unser erstes Beispiel ist ein atomares ideales Gas (Beispiel Helium). Bezogen auf 1

Mol hat die innere Energie den Wert $U = 3/2 N_A k_B T = 3/2 RT$. Die molare Wärmekapazität eines Gases ist wie folgt definiert

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3/2 R. \quad (1.26)$$

Der Index V bedeutet, dass die Erwärmung bei konstantem Volumen erfolgt. Dabei erhöht sich der Druck des Gases, denn nach Gl. (1.4) ist $p \sim T$. Oft wird die Wärmekapazität auch spezifische Wärme genannt.

Man kann das Gas auch bei konstant gehaltenem Druck erwärmen, aber das geht nur, wenn es sich dabei ausdehnt, beispielsweise indem es einen Kolben nach außen bewegt. Diese Ausdehnung erfordert eine Arbeitsleistung. Die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck ist deswegen größer und hat den Wert

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_V + R = 5/2 R. \quad (1.27)$$

1.5.2 Der Gleichverteilungssatz

Ein molekulares Gas hat eine höhere Wärmekapazität als ein atomares Gas, weil zur kinetischen Energie der Moleküle auch noch die inneren Anregungsenergien hinzukommen, es sind dies Rotations- und Schwingungsenergien. Welchen Beitrag zur Wärmekapazität leisten diese Anregungsformen? Die Antwort gibt der *Gleichverteilungssatz*.

Der klassische Gleichverteilungssatz lautet

$$\boxed{\text{Die mittlere thermische Energie eines Objekts beträgt } k_B T/2 \text{ pro Freiheitsgrad.}} \quad (1.28)$$

Das Objekt kann ein Elementarteilchen oder Atom sein, ein Molekül oder ein Kristall. Bei Temperaturen bis zu einigen 1000 K können elektronische Anregungen oder Ionisation der Atome nicht durch thermische Energie verursacht werden, und deswegen darf man die Atome wie Punktteilchen behandeln. Bei Molekülen ist das anders, dort treten Rotationen um den Schwerpunkt und innere Schwingungen auf. In Kristallen sind die Schwingungen der Atome oder Ionen um ihre Ruhelage von großer Bedeutung (siehe Kap. 3.3.2).

Translation

Alle Objekte, Elementarteilchen, Atome, Moleküle oder Kristalle, können sich im Raum bewegen. Die Translationsbewegung hat drei Freiheitsgrade, da es drei unabhängige Raumrichtungen x , y und z gibt. Daher wird die mittlere Translationsenergie

$$\bar{u}_{\text{trans}} = \frac{U_{\text{trans}}}{N} = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

Dies ist identisch mit der Formel (1.3), die wir zur Definition der absoluten Temperatur benutzt haben.

Rotation

Ein zweiatomiges Molekül hat zwei zueinander orthogonale Rotationsachsen, die beide senkrecht auf der Verbindungachse der Atome stehen. Eine Rotation um die Verbindungachse der Atome ist quantenmechanisch ausgeschlossen, weil sich dabei nur die Phasen der atomaren Wellenfunktionen ändern würden, die nicht messbar sind, während die Wahrscheinlichkeitsdichten $|\psi|^2$ invariant blieben. Die mittlere thermische Rotationsenergie eines H_2 - oder O_2 -Moleküls ist daher

$$\bar{u}_{\text{rot}} = 2 \frac{1}{2} k_B T = k_B T.$$

Mehratomige Moleküle haben drei orthogonale Rotationsachsen.

Vibration

In einem zweiatomigen Molekül können die Atome Schwingungen entlang ihrer Verbindungsachse ausführen. Im zeitlichen Mittel sind die kinetische Energie und die potentielle Energie eines harmonischen Oszillators gleich groß (dies gilt in der klassischen Physik und auch in der Quantenmechanik). Daraus folgt für die mittlere Vibrationsenergie pro Molekül

$$\bar{u}_{\text{vib}} = 2 \frac{1}{2} k_B T = k_B T.$$

Wärmekapazität eines zweiatomigen Gases

Addiert man die obigen thermischen Energien, so ergibt sich für die molare molare Wärmekapazität eines zweiatomigen Gases

$$C_V = 3/2 R + R + R = 7/2 R. \quad (1.29)$$

Diesen Wert findet man jedoch nur bei sehr hohen Temperaturen. Für kleine Werte von T

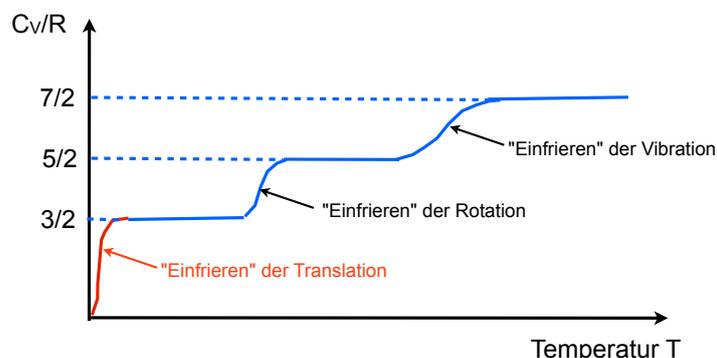


Abbildung 1.8: Schematischer Verlauf der molaren Wärmekapazität eines zweiatomigen Gases als Funktion der Temperatur. Bei hohen Temperaturen ist $C_V = 7/2 R$. Mit sinkender Temperatur friert erst die Vibration ein, danach die Rotation. Erst bei extrem niedrigen Temperaturen, wo sich das Gas verflüssigt oder verfestigt, friert auch die Translation ein. Im Limes $T \rightarrow 0$ wird $C_V = 0$.

wird $C_V = 3/2 R$, für mittlere Werte von T wird $C_V = 5/2 R$. Diese befremdlichen Tatsachen waren bereits von der Entdeckung der Quantentheorie bekannt, aber im Rahmen der klassischen Physik gab es keine Erklärung dafür. Der wesentliche Punkt ist, dass die Rotations- und Schwingungsenergien quantisiert sind (siehe [2]):

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} \ell(\ell + 1) \text{ mit dem Trägheitsmoment } \Theta \text{ und der Rotationsquantenzahl } \ell = 0,1,2,\dots$$

$$E_{\text{vib}} = (n + 1/2)\hbar\omega \text{ mit der Vibrationsquantenzahl } n = 0,1,2,\dots$$

Wenn die thermische Energie $k_B T$ viel kleiner als der Abstand benachbarter Energieniveaus ist, kann die Rotation bzw. Schwingung nicht angeregt werden. Bildhaft kann man sagen, dass der betreffende Rotations- oder Vibrationsfreiheitsgrad "eingefroren" ist. Das "Einfrieren" eines Freiheitsgrades bei sinkender Temperatur und das "Auftauen" bei wachsender Temperatur geschehen nicht abrupt, sondern es gibt einen gleitenden Übergang. Wie das mathematisch aussieht, werden wir in Kap. 3 studieren.

Lässt man die Temperatur gegen null gehen, so verschwinden auch die Translationsfreiheitsgrade.

Der physikalische Grund ist: für $T \rightarrow 0$ verflüssigt oder verfestigt sich das Gas, und die Atome oder Moleküle sind nicht mehr frei beweglich.

Die quantentheoretisch korrigierte Fassung des Gleichverteilungssatzes lautet:

$$\boxed{\text{Die mittlere thermische Energie eines Objekts ist } k_B T/2 \text{ pro } \underline{\text{angeregtem Freiheitsgrad.}}}$$
(1.30)

Bei nur teilweise angeregten Freiheitsgraden muss man die Anregungswahrscheinlichkeit quantentheoretisch berechnen. Dies wird in Kap. 3.3.2 für die Gitterschwingungen in einem Kristall vorgeführt.

1.5.3 Wärmekapazitäten nahe dem absoluten Nullpunkt

Eine wichtige Konsequenz des 3. Hauptsatzes lautet: die Wärmekapazität eines beliebigen Systems muss gegen null gehen, wenn man sich dem Wert $T = 0$ annähert. Die Wärmekapazität eines Gases erfüllt diese Bedingung, wie wir in Abb. 1.8 erkennen. Wichtig ist die Einsicht, dass der 3. Hauptsatz ganz wesentlich auf der Quantentheorie basiert. Ohne die Quantisierung der Energie würde die Molwärme eines Gases auch bei $T = 0$ den Wert $3/2 R$ haben. Wenn sich ein System im thermischen Gleichgewicht befindet, geht seine Entropie am absoluten Nullpunkt ebenfalls gegen null, siehe die Beispiele in Kap. 2.2.3.

1.6 Die Freie Energie

In der phänomenologischen Thermodynamik werden eine ganze Reihe von Zustandsfunktionen eingeführt, die zur Charakterisierung bestimmter Prozesse nützlich sind. Wir wollen hier nur eine dieser Funktionen erklären, die *Freie Energie*. Sie ist definiert durch die Gleichung

$$F = U - T \cdot S. \tag{1.31}$$

Worin besteht der Nutzen dieser Zustandsfunktion? Um das zu verstehen betrachten wir die isotherme Expansion eines idealen Gases in einer Stirlingmaschine. Während einer kleinen Expansion leistet die Maschine eine Arbeit ΔW und entnimmt die dazu erforderliche Energie als Wärmemenge ΔQ aus einem Wärmereservoir der Temperatur T :

$$\Delta W = \Delta Q.$$

Die innere Energie U des Gases ändert sich nicht bei der isothermen Expansion, denn die innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur ab, die bei diesem Prozess konstant bleibt, nicht aber vom Volumen. Es gilt also $\Delta U = 0$. Der Zustand des Gases hat sich aber sehr wohl geändert: zwar ist seine Temperatur konstant geblieben, aber sein Volumen hat sich vergrößert. Wir ziehen daraus den Schluss, dass die innere Energie nicht die geeignete Zustandsfunktion ist, um die Arbeitsleistung bei einer isothermen Volumenänderung zu berechnen.

Die Freie Energie hingegen erfüllt genau diese Aufgabe. Bei einer kleinen Zustandsänderung gilt

$$\Delta F = \Delta U - S \Delta T - T \Delta S.$$

Nun betrachten wir eine reversible isotherme Expansion. Isotherm bedeutet: die Temperatur bleibt konstant, $\Delta T = 0$; reversibel bedeutet gemäß Gl. (1.20)

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \Rightarrow \Delta F = \Delta U - T \Delta S = \Delta U - \Delta Q.$$

Nach dem Ersten Hauptsatz ist $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$, also folgt

$$\Delta F = -\Delta W. \quad (1.32)$$

Wird das Gas isotherm expandiert und leistet dabei eine Arbeit ($\Delta W > 0$), so erniedrigt sich seine Freie Energie um genau diesen Betrag. Wird das Gas isotherm komprimiert und dabei eine Arbeit hineingesteckt ($\Delta W < 0$), so erhöht sich die Freie Energie entsprechend.

1.7 Beispiele und didaktische Anmerkungen

Wirkungsgrad eines Kraftwerks

Die Dampftemperatur in einem Kernkraftwerk beträgt aus Sicherheitsgründen nur ca. 300°C , $T_1 \approx 570\text{ K}$. Die Temperatur des Kühlsystems liegt bei 80°C , $T_2 \approx 350\text{ K}$. Der Carnot-Wirkungsgrad ist

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{570 - 350}{570} = 0,38.$$

Die in der Praxis erreichten Wirkungsgrade liegen bei 33%. Nur etwa 1/3 der Primärenergie wird in elektrische Energie umgewandelt, 2/3 gehen als Abfallwärme verloren und führen zu einer unerwünschten Aufheizung von Flüssen oder der Luft.

In fossil beheizten Kraftwerken kann man sich höhere Dampftemperaturen leisten und erzielt damit Wirkungsgrade um 40%, aber auch hier wird weit mehr als die Hälfte der Primärenergie verschwendet, es sei denn, man baut Fernwärmeleitungen und nutzt die Abfallwärme zur Heizung von Gebäuden (die sog. Kraft-Wärme-Kopplung).

Kryogenische Maschinen

Die elektrische Energie W , die man aufwenden muss, um einem Kühlraum eine Wärmemenge Q_2 zu entziehen, ist durch Gl. (1.17) gegeben.

$$W = \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2.$$

Die elektrische Energie wird rasch sehr groß, wenn man zu tiefen Temperaturen kommen möchte. Ein besonders krasser Fall ist der Heliumverflüssiger. Hier ist $T_2 = 4\text{ K}$, für die obere Temperatur muss man $T_1 > 300\text{ K}$ als Temperatur eines Wärmetauschers ansetzen. Dann wird

$$W > \frac{300}{4} Q_2 = 75 Q_2.$$

In Wahrheit ist es noch viel ungünstiger, die leistungsfähigsten Heliumverflüssiger erfordern $W \approx 280 Q_2$. Will man supraflüssiges Helium von $T < 2$ herstellen, so ist $W \approx 800 Q_2$.

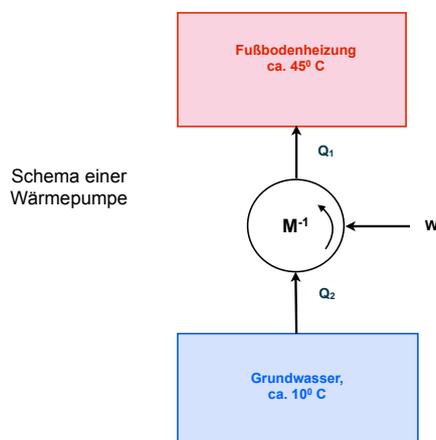
Was passiert für $T_2 \rightarrow 0$? Die Arbeit divergiert:

$$W = \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2 \rightarrow \infty.$$

Man bräuchte unendlich viel Energie, um einen Kühlraum bei $T = 0$ zu betreiben. Wie schon erwähnt ist dies ein praktisches Argument dafür, dass der absolute Nullpunkt der Temperatur $T = 0$ unerreichbar ist.

Wärmepumpe

Eine Wärmepumpe entzieht dem Grundwasser, dem Erdboden oder der Außenluft Wärme und transportiert diese auf ein höheres Temperaturniveau.



Bei dieser Anwendung eines rückwärts durchlaufenen Stirling-Zyklus interessiert die an die Heizung abgegebene Wärme Q_1 , dividiert durch die aufzuwendende Energie. Der Leistungsfaktor (*coefficient of performance*) einer idealen Wärmepumpe ist

$$\frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}.$$

Wenn man eine Fußbodenheizung mit 45°C Wassertemperatur wählt und die Temperatur des Grundwassers mit 10°C ansetzt, so ergibt sich ein theoretischer Leistungsfaktor von 9. Praktisch erreichte Leistungsfaktoren liegen eher bei 3 - 4, denn die Wärmepumpe erreicht natürlich nicht die Carnot-Effizienz, und außerdem sind erhebliche Verluste in den Wärmetauschern einer solchen Anlage zu berücksichtigen. In der Praxis kann man mit ca. 3,5 kW Wärmeleistung pro 1 kW elektrischer Leistung rechnen. Das klingt natürlich sehr verlockend im Vergleich mit einer direkten elektrischen Raumheizung. Nun ist aber elektrische Raumheizung energiepolitischer Unsinn und sollte möglichst vermieden werden, denn bei der Erzeugung der Elektrizität im Kraftwerk geht $2/3$ der primären Wärmeenergie verloren, wie wir oben gesehen haben.

Die elektrisch betriebene Wärmepumpe ist - energiepolitisch gesehen - aber auch nicht besonders eindrucksvoll, denn wenn man die Kraftwerke mit Kohle, Gas oder Öl betreibt, so tut die Wärmepumpe kaum mehr, als gerade mal die Wärmeverluste im Kraftwerk auszugleichen. Man könnte fast genau so gut die Kohle, das Gas oder das Öl direkt zur Gebäudeheizung verwenden. (Hier wurden in der Vergangenheit immer die Befürworter der Kernenergie aktiv und argumentierten, dass Kernkraftwerke ideal zum Betrieb von Wärmepumpen geeignet seien. Nach den Reaktorkatastrophen in Japan ist dies sicher keine wünschenswerte Option für die Zukunft).

Energetisch sinnvoller erscheint der Antrieb einer Wärmepumpe mit einem Öl- oder Gasbetriebenen Motor. Die Abwärme des Motors kann man auch noch in das Heizsystem einspeisen. Bei dieser Kombination, die leider noch nicht kommerziell verbreitet ist, kann man pro Liter Heizöl oder pro m^3 Gas mehr Wärme erzeugen, als wenn man eine konventionelle Heizung mit Öl- oder Gasbrenner benutzt.

Der Leistungsfaktor einer Wärmepumpe sinkt rasch ab, wenn man die Vorlauftemperatur der Heizung erhöht. Normale Radiatorheizungen arbeiten bei ca. 70°C und haben einen theoretischen Leistungsfaktor von nur 5,7. Niedertemperatur-Fußbodenheizungen sind also unerlässlich für Wärmepumpenbetrieb.

Kapitel 2

Klassische Statistik

In der statistischen Physik betrachtet man das Verhalten von sehr vielen Teilchen wie Elektronen, Atomen oder Molekülen, die typischen Teilchenzahlen sind $N \approx N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$. Es ist praktisch (und in der Quantentheorie auch rein theoretisch) unmöglich, die Bahn jedes Gasmoleküls zu verfolgen, und dies wäre auch völlig uninteressant. Von Interesse sind *Zustandsgrößen*, die man mit "makroskopischen" Messinstrumenten bestimmen kann und die von der Bewegung eines oder weniger Atome nicht merklich beeinflusst werden. Dazu gehören:

Druck p , Temperatur T , innere Energie U , Entropie S usw. Gesucht ist eine mikroskopische Definition der Zustandgrößen, die teilweise bereits in Kap. 1 gegeben wurde.

Zu unterscheiden sind die klassische Statistik und die Quantenstatistik.

Gemeinsamkeiten:

Es wird die aus der Quantentheorie folgende Tatsache benutzt, dass die Energie räumlich eingeschränkter Teilchen nur gewisse diskrete Werte $E_1, E_2, E_3, ..$ annehmen kann. Ohne diese Hypothese kann man die für die statistische Mechanik charakteristischen Abzählmethoden nicht durchführen (d.h. streng genommen gibt es keine rein klassische Statistik).

Unterschiede :

In der klassischen Statistik werden identische Teilchen als unterscheidbar angesehen.

In der Quantenstatistik sind identische Teilchen grundsätzlich nicht unterscheidbar. Fermionen gehorchen der Fermi-Dirac-Statistik, Bosonen der Bose-Einstein-Statistik.

Die klassische Statistik ist in guter Näherung auf die Atome oder Ionen in Festkörpern anwendbar, da diese Teilchen durch ihren Ort im Kristall gekennzeichnet sind und gewissermaßen eine eindeutige Adresse haben. In Gasen ändert sich die Position eines Atoms oder Moleküls ständig, und die kritiklose Anwendung der klassischen Statistik führt zu Inkonsistenzen, beispielsweise bei der Definition der Entropie. Die richtige Statistik für Gase ist in jedem Fall die Quantenstatistik, und zwar die Fermi-Dirac-Statistik für Teilchen mit halbzahligen Spin und die Bose-Einstein-Statistik für Teilchen mit ganzzahligen Spin. Beide gehen im Grenzfalle hoher Temperaturen und geringer Teilchendichten in die klassische Statistik über. Für die Bose-Einstein-Statistik wird dies in Kap. 3.5.1 gezeigt.

2.1 Die Boltzmann-Verteilung

Wir betrachten einen Festkörper mit $N \gg 1$ Atomen, die jeweils die Energieniveaus E_1, E_2, \dots, E_k einnehmen können (wir denken dabei an Schwingungsniveaus, aber nicht an elektronische Anregungen). Ein mikroskopischer Zustand des Systems ist dadurch definiert, dass für jedes einzelne Teilchen bekannt ist, auf welchem Energieniveau es sich befindet.

2.1.1 Postulat der gleichen Wahrscheinlichkeiten

Es wird die Grundannahme gemacht, dass alle mikroskopischen Zustände eines N -Teilchensystems (mit vorgegebenen Werten der Gesamtenergie U und des Volumens V) mit gleicher Wahrscheinlichkeit eingenommen werden. Die theoretische Begründung dieses Postulats ist schwierig und wird hier übergangen¹.

Sei n_i die Zahl der Teilchen mit Energie E_i , so gilt

$$\sum_i n_i = N, \quad \sum_i n_i E_i = U.$$

Die Zahl der Mikrozustände mit n_1 Teilchen der Energie E_1 , n_2 Teilchen der Energie E_2, \dots, n_k Teilchen der Energie E_k nennen wir $P(n_1, n_2, \dots, n_k)$. Dies ist die Anzahl der unterscheidbaren Möglichkeiten, die vorgegebene Verteilung zu realisieren. Unsere Aufgabe besteht darin, diese Anzahl zu berechnen.

Beispiel

Als einfaches Beispiel betrachten $N = 3$ Teilchen, die auf 4 Niveaus $E_1 = 0$, $E_2 = \epsilon$, $E_3 = 2\epsilon$, $E_4 = 3\epsilon$ verteilt werden. Die Gesamtenergie sei $U = 4\epsilon$. Die unterscheidbaren Teilchen kennzeichnen wir durch die Farben rot, blau und grün. Aus Abb. 2.1 erkennen wir, dass $P(1,1,0,1) = 6$ und $P(1,0,2,0) = 3$ ist.

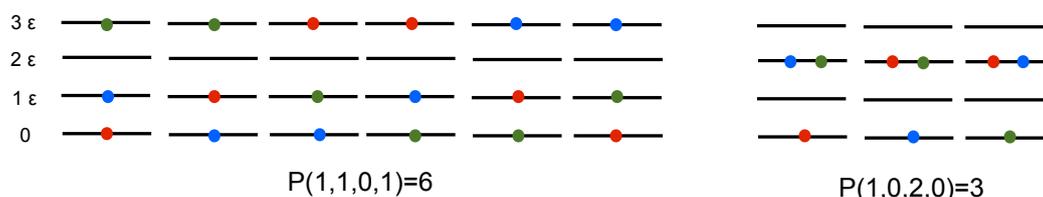


Abbildung 2.1: Mögliche Verteilungen von drei unterscheidbaren Teilchen (Farben rot, blau und grün) auf die vier Energieniveaus E_1, \dots, E_4 . In allen Fällen ist die Gesamtenergie $U = 4\epsilon$.

Berechnung von $P(n_1, n_2, \dots, n_k)$

Wir betrachten zunächst wieder ein einfaches Beispiel: wie viele Möglichkeiten gibt es, $n_1 = 3$ Teilchen aus $N \gg 1$ Teilchen auszuwählen und auf das Niveau E_1 zu setzen?

1. Teilchen: N Möglichkeiten,
2. Teilchen: $N - 1$ Möglichkeiten,
3. Teilchen: $N - 2$ Möglichkeiten.

Demnach sieht es so aus, als hätten wir $N(N-1)(N-2)$ Möglichkeiten, 3 Teilchen aus N Teilchen auszuwählen. Das stimmt aber nicht, denn es kommt nicht auf die zeitliche Reihenfolge an: die 6 Sequenzen abc, bac, bca, cba, cab, acb ergeben das gleiche Endresultat, dass sich nämlich drei wohldefinierte Teilchen mit den "Namen" a, b und c auf dem Niveau E_1 befinden. Daher ist die Zahl der Möglichkeiten, $n_1 = 3$ unterscheidbare Teilchen aus N Teilchen auszuwählen und auf

¹Bei genauer Betrachtung zeigt sich, dass man das Postulat noch ein wenig abschwächen muss: das System muss nicht jeden Mikrozustand einnehmen, ihm aber beliebig nahekommen.

das Niveau E_1 zu setzen, durch folgenden Ausdruck² gegeben:

$$\frac{N(N-1)(N-2)}{6} = \frac{N(N-1)(N-2)}{3!} = \frac{N!}{3!(N-3)!}.$$

Die Verallgemeinerung ist offensichtlich. Es gibt

$$\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$$

Möglichkeiten, n_1 unterscheidbare Teilchen aus N Teilchen auszuwählen und auf das Niveau E_1 zu setzen.

Für die Besetzung des Niveaus E_2 verbleiben $N' = N - n_1$ Teilchen, und damit gibt es

$$\frac{N'!}{n_2!(N'-n_2)!}$$

Möglichkeiten, n_2 unterscheidbare Teilchen aus N' Teilchen auszuwählen und auf das Niveau E_2 zu setzen. Das geht so weiter. Es gibt

$$\frac{N''!}{n_3!(N''-n_3)!}$$

Möglichkeiten, n_3 unterscheidbare Teilchen aus $N'' = N' - n_2$ Teilchen auszuwählen und auf das Niveau E_3 zu setzen.

Daraus folgt für $P(n_1, n_2, \dots, n_k)$

$$P(n_1, n_2, \dots, n_k) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \cdot \frac{N'!}{n_2!(N'-n_2)!} \cdot \frac{N''!}{n_3!(N''-n_3)!} \cdots$$

Die Faktoren $N'! = (N - n_1)!$, $N''! = (N' - n_2)!$ etc. kürzen sich heraus und somit wird

$$P(n_1, n_2, \dots, n_k) = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_k!}. \quad (2.1)$$

Die Größe $P(n_1, n_2, \dots, n_k)$ wird manchmal die *thermodynamische Wahrscheinlichkeit* genannt (obwohl P im allgemeinen sehr groß gegen 1 ist). P gibt die Zahl der Mikrozustände an mit n_i Teilchen auf dem Niveau E_i und ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass sich das System in einem der Mikrozustände mit den Besetzungszahlen $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$ aufhält.

2.1.2 Statistisches Gleichgewicht

Man spricht vom statistischen Gleichgewicht, wenn die Verteilung $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$ mit der größten Wahrscheinlichkeit vorliegt. In der statistischen Mechanik wird die Annahme gemacht, dass das System "von selbst" in die Verteilung $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$ mit der größten Wahrscheinlichkeit übergeht, also dem statistischen Gleichgewicht zustrebt. Da P eine riesige Zahl ist, rechnet man besser mit dem natürlichen Logarithmus von P .

Wir suchen nun das Maximum von $\ln P$ unter Beachtung der Nebenbedingungen

$$N = \sum_i n_i = \text{const} \quad \text{und} \quad U = \sum_i n_i E_i = \text{const}. \quad (2.2)$$

²Die Zahl $N!$ (sprich N Fakultät) ist definiert als $N! = N(N-1)(N-2) \dots 1$, also z.B. $4! = 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24$. Man definiert $0! = 1$.

Dabei machen wir die Annahme, dass $N \gg 1$ ist und auch alle $n_i \gg 1$ sind. Für große Zahlen gilt die Stirlingsche-Formel

$$\ln n! \approx (n + 1/2) \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi} \approx n \ln n - n.$$

Damit wird

$$\ln P \approx N \ln N - N - \left(\sum_i n_i \ln n_i - \sum_i n_i \right) = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i.$$

Um das Maximum einer Funktion $y = f(x)$ zu finden, die nur von einer Variablen abhängt, bildet man die Ableitung $y' = df/dx$ und setzt diese gleich null. Hier haben wir es mit einer Funktion von vielen Variablen zu tun. Das Maximum der Funktion $f(n_1, n_2, n_3, \dots, n_k) = \ln P(n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$ findet man analog, indem man das Differential $df = d(\ln P) = 0$ setzt:

$$d(\ln P) = - \sum_i (\ln n_i) dn_i - \sum_i n_i \underbrace{d(\ln n_i)}_{dn_i/n_i} = - \sum_i (\ln n_i) dn_i,$$

wobei wir $dN = \sum_i dn_i = 0$ benutzt haben. Die Maximumbedingung für $\ln P$ lautet daher

$$d(\ln P) = - \sum_i (\ln n_i) dn_i = 0. \quad (2.3)$$

Wegen der Erhaltung der Gesamtteilchenzahl und der Gesamtenergie $U = \sum_i n_i E_i$ gemäß Gl. (2.2) sind nicht alle n_i unabhängig variierbar. Es ist zu beachten, dass die Beziehungen

$$dN = \sum_i dn_i = 0, \quad dU = \sum_i E_i dn_i = 0 \quad (2.4)$$

erfüllt sein müssen. Variieren wir z.B. die Besetzungszahlen n_3, n_4, \dots, n_k ganz nach Belieben, so sind n_1 und n_2 durch diese Nebenbedingungen festgelegt und nicht mehr frei variierbar.

Trick der Lagrange-Multiplikatoren:

multipliziere erste der Gln. (2.4) mit einer geeigneten Konstanten α und die zweite mit einer Konstanten β und addiere beides zu Gl. (2.3):

$$(\ln n_1 + \alpha + \beta E_1) dn_1 + (\ln n_2 + \alpha + \beta E_2) dn_2 + \sum_{i=3}^k (\ln n_i + \alpha + \beta E_i) dn_i = 0.$$

Die Parameter α und β werden so gewählt, dass die beiden ersten Klammern verschwinden. Daraus folgt

$$\alpha = \frac{E_1 \ln n_2 - E_2 \ln n_1}{E_2 - E_1}, \quad \beta = \frac{\ln n_1 - \ln n_2}{E_2 - E_1}. \quad (2.5)$$

Dann lautet die obige Gleichung

$$\sum_{i=3}^k (\ln n_i + \alpha + \beta E_i) dn_i = 0. \quad (2.6)$$

Nun sind aber die Zahlen n_3, n_4, \dots, n_k frei wählbar. Wir dürfen z.B. $dn_3 = 1$ setzen und $dn_4 = dn_5 = \dots = dn_k = 0$. Dann muss $(\ln n_3 + \alpha + \beta E_3) = 0$ sein. Analog dürfen wir $dn_4 = 1$ und $dn_3 = dn_5 = \dots = dn_k = 0$ setzen und finden, dass $(\ln n_4 + \alpha + \beta E_4) = 0$ sein muss. Insgesamt ergibt sich aus den Gl. (2.5) und (2.6), dass für alle Indizes $i = 1, 2, \dots, k$ gilt

$$(\ln n_i + \alpha + \beta E_i) = 0 \quad \Rightarrow \quad n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}. \quad (2.7)$$

Dies ist schon fast die Boltzmann-Verteilung.

2.1.3 Multiplizität der Energieniveaus

Wir müssen zulassen, dass die Energieniveaus E_i mehrfach vorkommen (in der Quantenmechanik nennt man das Entartung). Sei also g_i die Multiplizität des Energieniveaus E_i . Die Zahl der Möglichkeiten, n_i unterscheidbare Teilchen auf das Niveau E_i zu setzen, erhöht sich um den Faktor $g_i^{n_i}$. Somit wird

$$P_{\text{Festk}}(n_1, n_2, \dots, n_k) = \frac{N! g_1^{n_1} \dots g_k^{n_k}}{n_1! n_2! n_3! \dots n_k!}. \quad (2.8)$$

Die Maximumbedingung $d(\ln P) = 0$ führt zu der Gleichung

$$\sum_i \ln \left(\frac{n_i}{g_i} \right) dn_i = 0, \quad (2.9)$$

die der Gl. (2.3) entspricht. Um die Nebenbedingungen (2.4) zu berücksichtigen, werden wiederum Lagrange-Multiplikatoren eingeführt, die dieses Mal folgende Werte haben

$$\alpha = \frac{E_1 \ln(n_2/g_2) - E_2 \ln(n_1/g_1)}{E_2 - E_1}, \quad \beta = \frac{\ln(n_1/g_1) - \ln(n_2/g_2)}{E_2 - E_1}. \quad (2.10)$$

Analog zu Gl. (2.7) ergibt sich für alle Werte von i :

$$n_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}. \quad (2.11)$$

Der Parameter α wird eliminiert, indem man die *Zustandssumme* Z einführt

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}. \quad (2.12)$$

Damit wird

$$\sum_i n_i = N = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} Z \quad \Rightarrow \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{Z}.$$

Der Parameter β wird beibehalten, weil er eine wichtige neue physikalische Größe ist

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (2.13)$$

Dies ist die Definitionsgleichung der absoluten Temperatur in der statistischen Mechanik. Die Konstante $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ist die uns schon bekannte Boltzmann-Konstante. Setzen wir (2.12) und (2.13) in Gl. (2.11) ein, so erhalten wir die Boltzmann-Verteilung

$$n_i = g_i \frac{N}{Z} e^{-E_i/(k_B T)}. \quad (2.14)$$

Die Boltzmann-Verteilung beschreibt die Verteilung der Teilchen auf die Energieniveaus im statistischen Gleichgewicht.

Die innere Energie kann mit Hilfe der Zustandssumme berechnet werden

$$U = \sum_i n_i E_i = \frac{N}{Z} \underbrace{\sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i}}_{-dZ/d\beta} = -N \frac{d \ln Z}{d\beta}. \quad (2.15)$$

2.1.4 Klassische Statistik für Gase

Die Atome oder Moleküle in einem Gas sind prinzipiell nicht unterscheidbar, da sie nicht durch einen festen Ort gekennzeichnet sind. Die klassische Statistik ist aus diesem Grund eigentlich nicht anwendbar, obwohl dies im 19. Jahrhundert natürlich gemacht wurde, weil die richtige Quantenstatistik nicht bekannt war. Um Übereinstimmung mit der Quantenstatistik zu erhalten (dies ist die Bose-Einstein-Statistik für die meisten Gase), muss man in der Formel (2.8) den Faktor $N!$ streichen.

Die anschauliche Begründung lautet: eine beliebige Permutation der N nicht unterscheidbaren Teilchen kann keinen neuen Zustand ergeben.

Für Gase benutzen wir daher den Ausdruck

$$P_{\text{Gas}}(n_1, n_2, \dots, n_k) = \frac{g_1^{n_1} \dots g_k^{n_k}}{n_1! n_2! n_3! \dots n_k!}. \quad (2.16)$$

Wir werden später sehen, dass die Bose-Einstein-Statistik bei hinreichender Verdünnung des Gases diesen Ausdruck reproduziert.

Nun müssen die Gewichtungsfaktoren g_i bestimmt werden. In einem Gas liegen die Energieniveaus E_i so dicht, dass es zweckmäßig ist, die Energie als kontinuierliche Variable anzusehen und die diskreten Werte g_i durch eine kontinuierliche Funktion $g(E)$ zu ersetzen. Diese Funktion nennt man die *Zustandsdichte*. Die genaue Definition lautet: $g(E)dE$ ist die Zahl der Energieniveaus im Intervall $[E, E + dE]$. Die Berechnung der Zustandsdichte erfolgt in Anhang A.2. Das Ergebnis ist

$$g(E)dE = 2\pi V \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE. \quad (2.17)$$

Dabei ist V das Volumen, in dem sich das Gas befindet und m die Masse eines Gasatoms.

Die Zustandssumme (2.12) drücken wir nun durch ein Integral aus

$$Z(\beta) = \int_0^\infty g(E) e^{-\beta E} dE = 2\pi V \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{-3/2}.$$

Es ist $\ln Z = \text{const} - 3/2 \ln \beta$. Die innere Energie des Gases ist

$$U = -N \frac{d(\ln Z)}{d\beta} = \frac{3N}{\beta}.$$

Setzen wir $\beta = 1/(k_B T)$ ein, so ergibt sich

$$U = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (2.18)$$

Dies ist die bekannte Formel für die innere Energie eines idealen atomaren Gases. Bei molekularen Gasen wird durch diese Formel nur die Translationsenergie erfasst, es kommen noch die Rotations- und Vibrationsenergien hinzu.

2.1.5 Statistisches und thermisches Gleichgewicht sind äquivalent

Wir betrachten zwei Systeme A und A' , beispielsweise zwei Gase.

System A : N Teilchen, Energieniveaus E_i , Gewichtungsfaktoren g_i .

System A' : N' Teilchen, Energieniveaus E'_j , Gewichtungsfaktoren g'_j .

Thermisches Gleichgewicht: die Temperaturen der beiden Systeme sind gleich, $T_A = T_{A'}$.

Statistisches Gleichgewicht: Das Gesamtsystem $A + A'$ befindet sich im Zustand der größten Wahrscheinlichkeit.

Wir wollen beweisen, dass die beiden Gleichgewichte äquivalent sind. Zwischen den Systemen muss ein Energieaustausch möglich sein, um überhaupt zu einem Gleichgewicht gelangen zu können. Es gelten folgende Erhaltungssätze

$$N = \sum_i n_i = \text{const}, \quad N' = \sum_j n'_j = \text{const}, \quad U = \sum_i n_i E_i + \sum_j n'_j E'_j = \text{const}.$$

Die Teilchenzahlen N und N' bleiben jeweils konstant, aber die Erhaltung der Energie gilt nur für das Gesamtsystem $A + A'$. Die Zahl der Möglichkeiten, eine Verteilung (n_1, \dots, n_k) in A und gleichzeitig eine Verteilung $(n'_1, \dots, n'_{k'})$ in A' zu realisieren, ist gegeben durch das Produkt der jeweiligen thermodynamischen Wahrscheinlichkeiten:

$$P = P_A \cdot P_{A'} = \frac{g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots}{n_1! n_2! \dots} \cdot \frac{g'_1{}^{n'_1} g'_2{}^{n'_2} \dots}{n'_1! n'_2! \dots}. \quad (2.19)$$

Um das Maximum von $\ln P$ zu finden, berechnen wir das Differential $d \ln P$ und setzen dies gleich null

$$d \ln P = - \sum_i \ln \left(\frac{n_i}{g_i} \right) dn_i - \sum_j \ln \left(\frac{n'_j}{g'_j} \right) dn'_j = 0$$

mit den Nebenbedingungen

$$\begin{aligned} dN &= \sum_i dn_i = 0 && \times \alpha \\ dN' &= \sum_j dn'_j = 0 && \times \alpha' \\ dU &= \sum_i E_i dn_i + \sum_j E'_j dn'_j = 0 && \times \beta \end{aligned}$$

Die erste Gleichung wird mit α multipliziert, die zweite mit α' und die dritte mit β , und das Ganze wird zu der obigen Gleichung $d \ln P = 0$ addiert, mit dem Ergebnis:

$$\sum_i (\ln(n_i/g_i) + \alpha + \beta E_i) dn_i + \sum_j (\ln(n'_j/g'_j) + \alpha' + \beta E'_j) dn'_j = 0.$$

Unter den dn_i und dn'_j sind alle bis auf drei frei wählbar. Es seien dn_1 , dn_2 und dn'_1 die abhängigen Differentiale. Wir wählen die Konstanten α , α' und β so, dass die folgenden Klammern verschwinden:

$$(\ln(n_1/g_1) + \alpha + \beta E_1) = 0, \quad (\ln(n_2/g_2) + \alpha + \beta E_2) = 0, \quad (\ln(n'_1/g'_1) + \alpha' + \beta E'_1) = 0.$$

Da die übrigen dn_i und dn'_j frei wählbar sind, erhalten wir

$$\begin{aligned} (\ln(n_i/g_i) + \alpha + \beta E_i) &= 0 \quad \text{für alle } i = 1 \dots k \\ (\ln(n'_j/g'_j) + \alpha' + \beta E'_j) &= 0 \quad \text{für alle } j = 1 \dots k' \end{aligned}$$

Die Verteilungen sind daher

$$\begin{aligned} n_i &= g_i e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta E_i} \quad \text{für alle } i = 1 \dots k, \\ n'_j &= g'_j e^{-\alpha'} \cdot e^{-\beta E'_j} \quad \text{für alle } j = 1 \dots k'. \end{aligned}$$

Das wichtige Ergebnis ist, dass beide Verteilungen den gleichen Parameter β haben. Das bedeutet: zwei Systeme A und A' , die im statistischen Gleichgewicht sind, haben die gleiche Temperatur, $T_A = T_{A'}$. Mit anderen Worten: sie befinden auch im thermischen Gleichgewicht.

2.2 Die Entropie in der statistischen Mechanik

Die Anzahl der Mikrozustände $P(n_1, n_2 \dots n_k)$ ist oft eine ungeheuer große Zahl. Es ist zweckmäßiger, mit dem natürlichen Logarithmus von P zu rechnen. Dies ist im wesentlichen die Entropie. Um mit der Definition der Entropie in der phänomenologischen Thermodynamik kompatibel zu sein, multipliziert man $\ln P$ noch mit der Boltzmann-Konstanten. Die Definitionsgleichung der Entropie in der statistischen Mechanik lautet

$$\boxed{S = k_B \ln P.} \quad (2.20)$$

Aus dieser Beziehung folgt eine erste wichtige Eigenschaft: bei zusammengesetzten Systemen werden die Wahrscheinlichkeiten multipliziert, also sind die Entropien additiv:

$$P = P_1 \cdot P_2, \quad S = S_1 + S_2. \quad (2.21)$$

2.2.1 Die Entropie von N unterscheidbaren Teilchen

Benutzen wir die für unterscheidbare Teilchen gültige Formel (2.8), so finden wir für die Entropie

$$S = k_B \left[\ln(N!) + \sum_i \ln(g_i^{n_i}/n_i!) \right] = k_B \left[\ln(N!) + \sum_i n_i \ln g_i - \sum_i \ln(n_i!) \right].$$

Unter Benutzung der Stirlingschen Formel $\ln(n!) \approx n \ln n - n$ folgt

$$S = k_B \left[N \ln N - \sum_i n_i \ln(n_i/g_i) + \sum_i n_i \right].$$

Im statistischen Gleichgewicht berechnet man die n_i mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung

$$n_i = g_i \frac{N}{Z} e^{-\beta E_i} \quad \Rightarrow \quad \ln(n_i/g_i) = \ln N - \ln Z - \beta E_i.$$

Setzen wir dies ein, so wird

$$S = k_B \left[N \ln Z + \beta \underbrace{\sum_i n_i E_i}_U \right].$$

Die Entropie im statistischen Gleichgewicht ist damit

$$S = k_B N \ln Z + \frac{U}{T}. \quad (2.22)$$

Diese Formel gilt für die Atome oder Ionen in Festkörpern, die durch ihre festen Positionen im Kristall unterscheidbar sind. Sie ist nicht anwendbar auf Gase.

2.2.2 Die Entropie eines idealen Gases

Wegen der Nichtunterscheidbarkeit der Gasatome müssen wir die Zahl der Mikrozustände mit Formel (2.16) berechnen, die sich von Gl. (2.8) durch das Fehlen des Faktors $N!$ unterscheidet. Die Entropie eines Gases erhalten wir also einfach, indem wir von Gl. (2.22) den Term $k_B \ln(N!) \approx k_B N \ln N - k_B N$ subtrahieren. Die Entropie wird somit

$$S = k_B N \ln \left(\frac{Z}{N} \right) + k_B N + \frac{U}{T} = k_B N \ln Z + \frac{5}{2} k_B N \quad \text{wegen } U = \frac{3}{2} k_B N T. \quad (2.23)$$

Mit

$$Z(T) = V \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

folgt für die Entropie des Gases als Funktion der Temperatur und des Volumens

$$S(T, V) = \frac{5}{2} k_B N + k_B N \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right). \quad (2.24)$$

Diese Formel wird ungültig im Grenzfall $T \rightarrow 0$, weil sich dann die Gase verflüssigen oder verfestigen und die Atome in festen Positionen "eingefroren" sind, wodurch sie unterscheidbar werden.

2.2.3 Anwendungsbeispiele

Um mit dem Begriff Entropie vertraut zu werden, diskutieren wir vier Anwendungsbeispiele, zwei aus der Festkörperphysik und zwei aus der kinetischen Gastheorie.

Anwendungsbeispiel 1: magnetischer Festkörper

Unser erstes Beispiel ist ein Festkörper mit N Atomen, die den Spin $1/2$ und ein magnetisches Moment μ haben. In einem Magnetfeld B gibt es für jedes Atom die zwei Energiewerte

$$E_1 = -\mu B, \quad E_2 = +\mu B.$$

Diese Niveaus sind einfach, die Gewichtungsfaktoren sind $g_1 = g_2 = 1$. Die Zustandssumme ist

$$Z = Z(T) = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} = 2 \cosh x \quad \text{mit } x = \beta \mu B = \frac{\mu B}{k_B T}.$$

Die innere Energie und die Entropie sind

$$\begin{aligned} U(T) &= -\frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -N \mu B \tanh x = -N \mu B \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right), \\ S(T) &= k_B N \ln (e^x + e^{-x}) + \frac{U}{T}. \end{aligned}$$

Die Funktionen $U(T)$ und $S(T)$ sind in Abb. 2.2 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Zwei Grenzfälle sind interessant:

a) Sehr tiefe Temperaturen: $k_B T \ll \mu B$, $x \gg 1$.

Für $T \rightarrow 0$ gehen alle Atome in das untere Energieniveau, $n_1 \rightarrow N$, $n_2 \rightarrow 0$, und die innere Energie wird $U \approx -N \mu B$. Die Entropie geht gegen null

$$S \approx k_B N \frac{\mu B}{k_B T} + \frac{U}{T} \approx \frac{N \mu B}{T} - \frac{N \mu B}{T} = 0.$$

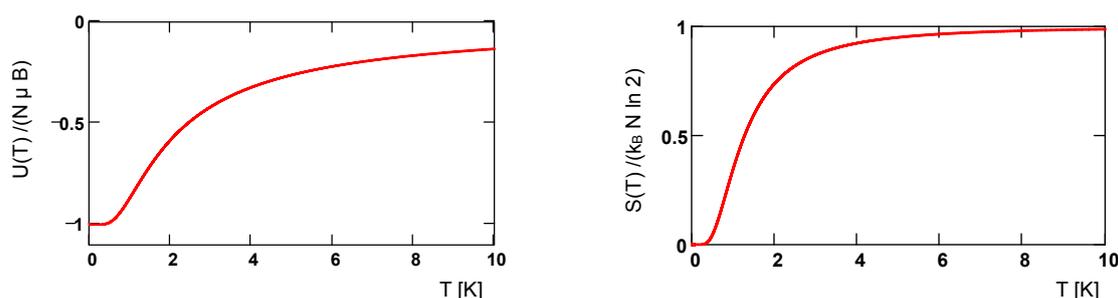


Abbildung 2.2: Die normierte innere Energie $U(T)/(N \mu B)$ und die normierte Entropie $S(T)/(k_B N \ln 2)$ eines magnetischen Festkörpers im Bereich $0 < T < 10$ K. Das magnetische Moment beträgt $\mu = \mu_B$, das Magnetfeld $B = 5$ T.

Dies ist ein sehr wichtiges Resultat, es ist ein Beispiel für den 3. Hauptsatz der Thermodynamik, aus dem folgt, dass die Entropie am absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwindet. (Hier wird vorausgesetzt, dass sich das System im statistischen Gleichgewicht befindet). Aus der Sicht der statistischen Mechanik ist das leicht verständlich: im Limes $T \rightarrow 0$ gehen alle Teilchen in das tiefste Energieniveau. Die Zahl der Mikrozustände sinkt dadurch auf $P = 1$ ab, und es wird $S = k_B \ln P = 0$.

b) Sehr hohe Temperaturen: $k_B T \gg \mu B$, $x \ll 1$.

$$e^{\pm x} \approx 1 \pm x, \quad Z \approx 2, \quad n_1 \approx n_2 \approx N/2.$$

Die Teilchen sind nahezu gleichverteilt auf die beiden Energieniveaus. Die innere Energie geht gegen null

$$U \approx \frac{N}{2} \mu B [-(1+x) + (1-x)] = -N \mu B \frac{\mu B}{k_B T} \approx 0.$$

Die Entropie wird

$$S \approx k_B N \ln 2 = k_B \ln(2^N).$$

Auch dies ist leicht zu verstehen: bei Gleichbesetzung der beiden Niveaus hat jedes Atom zwei Möglichkeiten, d.h. die Zahl der Mikrozustände ist $P = 2^N$.

Anwendungsbeispiel 2: Einstein-Modell der Gitterschwingungen

Im zweiten Beispiel analysieren wir das thermodynamische Verhalten von N' Atomen in einem Kristall. Jedes Atom kann in drei orthogonalen Richtungen (x , y oder z) um seine Ruhelage schwingen, so dass wir ein Ensemble von $N = 3N'$ harmonischen Oszillatoren haben. Die Wärmekapazität eines elektrischen Isolators beruht auf den Gitterschwingungen. In dem von Einstein vorgeschlagenen Modell wird zur Vereinfachung angenommen, dass es nur eine einzige Schwingungsfrequenz ω gibt ($\omega = 2\pi f$ ist an sich eine Kreisfrequenz, die wir aber zur Vereinfachung "Frequenz" nennen). In der genaueren Debye-Theorie wird ein Frequenzspektrum angesetzt, siehe Kap. 3.

In unserem Festkörpermodell haben wir ein Ensemble von N harmonischen Oszillatoren der Quantenenergie $\epsilon = \hbar\omega$, die die äquidistanten Energieniveaus

$$E_i = (i + 1/2)\hbar\omega, \quad i = 0, 1, 2, \dots$$

einnehmen können. Diese Niveaus sind einfach (nicht entartet), also sind die Gewichtungsfaktoren $g_i = 1$. Selbstverständlich gibt es nur endlich viele Niveaus, denn die maximal zulässige Schwingungsenergie muss kleiner als die Ablöseenergie der Atome aus dem Kristall sein. Wenn E_k die maximale Energie ist (wobei $k \gg 1$ angenommen wird), so wird die Zustandssumme

$$Z = Z(\beta) = \sum_{i=0}^k e^{-\beta E_i} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{i=0}^k x^i \quad \text{mit} \quad x = e^{-\beta \hbar \omega} < 1.$$

Die geometrische Reihe kann leicht summiert werden:

$$\sum_{i=0}^k x^i = \frac{1 - x^{k+1}}{1 - x} \approx \frac{1}{1 - x} \quad \text{für} \quad k \gg 1.$$

Daher wird

$$Z(\beta) = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}.$$

Die innere Energie berechnen wir durch Differentiation

$$U = -\frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = N \frac{\hbar \omega}{2} \frac{1 + e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}.$$

Die mittlere Energie pro Oszillator ist

$$u = \frac{U}{N} = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (2.25)$$

Dies ist eine sehr wichtige Formel. Der erste Term ist die Nullpunktsenergie, die jeder harmonische Oszillator in der Quantenmechanik besitzt. Der zweite Term ist die mittlere Anregungsenergie des Oszillators bei der Temperatur T . Man kann diese Energie auch in der Form schreiben

$$u_{\text{anr}} = \hbar \omega \cdot w_{\text{anr}} \quad \text{mit} \quad w_{\text{anr}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1},$$

wobei w_{anr} die Wahrscheinlichkeit ist, dass der Oszillator thermisch angeregt ist. In Kap. 3.3.2 werden wir sehen, dass die gleiche Formel aus der Bose-Einstein-Statistik folgt, siehe Gl. (3.8).

Die Entropie berechnen wir mit der Formel $S = N k_B \ln Z + U/T$:

$$S = k_B N \left[\frac{\hbar \omega}{k_B T} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} - \ln \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) \right) \right]. \quad (2.26)$$

Die Wärmekapazität wird wie folgt berechnet

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = k_B N \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2}. \quad (2.27)$$

Auch hier sind die beiden Grenzfälle interessant:

a) Sehr tiefe Temperaturen: $k_B T \ll \hbar \omega$, $x = \hbar \omega / k_B T \gg 1$.

$$S = k_B N [x e^{-x} - \ln(1 - e^{-x})] \rightarrow 0, \quad C = k_B N x^2 e^{-x} \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad x \rightarrow \infty.$$

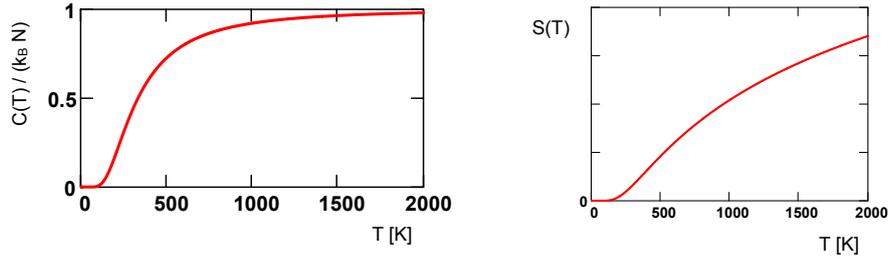


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität $C(T)$ und Entropie $S(T)$ eines Systems von Oszillatoren (Einstein-Modell der Gitterschwingungen).

Auch in diesem Beispiel verschwindet die Entropie am absoluten Nullpunkt, und die Wärmekapazität geht dort ebenfalls gegen null. Der 3. Hauptsatz ist erfüllt.

b) Sehr hohe Temperaturen: $k_B T \gg \hbar \omega$, $x \ll 1$.

$$C \approx k_B N \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2} = k_B N.$$

Für 1 Mol ist $N = 3N_A$ (mit $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Avogadro-Zahl) und $C = 3N_A k_B = 3R$. Dies ist das Gesetz von Dulong und Petit.

Anwendungsbeispiel 3: irreversible Expansion eines Gases

Ein Zylinder mit Volumen $2V$ ist durch eine Folie unterteilt. In der linken Hälfte befindet sich ein Gas mit N Atomen, die rechte Hälfte ist evakuiert. Jetzt platzt die Folie, und das Gas verteilt sich gleichmässig auf das Gesamtvolumen $2V$. Frage: wie ändert sich die Entropie?

Nach Gl. (2.24) gilt für den Anfangszustand:

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{5}{2} k_B N + k_B N \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right) \\ &= \frac{5}{2} k_B N + k_B N \ln \left(\frac{1}{N} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right) + k_B N \ln V \end{aligned} \quad (2.28)$$

und für den Endzustand:

$$\begin{aligned} S_2 &= \frac{5}{2} k_B N + k_B N \ln \left(\frac{2V}{N} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right) \\ &= \frac{5}{2} k_B N + k_B N \ln \left(\frac{1}{N} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right) + k_B N \ln(2V). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Dabei sind die beiden ersten Terme in den Gln. (2.28) und (2.29) vom Volumen unabhängige Funktionen der Temperatur. Bei der Expansion ändert sich die Temperatur nicht, da wir ein ideales Gas vorausgesetzt haben (in realen Gasen bewirken die intermolekularen Kräfte, dass sich die Temperatur bei der Expansion verringert).

Die Entropie wächst bei der Expansion:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B N \ln \left(\frac{2V}{V} \right) = k_B N \ln(2).$$

Für die thermodynamischen Wahrscheinlichkeiten gilt dementsprechend

$$P_2 = 2^N P_1.$$

Dies Resultat ist unmittelbar einleuchtend: wenn sich das Volumen verdoppelt, gibt es für jedes Atom 2 Möglichkeiten, es kann sich in das linke oder das rechte Teilvolumen begeben. Für N Atome sind es 2^N Möglichkeiten. Für 1 Mol ist die Teilchenzahl $N = 6,022 \cdot 10^{23}$. Dann ist 2^N eine ungeheuer große Zahl, und selbst $\ln(2^N) = N \ln 2$ ist riesig. Die Entropie vergrößert sich bei der Expansion ganz enorm. Die Expansion läuft ganz von selbst ab. Die Umkehrung - alle Atome sammeln sich spontan im linken Teilvolumen - ist zwar nicht prinzipiell ausgeschlossen, dieser Vorgang ist aber extrem unwahrscheinlich und wird nie beobachtet werden. Die Expansion nach dem Platzen der Folie ist ein typisch irreversibler Vorgang, dessen Umkehrung nicht vorkommt.

Anwendungsbeispiel 4: Mischung von zwei Gasen

In dem Kasten sei links Helium, rechts Argon, die Teilchenzahlen seien gleich $N_{\text{He}} = N_{\text{Ar}} = N$. Beim Platzen der Trennwand gibt es eine irreversible Vermischung, beide Gase verteilen sich über das Gesamtvolumen. Die Entropieänderungen sind:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{He}} &= k_B 2N \ln 2, & \Delta S_{\text{Ar}} &= k_B N \ln 2, \\ \Delta S &= \Delta S_{\text{He}} + \Delta S_{\text{Ar}} = k_B (2N) \ln 2 > 0. \end{aligned}$$

Die Vermischung ist irreversibel. Die Entropie wächst gewaltig an. Eine spontane Entmischung wird nie beobachtet werden.

Eine spannende Frage ist, was passiert, wenn wir links und rechts das gleiche Gas einfüllen, beispielsweise Helium. In dem Fall sind die Gesamtentropien vor und nach dem Platzen der Wand gemäß Formel (2.24)

$$\begin{aligned} S_1 &= 2 \cdot \left[\frac{5}{2} k_B N + k_B N \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right) \right], \\ S_2 &= \frac{5}{2} k_B (2N) + k_B (2N) \ln \left(\frac{2V}{2N} \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right). \end{aligned}$$

Daraus folgt $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$. Das muss auch so sein, denn wenn links und rechts gasförmiges Helium gleicher Temperatur und Dichte ist, kann sich durch Entfernen der Trennwand nichts ändern. Hätten wir aber mit der Entropieformel (2.22) gerechnet, so wäre $\Delta S > 0$. Denn diese Formel setzt voraus, dass die Heliumatome im linken Teilvolumen von denen im rechten unterschieden werden können. Das ist eine sinnlose Annahme.

2.3 Mikroskopische Deutung der Hauptsätze

2.3.1 1. Hauptsatz

Zunächst wollen wir den 1. Hauptsatz im mikroskopischen Bild deuten. Dazu betrachten wir wieder ein ideales Gas. Die innere Energie des Gases können wir durch Wärmezufuhr oder durch Arbeitsleistung einer externen Kraft erhöhen

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W.$$

Wie in Kap. 1 befinde sich das Gas in einem Zylinder mit verschiebbarem Kolben. Den Zylinder mit Kolben repräsentieren wir im mikroskopischen Bild durch einen Potentialtopf variabler

Länge L . Wenn der Kolben um Δx nach links bewegt wird, verringert sich die Länge des Topfs auf $L' = L - \Delta x$, und die Energieniveaus wachsen dadurch an: $E'_i = E_i + \Delta E_i$. Die innere Energie des Gases ist im mikroskopischen Bild $U = \sum_i n_i E_i$, und ihre Änderung ist

$$\Delta U = \sum_i E_i \Delta n_i + \sum_i n_i \Delta E_i. \quad (2.30)$$

Dies ist die Form des 1. Hauptsatzes in der statistischen Mechanik.

Der erste Term in Gl. (2.30) entspricht der Wärmezufuhr.

$$\sum_i E_i \Delta n_i = \Delta Q. \quad (2.31)$$

Im mikroskopischen Bild bedeutet Wärmezufuhr einen Umbesetzungsvorgang, siehe Abb. 2.4. Das Anheben der Atome auf höhere Niveaus ist "ungeordnet", manche Atome werden auf wesentlich höhere Niveaus gehoben, andere auf weniger hohe und manche Atome werden überhaupt nicht angehoben.

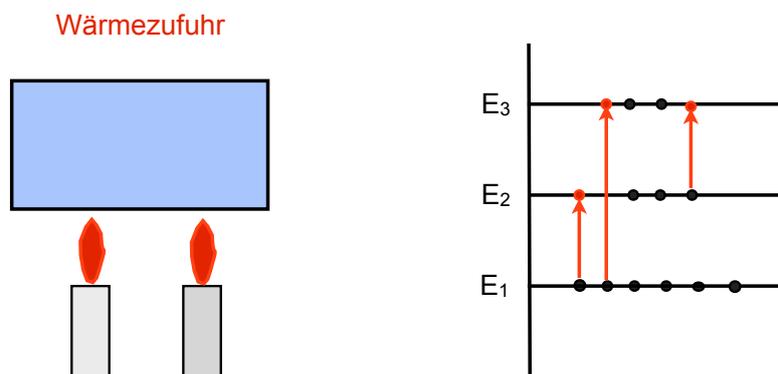


Abbildung 2.4: Mikroskopische Deutung der Wärmezufuhr. Die Energieniveaus bleiben invariant, aber einige Atome werden auf höhere Niveaus angehoben.

Der zweite Term ist ebenfalls leicht zu deuten. Durch Verschiebung des Kolbens, gleichbedeutend mit der Längenänderung des Potentialtopfs, verschieben sich auch die Energieniveaus. Dies ist offensichtlich ein wohlgeordneter Vorgang, der alle Teilchen in gleicher Weise betrifft; alle Teilchen verbleiben auf ihren jeweiligen Niveaus (Abb. 2.5). Dieser Term entspricht der geleisteten Arbeit.

$$\sum_i n_i \Delta E_i = \Delta W. \quad (2.32)$$

2.3.2 2. Hauptsatz, Zusammenhang zwischen Entropie und Wärme

Wir wollen nun zeigen, dass die Definition der Entropie in der phänomenologischen Thermodynamik aus der statistischen Definition hergeleitet werden kann. Dazu betrachten wir wieder unser Musterbeispiel des idealen Gases. Nach Formel (2.23) ist seine Entropie eine Funktion der Zustandssumme

$$S = k_B N \ln Z + \frac{5}{2} k_B N \quad \text{mit} \quad Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}.$$

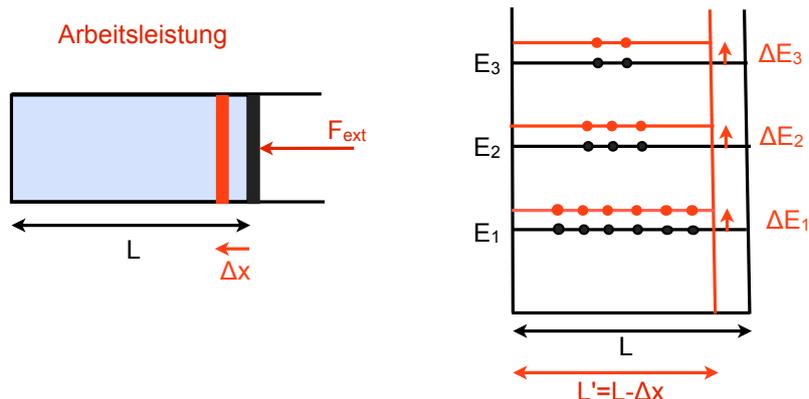


Abbildung 2.5: Mikroskopische Deutung der Arbeitsleistung. Wenn der Kolben durch eine externe Kraft um Δx nach links bewegt wird, verringert sich die Länge des Topfs, $L' = L - \Delta x$. Die Energieniveaus wachsen dadurch an. Alle Teilchen bleiben auf ihren jeweiligen Energieniveaus.

Das Gas durchlaufe eine reversible Expansion, wobei die Teilchenzahl N konstant gehalten wird. Die Änderung der Entropie ist

$$\Delta S = k_B N \frac{\Delta Z}{Z}, \quad \Delta Z = -\beta \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \Delta E_i - \sum_i g_i e^{-\beta E_i} E_i \Delta \beta.$$

Nun benutzen wir $\beta = 1/(k_B T)$ und finden

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B N \frac{\Delta Z}{Z} = -\frac{1}{T} \sum_i \underbrace{\frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i}}_{n_i} \Delta E_i + \frac{1}{T^2} \sum_i \underbrace{\frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i} E_i}_{n_i E_i} \Delta T \\ &= -\frac{1}{T} \sum_i n_i \Delta E_i + \frac{U}{T^2} \Delta T = \frac{-\Delta W}{T} + \frac{U}{T^2} \Delta T = \frac{-\Delta W}{T} + \frac{\Delta U}{T}. \end{aligned}$$

Nach dem 1. Hauptsatz ist $\Delta U = \Delta W + \Delta Q$, und es folgt die wichtige Beziehung zwischen der Entropieerhöhung und der in einem reversiblen Prozess absorbierten Wärme

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T}. \quad (2.33)$$

Dies ist genau die Definitionsgleichung (1.20) der Entropie in der phänomenologischen Thermodynamik.

Eine irreversible Expansion liegt z.B. vor, wenn wir dem Gas durch Platzen einer Folie die Ausbreitung in ein größeres Volumen erlauben. In diesem Fall wird keine Wärme zugeführt, da das Gas bei freier Expansion ins Vakuum keine Arbeit leistet und weil die innere Energie eines idealen Gases unabhängig vom Volumen ist. Die Entropie ändert sich jedoch genau so wie im reversiblen Fall. Daraus folgt

$$\Delta S > \frac{\Delta Q_{\text{irrev}}}{T} = 0. \quad (2.34)$$

Kapitel 3

Quantenstatistik

In der Quantenstatistik wird die Nichtunterscheidbarkeit der Teilchen (Atome, Moleküle, Elektronen, Protonen, Neutronen) explizit berücksichtigt. Dabei kommen wir bei Fermionen und Bosonen zu verschiedenen Ergebnissen. Einzelne Energieniveaus kann man bei Fermionen nicht betrachten, da sie wegen des Ausschließungsprinzips mit maximal zwei Teilchen besetzt werden dürfen. Wir nutzen die Tatsache aus, dass die Energieniveaus unter normalen Umständen außerordentlich dicht liegen. So sind einem O_2 -Molekül bei Zimmertemperatur und Normaldruck mehr als 10^{30} Niveaus zugänglich. Wir fassen sehr viele Niveaus zu Gruppen zusammen und ordnen $g_i \gg 1$ Niveaus der Energie E_i zu. Auf diese Weise können wir Besetzungszahlen $n_i \gg 1$ auch für Fermionen realisieren (wobei die Besetzungszahlen n_i sehr viel kleiner als die Zahl g_i der Niveaus bleiben sollten).

3.1 Fermi-Dirac-Verteilung

Die Zahl der Möglichkeiten, n_i ununterscheidbare Teilchen auf g_i Niveaus zu verteilen mit der Einschränkung, dass maximal 1 Teilchen pro Niveau erlaubt ist, berechnen wir wie folgt.

1. Teilchen: g_i Möglichkeiten,
2. Teilchen: $(g_i - 1)$ Möglichkeiten,
- n_i -tes Teilchen: $(g_i - n_i)$ Möglichkeiten.

Insgesamt sind dies

$$g_i(g_i - 1)\dots(g_i - n_i) = \frac{g_i!}{(g_i - n_i)!}$$

Möglichkeiten. Nun kommt die Bedingung der Nichtunterscheidbarkeit: eine beliebige Permutation der n_i Fermionen führt zum gleichen Ergebnis, so dass die Zahl der Möglichkeiten, n_i Fermionen auf g_i Niveaus zu verteilen, gegeben ist durch

$$\frac{g_i!}{(g_i - n_i)! n_i!}.$$

Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit ist das Produkt dieser Ausdrücke für $i = 1\dots k$:

$$P_{\text{Fermi}}(n_1, n_2, \dots, n_k) = \frac{g_1! g_2! \dots g_k!}{(g_1 - n_1)! (g_2 - n_2)! \dots (g_k - n_k)! n_1! n_2! \dots n_k!}. \quad (3.1)$$

Wir üblich suchen wir das Maximum von $\ln P$ mit den Nebenbedingungen

$$N = \sum_i n_i = \text{const}, \quad U = \sum_i n_i E_i = \text{const}.$$

Der Logarithmus von P wird unter Benutzung der Stirling-Formel

$$\ln P = \sum_i (\ln(g_i!) - \ln(g_i - n_i)!) - \ln(n_i!) \approx \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)].$$

Da die Multiplizitäten g_i konstant sind, gilt $dg_i = 0$, und wir erhalten

$$d \ln P = - \sum_i (\ln n_i - \ln(g_i - n_i)) dn_i = 0 \quad (3.2)$$

mit den Nebenbedingungen

$$dN = \sum_i dn_i = 0, \quad dU = \sum_i E_i dn_i = 0.$$

Die erste Gleichung wird mit α multipliziert, die zweite mit β , und beides wird zu der Gleichung (3.2) addiert. Die Parameter α und β werden so bestimmt, dass für alle i gilt:

$$\ln n_i - \ln(g_i - n_i) + \alpha + \beta E_i = 0 \quad \Rightarrow \quad n_i / (g_i - n_i) = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}.$$

Daraus folgt die Fermi-Dirac-Verteilung

$$n_i = g_i \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right) + 1}. \quad (3.3)$$

Die *Fermi-Energie* ist dabei definiert durch $E_F = -\alpha k_B T$. Wenn die Energieniveaus sehr dicht liegen, was bei vielen Anwendungen der Fall ist, erweist es sich als zweckmäßig, eine *Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion* einzuführen

$$f_{\text{Fermi}}(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}. \quad (3.4)$$

3.2 Bose-Einstein-Verteilung

Es ist erlaubt, beliebig viele Bosonen auf ein Niveau zu setzen. Um die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten zu ermitteln, gibt es einen witzigen Trick (s. Alonso-Finn [1]). Wir betrachten $g \gg 1$ Kästen und $n \gg 1$ Bosonen (wobei aber die Bedingung $1 \ll n \ll g$ erfüllt sein muss). Zwischen den g Kästen gibt es $g - 1$ Trennwände. Der Trick besteht nun darin, die n Teilchen und die $g - 1$ Trennwände zu $n + g - 1$ Objekten zusammen zu fassen. Aus einer beliebigen gewählten Anordnung dieser Objekte kann man jede andere Anordnung durch eine geeignete Permutation der Objekte erzeugen. Es gibt insgesamt $(n + g - 1)!$ Permutationen. Eine Permutation der Wände untereinander oder eine Permutation der Teilchen untereinander ergibt nichts Neues. Wir müssen daher durch $n!$ und $(g - 1)!$ dividieren, so dass die Zahl der verschiedenen Möglichkeiten wird

$$\frac{(n + g - 1)!}{(g - 1)! n!}.$$

Dies machen wir für alle Energien E_i und multiplizieren die entsprechenden Ausdrücke:

$$P_{\text{Bose}}(n_1, \dots, n_k) = \frac{(n_1 + g_1 - 1)! \dots (n_k + g_k - 1)!}{(g_1 - 1)! n_1! \dots (g_k - 1)! n_k!}. \quad (3.5)$$

Wie üblich wird das Maximum von $\ln P$ unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen $N = \sum_i n_i = \text{const}$, $U = \sum_i n_i E_i = \text{const}$ bestimmt. Das Ergebnis ist die Bose-Einstein-Verteilung

$$n_i = g_i \cdot \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_i} - 1}. \quad (3.6)$$

Photonen sind Bosonen, unterscheiden sich aber von anderen Bosonen wie He^4 -Atomen in einem wesentlichen Punkt: da Photonen von Materie emittiert oder absorbiert werden können, ist ihre Anzahl nicht konstant. Somit entfällt die Nebenbedingung $\sum_i n_i = \text{const}$, und damit entfällt auch der Parameter α . Die modifizierte Bose-Einstein-Verteilung für Photonen lautet

$$n_i = g_i \cdot \frac{1}{e^{\beta E_i} - 1}. \quad (3.7)$$

Wenn die Energieniveaus sehr dicht liegen, erweist es sich auch hier als zweckmäßig, eine Verteilungsfunktion einzuführen

$$f_{\text{Bose}}(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1}. \quad (3.8)$$

Vergleich der drei Verteilungen

Um die Gemeinsamkeiten und Verschiedenheiten der drei Verteilungen zu erkennen, schreiben wir sie in der folgenden Form

$$\begin{array}{ll} \text{Boltzmann} & n_i = \frac{g_i}{(e^{\alpha + \beta E_i} + 0)}, \\ \text{Fermi-Dirac} & n_i = \frac{g_i}{(e^{\alpha + \beta E_i} + 1)}, \\ \text{Bose-Einstein} & n_i = \frac{g_i}{(e^{\alpha + \beta E_i} - 1)}. \end{array}$$

Bei hinreichend verdünnten Systemen, beispielsweise in Gasen unter Normalbedingungen, ist $n_i \ll g_i$, und der Exponentialterm im Nenner ist groß gegen 1; in diesem Fall gehen die Quantenverteilungen in die klassische Boltzmannverteilung über. Daher darf man in der kinetischen Gastheorie meistens mit der Boltzmannverteilung rechnen. Es gibt allerdings bemerkenswerte Ausnahmen, die wir uns im Folgenden ansehen. Für das "Photonengas" in erhitzten Hohlräumen muss man grundsätzlich die modifizierte Bose-Einstein-Statistik verwenden. Das "Elektronengas" in Metallen ist derartig hoch konzentriert, dass unbedingt die Fermi-Dirac-Verteilung verwendet werden muss.

3.3 Anwendungen der Bose-Einstein-Statistik

Zwei besonders wichtige Anwendungsgebiete der Bose-Einstein-Statistik sind die Plancksche Strahlungsformel und die Wärmekapazität von Festkörpern.

3.3.1 Die Plancksche Strahlungsformel

Der 14. Dezember 1900 war der Geburtstag der Quantentheorie: Max Planck stellte auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft seine Theorie der Strahlung des "schwarzen Körpers" vor.

Unter einem schwarzen Körper versteht man einen Körper, der alle einfallende Strahlung zu 100% absorbiert. Eine mattschwarz gefärbte Metall- oder Kunststoffoberfläche erfüllt dies Kriterium nur unvollkommen. Die beste Approximation ist ein Hohlraum mit dunklen Wänden, in den die Strahlung durch eine kleine Öffnung eintritt. Durch vielfache Absorption und Reflexion im Innern wird die Strahlung immer weiter abgeschwächt, und es besteht nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit, dass Strahlung durch die Öffnung wieder entweicht. Diese Öffnung sieht also sehr "schwarz" aus.

Die Rayleigh-Jeans-Formel

Zunächst kann man versuchen, die Hohlraumstrahlung mit der klassischen statistischen Mechanik zu behandeln. Dazu werden die möglichen Eigenschwingungen des elektromagnetischen Feldes in einem geschlossenen Kasten ermittelt, der die Form eines Würfels der Kantenlänge L hat. Die sich daraus ergebende Zustandsdichte wird in Anhang A.3 berechnet und lautet

$$g(\omega)d\omega = L^3 \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega. \quad (3.9)$$

Die optischen Eigenschwingungen werden als harmonische Oszillatoren angesehen, und jedem dieser Oszillatoren wird nach dem klassischen Gleichverteilungssatz die mittlere thermische Energie $k_B T$ zugeordnet (jeweils $k_B T/2$ für die kinetische und die potentielle Energie). Die Strahlungsenergie im (Kreis)-Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$ ist

$$U_{\text{klass}}(\omega, T)d\omega = g(\omega) \cdot k_B T d\omega = L^3 \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T d\omega.$$

Üblicherweise gibt man die spektrale Energiedichte ρ an, die Energie pro Frequenzeinheit und Volumeneinheit. Wir erhalten sie, indem wir die obige Gleichung durch das Volumen $V = L^3$ des Kastens dividieren:

$$\rho_{\text{klass}}(\omega, T)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T d\omega. \quad (3.10)$$

Dies ist die Formel von Rayleigh und Jeans, die um 1900 vorgestellt wurde. Sie ist äußerst problematisch, denn die vorhergesagte Strahlungsenergie wächst quadratisch mit der Frequenz an und divergiert sogar im Limes $\omega \rightarrow \infty$. Das ist natürlich völlig unvereinbar mit dem Energie-Erhaltungssatz. Im Rahmen der klassischen Physik konnte aber niemand eine Lösung dieses Problems finden, und daher wurde der Ausdruck "Ultraviolett-Katastrophe" geprägt.

Die Planck-Formel

Max Planck fand schließlich einen Ausweg aus dieser existenziellen Krise der klassischen Physik, aber der Preis war hoch. Er sah sich gezwungen, radikal neue Konzepte einzuführen. Planck postulierte, dass die Energie der Eigenschwingungen proportional zu ihrer Frequenz ist und dass sie - im krassen Gegensatz zur klassischen Mechanik oder Elektrodynamik - keine kontinuierliche Variable ist, sondern nur diskrete, äquidistante Werte annehmen kann. Die von Planck hergeleitete Strahlungsformel lautet

$$\rho_{\text{th}}(\omega, T)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} d\omega. \quad (3.11)$$

Sie wurde von Planck so konstruiert, dass sie die experimentellen Daten sehr gut reproduziert. Die mit Gl. (3.11) berechnete Strahlungsleistung wächst zunächst quadratisch mit ω an, durchläuft dann ein Maximum und fällt zu hohen Frequenzen auf null ab. Im Bereich kleiner Frequenzen stimmt sie mit der nach Rayleigh-Jeans berechneten Strahlungsleistung überein. Das ist im rechten Bild der Abb. 3.10 gut zu erkennen und ist auch mathematisch leicht verständlich. Für $\hbar\omega \ll k_B T$ gilt

$$e^{\hbar\omega/(k_B T)} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad \text{und} \quad \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} \approx k_B T.$$

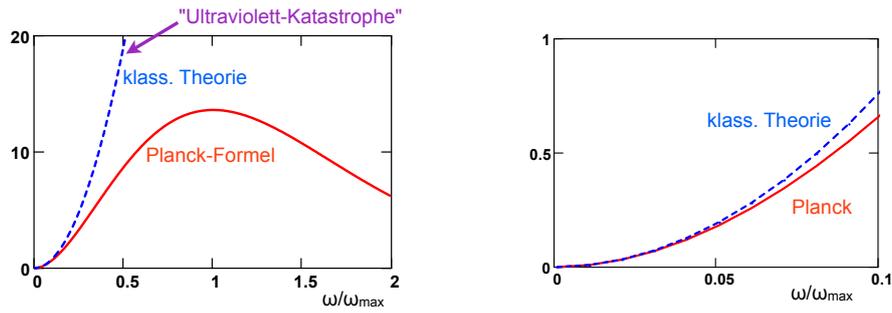


Abbildung 3.1: Vergleich der Strahlungsformeln von Planck (durchgezogene rote Kurven) und Rayleigh-Jeans (gestrichelte blaue Kurven). Aufgetragen ist jeweils $\rho(\omega, T)$ als Funktion der normierten Frequenz ω/ω_{\max} , wobei ω_{\max} die Frequenz ist, bei der die Planck-Kurve ihr Maximum erreicht. Die Strahlungsformeln stimmen nur bei sehr kleinen Werten von ω/ω_{\max} überein.

Wir diskutieren hier nicht die Planck'sche Herleitung seiner Strahlungsformel, sondern präsentieren eine modernere Herleitung unter Benutzung der uns heute zur Verfügung stehenden Hilfsmittel, die um 1900 unbekannt waren. Die spektrale Energiedichte ergibt sich als Produkt der Zustandsdichte $g(\omega)$ gemäß Gl. (A.8), der Photonen-Energie $\hbar\omega$ und der Bose-Einstein-Verteilungsfunktion $f_{\text{Bose}}(\hbar\omega, T)$ gemäß Gl. (3.8):

$$\rho_{\text{th}}(\omega, T) = g(\omega) \cdot \hbar\omega \cdot f_{\text{Bose}}(\hbar\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (3.12)$$

Oft trägt man die Strahlungsenergiedichte als Funktion der Wellenlänge auf (siehe Abb. 3.2). Wegen $\omega = 2\pi c/\lambda$, $d\omega = -2\pi c/\lambda^2 d\lambda$ lautet die Planck-Formel dann

$$\rho_{\text{th}}(\lambda, T)d\lambda = \frac{16\pi^2 \hbar c}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{2\pi\hbar c/(\lambda k_B T)} - 1} d\lambda. \quad (3.13)$$

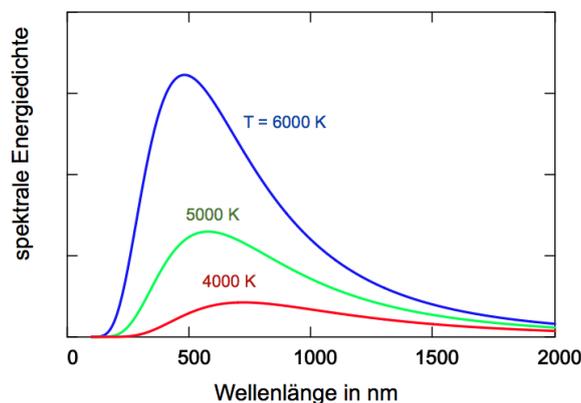


Abbildung 3.2: Die thermische Strahlungsenergiedichte als Funktion der Wellenlänge für Temperaturen von 6000, 5000 und 4000 Kelvin.

3.3.2 Wärmekapazität von Festkörpern

Die thermische Energie eines Festkörpers steckt vorwiegend in den Schwingungen, die die Atome um ihre Ruhelage ausführen. In Metallen können zusätzlich auch noch die frei beweglichen Leitungselektronen thermische Energien aufnehmen, aber infolge des Ausschließungsprinzips ist ihr Beitrag zur Wärmekapazität sehr gering; dies wird im nächsten Abschnitt erläutert.

Wir betrachten 1 Mol eines Festkörpers, der eine Kristallstruktur besitzt und die Form eines Würfels der Kantenlänge L hat. Jedes der $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Atome im Kristallgitter kann in drei unabhängigen Raumrichtungen schwingen, daher gibt es $3N_A$ Eigenschwingungszustände, also $6N_A$ Freiheitsgrade. (Zur Erinnerung: jedem Schwingungszustand entsprechen 2 Freiheitsgrade, da ein harmonischer Oszillator sowohl kinetische wie potentielle Energie hat). Nach dem Gleichverteilungssatz (1.28) sollte die molare Wärmekapazität¹ den Wert $C = 6 N_A k_B / 2 = 3R$ haben. Dies ist der "klassische Wert", der nach Dulong und Petit benannt ist. Experimentell misst man $C = 3R$ nur bei hinreichend hohen Temperaturen, während bei niedrigen Temperaturen ein viel kleinerer Wert herauskommt. Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ geht C sogar gegen null. Wie bei Molekülen "frieren" auch in Kristallgittern die Schwingungen ein, wenn die Temperatur absinkt. Zur Erklärung braucht man die Quantentheorie.

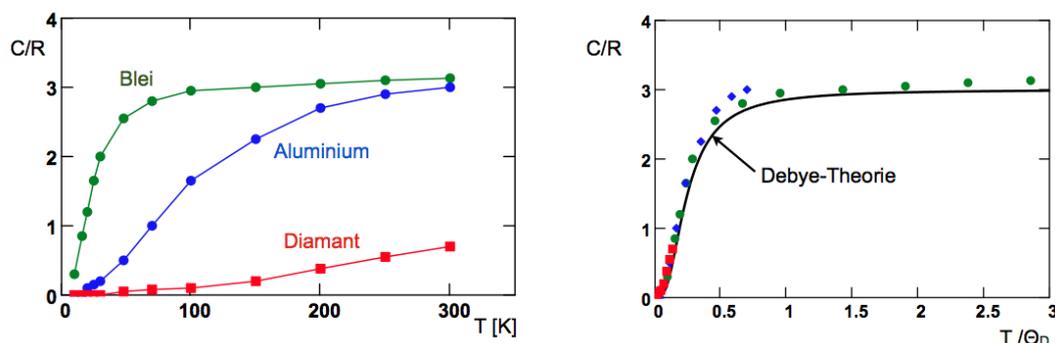


Abbildung 3.3: a) Die molaren Wärmekapazitäten von Blei, Aluminium und Diamant als Funktion der Temperatur T . b) Die molare Wärmekapazität $C(T)$ gemäß der Debye-Theorie, aufgetragen als Funktion der normierten Temperatur T/Θ_D (durchgezogene Kurve). Die experimentellen C -Werte von Blei ($\Theta_D = 105$ K), Aluminium ($\Theta_D = 428$ K) und Diamant ($\Theta_D = 2230$ K) stimmen gut mit der Debye-Theorie überein.

Die gemessenen Wärmekapazitäten von Blei, Aluminium und Diamant sind in Abb. 3.3a als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Kurven sehen extrem unterschiedlich aus. Das weiche Metall Blei erreicht den Dulong-Petit-Wert von $C = 3R$ oberhalb von 100 K, das härtere Aluminium oberhalb von 300 K. Diamant, härtester Stoff überhaupt, kommt überhaupt nicht in den klassischen Bereich. Wie kann man dies seltsame Verhalten erklären?

Das erste brauchbare Modell wurde von Albert Einstein vorgeschlagen, der die Annahme machte, dass die Atome genau eine Schwingungsfrequenz besitzen. Das Einstein-Modell haben wir in Kap. 2.2.3 diskutiert. Eine wesentliche Verfeinerung stammt von Peter Debye. In der von ihm entwickelten Theorie der Wärmekapazität von Festkörpern wird ein breites Frequenzspektrum angenommen. Es wird vorausgesetzt, dass die Frequenz der Gitterschwingungen linear von der Wellenzahl abhängt, $\omega \sim k$. (In Wahrheit tritt eine Dispersion bei Gitterschwingungen auf, die Funktion $\omega = \omega(k)$ ist nichtlinear. Die dadurch bewirkten Korrekturen an der Debye-Theorie

¹Das Volumen eines Festkörpers ändert sich nur geringfügig mit der Temperatur, daher ist die bei Gasen wichtige Unterscheidung von C_V und C_p hier überflüssig.

sind erstaunlich klein).

In Festkörpern gibt es longitudinale und transversale Gitterschwingungen. Die Quanten dieser Schwingungen nennt man *Phononen*. Sie haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den Lichtquanten, den Photonen, und gehorchen wie diese der Bose-Einstein-Statistik. In Anhang A.3 wird gezeigt, dass die Zustandsdichten der transversalen und longitudinalen Phononen sowie die gesamte Zustandsdichte durch folgende Formeln beschrieben werden

$$g_t(\omega) = L^3 \frac{\omega^2}{\pi^2 v_t^3}, \quad g_\ell(\omega) = L^3 \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_\ell^3}, \quad g(\omega) = g_t(\omega) + g_\ell(\omega) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left[\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_\ell^3} \right] \omega^2. \quad (3.14)$$

Dabei ist v_t die Schallgeschwindigkeit für transversale Wellen und v_ℓ die Schallgeschwindigkeit für longitudinale Wellen.

Die Gesamtzahl der unabhängigen Eigenschwingungen erhält man durch Integration über die gesamte Zustandsdichte $g(\omega) = g_t(\omega) + g_\ell(\omega)$. Da diese Zahl den endlichen Wert $3N_A$ hat, folgt daraus die Existenz einer maximalen Frequenz der Gitterschwingungen. Diese wird *Debye-Frequenz* ω_D genannt. Sie berechnet sich aus der Beziehung

$$3N_A = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \frac{L^3}{2\pi^2} \left[\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_\ell^3} \right] \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = \frac{L^3}{2\pi^2} \left[\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_\ell^3} \right] \frac{\omega_D^3}{3}. \quad (3.15)$$

Die der Maximalfrequenz entsprechende *Debye-Temperatur* wird durch folgende Gleichung definiert

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D. \quad (3.16)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3.14) und (3.15) findet man eine sehr einfache Darstellung für die gesamte Zustandsdichte

$$g(\omega) = \frac{9N_A}{\omega_D^3} \omega^2. \quad (3.17)$$

Um die innere Energie des Festkörpers zu berechnen, multiplizieren wir die Zustandsdichte $g(\omega)$ mit der Phononen-Energie $\hbar\omega$ und der Bose-Einstein-Verteilungsfunktion (3.8) und integrieren über die Frequenz.

$$U(T) = \int_0^{\omega_D} g(\omega) \hbar\omega f_{\text{Bose}}(\hbar\omega, T) d\omega = \frac{9N_A}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} d\omega. \quad (3.18)$$

Die molare Wärmekapazität ist

$$C(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{9N_A}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar^2 \omega^4}{k_B T^2} \frac{e^{\hbar\omega/(k_B T)}}{(e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1)^2} d\omega.$$

Mit der Abkürzung $x = \hbar\omega/(k_B T)$ kann man die Wärmekapazität wie folgt schreiben

$$C(T) = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}. \quad (3.19)$$

Wir betrachten zunächst die folgenden Grenzfälle:

(1) Sehr hohe Temperaturen, $T \gg \Theta_D$.

Wegen $\omega \leq \omega_D$ gilt dann im Integranden

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \leq \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\Theta_D}{T} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad e^x \approx 1 + x, \quad \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \approx x^2,$$

man kann also den Integranden näherungsweise durch x^2 ersetzen. Damit wird

$$C \approx 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 = 3R \quad \text{für } T \gg \Theta_D. \quad (3.20)$$

Für Temperaturen weit oberhalb der Debye-Temperatur gilt somit das klassische Dulong-Petit-Gesetz.

(2) Sehr tiefe Temperaturen, $T \ll \Theta_D$.

Die obere Grenze des Integrals in Gl. (3.19) ist $\Theta_D/T \gg 1$, näherungsweise ersetzen wir sie durch ∞ und erhalten

$$C(T) \approx 9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx}_{4\pi^4/15} \sim T^3 \quad \text{für } T \ll \Theta_D. \quad (3.21)$$

Bei tiefen Temperaturen ist C proportional zur dritten Potenz der Temperatur und verschwindet im Grenzfall $T \rightarrow 0$. Der 3. Hauptsatz ist erfüllt.

Um die Wärmekapazität für beliebige Temperaturen zu berechnen, kann die Gleichung (3.19) leicht mit einem Programm wie Mathematica oder MathCad numerisch ausgewertet werden. In Abb. 3.3b wird C als Funktion der normierten Temperatur T/Θ_D gezeigt. In dieser Darstellung stimmen die experimentellen Daten der verschiedenen Substanzen sehr gut der universellen theoretischen Kurve überein. Dies ist ein bemerkenswerter Erfolg der Debye-Theorie.

3.4 Anwendung der Fermi-Dirac-Statistik: Elektronengas in Metallen

Metalle werden von Elementen der ersten drei Hauptgruppen des Periodischen Systems der Elemente gebildet. Die Valenzelektronen sind im Kristall nicht mehr individuellen Atomen zugeordnet, sondern können sich nahezu ungehindert durch den gesamten Kristall bewegen. Dies erklärt die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit der Metalle. Das Modell des freien Elektronengases wurde bereits vor der Entwicklung der Quantentheorie aufgestellt. Paul Drude konstruierte eine Theorie der elektrischen Leitung und des Ohmschen Widerstandes, die - bei richtiger Deutung - auch heute noch ihren Wert hat. Die Quantentheorie und insbesondere das Ausschließungsprinzip führen aber insgesamt zu einschneidenden Modifikationen der klassischen Beschreibung.

3.4.1 Wellenfunktionen und Zustandsdichte

In einer vereinfachten Modellrechnung wird das periodische Potential im Innern eines Metalls ignoriert und durch einen Potentialtopf mit flachem Boden ersetzt. Das Metallstück habe die Form eines Würfels der Kantenlänge L , das Volumen ist $V = L^3$. Es wird ein kubisches Kristallgitter mit einem Atom pro Elementarzelle gewählt, und die Länge L wird als sehr gross im Vergleich zu atomaren Dimensionen angenommen. Ein typischer Wert ist $L = 2 \text{ cm}$. Innerhalb des Topfes wird $V(x, y, z) = 0$ gesetzt, außerhalb hat es den Wert $V(x, y, z) = +V_0$. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi(x, y, z) \quad (3.22)$$

muss mit den geeigneten Randbedingungen gelöst werden. Für einen Potentialtopf endlicher Tiefe wird das recht kompliziert, siehe Kap. 3 in Ref. [2], aber hier machen wir uns das Leben

leicht und benutzen die einfachen Randbedingungen eines Potentialtopfs mit unendlich hohen Wänden:

$$\psi(0, y, z) = \psi(L, y, z) = 0, \quad \psi(x, 0, z) = \psi(x, L, z) = 0, \quad \psi(x, y, 0) = \psi(x, y, L) = 0.$$

Die Lösungen sind stehende Wellen

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{L^{3/2}} \sin(k_1 x) \sin(k_2 y) \sin(k_3 z). \quad (3.23)$$

Die Zeitabhängigkeit ist wie bei allen Schrödinger-Wellenfunktionen von der Form $\exp(-i\omega t)$ mit der Kreisfrequenz $\omega = E/\hbar$. Für die Komponenten des Wellenvektors gilt

$$k_j = n_j \frac{\pi}{L} \quad \text{mit} \quad n_j = 1, 2, 3, \dots \quad (3.24)$$

Die Energie-Eigenwerte sind quantisiert

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{2\pi x}{L} \right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (3.25)$$

Da das Potential im Topf null ist, sind diese Energiewerte identisch mit den kinetischen Energien der Teilchen.

Unter der Zustandsdichte versteht man die Zahl der Energieniveaus im Intervall $[E, E + dE]$. In Anhang A wird bewiesen, dass die Zustandsdichte eines dreidimensionalen Elektronengases durch folgenden Ausdruck gegeben ist

$$g(E)dE = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE. \quad (3.26)$$

Sie wächst proportional zur Wurzel aus der (kinetischen) Energie an.

Anmerkung: In dünnen Halbleiterschichten kann man 2D-Elektronengase realisieren, sie haben eine von der Energie unabhängige Zustandsdichte.

3.4.2 Fermi-Energie

Wie werden die Energieniveaus besetzt? Im Kristallvolumen $V = L^3$ gibt es $N = (L/a)^3$ Atome. Wenn man 1 Leitungselektron pro Atom annimmt, so gibt es auch N Elektronen, d.h. die Elektronendichte ist $n = N/V$. Bei niedriger Temperatur werden die Energieniveaus von unten her mit jeweils 2 Elektronen entgegengesetzter Spinausrichtung besetzt (Abb. 3.4). Die *Fermi-Energie* gibt an, bis zu welcher Höhe die Niveaus besetzt werden müssen, damit alle Elektronen untergebracht werden können. Anschaulich gesprochen entspricht sie der Füllhöhe in einer Badewanne. Die Fermi-Energie muss nicht mit einem der Energieniveaus zusammenfallen, generell liegt sie zwischen dem höchsten besetzten Energieniveau und dem nächsten freien Niveau. Man kann sie berechnen, indem man die Bedingung ausnutzt, dass das Integral über die Zustandsdichte gleich der Zahl der Elektronen sein muss:

$$N = \int_0^{E_F} g(E)dE = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} E_F^{3/2}, \quad V = L^3.$$

Dies führt zu der wichtigen Formel

$$E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{3/2}, \quad n = \frac{N}{V}. \quad (3.27)$$

Die Austrittsarbeit $W_a = V_0 - E_F$ des Metalls ist die Energie, die aufzuwenden ist, wenn man ein Elektron aus dem Metall entfernen möchte. Sie entspricht in unserem Badewannenmodell dem Höhenunterschied zwischen der Wasseroberfläche und dem Wannenrand. Die Austrittsarbeit spielt eine wichtige Rolle bei der Interpretation des photoelektrischen Effekts und der Glühemission von Elektronen aus Festkörpern.

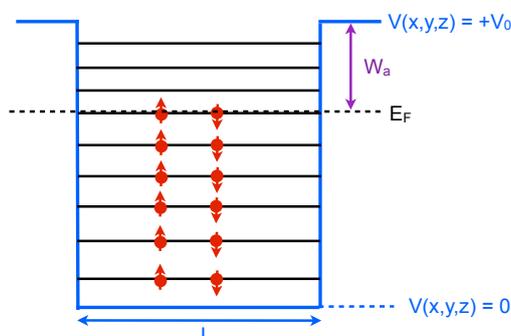


Abbildung 3.4: Besetzung der Energieniveaus mit je zwei Elektronen und die Lage der Fermi-Energie. Gezeigt wird auch die Austrittsarbeit W_a . Der Übersichtlichkeit halber werden in diesem Bild nur wenige Energieniveaus gezeigt. In Wahrheit ist die Anzahl der Niveaus extrem hoch, wenn die Kantenlänge L des Metallwürfels im cm -Bereich liegt.

Die Fermi-Energie der Metalle ist sehr hoch, sie beträgt 5,51 eV bei Silber und 7,04 eV bei Kupfer. Dies ist viel größer als typische thermische Energien, $k_B T = 0,025 \text{ eV}$ bei $T = 300 \text{ K}$. Die Gesamtenergie des Elektronengases ist

$$U = \int_0^{E_F} E g(E) dE = \frac{3}{5} N E_F.$$

Die mittlere kinetische Energie eines Elektrons ist

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{5} E_F \approx 3 \text{ eV} \gg \frac{3}{2} k_B T. \quad (3.28)$$

Die Elektronen im Metall verhalten sich offensichtlich ganz anders als die Teilchen in einem normalen Gas. Man spricht von einem *entarteten Fermi-Gas*².

3.4.3 Wärmekapazität des Elektronengases

Die innere Energie eines klassischen Gases ist proportional zur absoluten Temperatur, und die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist unabhängig von T (abgesehen von der unmittelbaren Nähe des absoluten Nullpunkts). Für ein Mol eines atomares Gases gilt $U = 3/2 N_A k_B T$ und $C_V = 3/2 N_A k_B = 3/2 R$. Bei dem Elektronengas in einem Metall ist die innere Energie viel größer als bei einem klassischen Gas, aber sie ändert sich nur sehr wenig mit wachsender Temperatur. Die Wärmekapazität ist viel geringer als im klassischen Fall, und sie ist nicht konstant, sondern hängt linear von T ab. Dies wollen wir jetzt untersuchen.

²Traditionell haben Physiker eine kuriose Vorstellung von der Bedeutung des Wortes “Entartung” (*degeneracy*), das ist uns schon in der Quantenmechanik begegnet. Nach der unerträglichen Diffamierung der modernen Kunst als “Entartete Kunst” durch das Nazi-Regime sollte man diese Bezeichnungsweise eigentlich aufgeben, Tradition und Beharrungsvermögen sind aber wohl zu stark.

Für Elektronen und andere Spin-1/2-Teilchen ist die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Energieniveaus E nicht durch den Boltzmann-Faktor $\exp(-E/(k_B T))$ der klassischen Thermodynamik gegeben, sondern man muss stattdessen die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion³ verwenden:

$$f_{\text{Fermi}}(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) + 1}. \quad (3.29)$$

Die Zahl der Elektronen im Energieintervall $[E, E + dE]$ ist

$$N(E, T)dE = g(E)f_{\text{Fermi}}(E, T)dE. \quad (3.30)$$

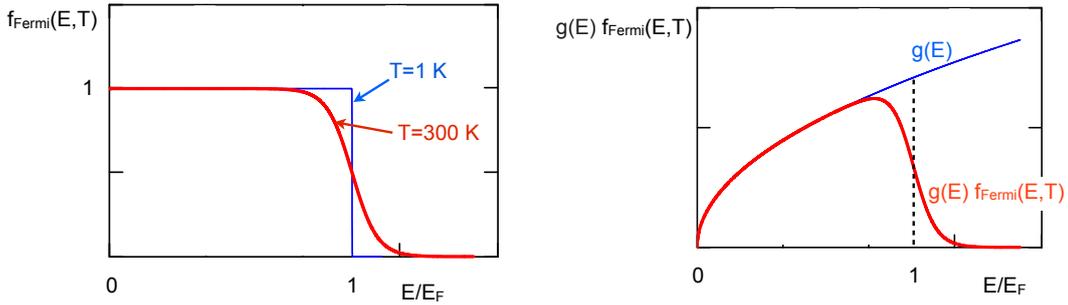


Abbildung 3.5: Die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f_{\text{Fermi}}(E, T)$ für $T = 1 \text{ K}$ (blau) und $T = 300 \text{ K}$ (rot) und das Produkt $g(E)f_{\text{Fermi}}(E, T)$.

Das Ausschließungsprinzip hat einen dramatischen Einfluss auf die Wärmekapazität des Elektronengases. Die meisten Elektronen sind außerstande, thermische Energie aufzunehmen, da alle erreichbaren Energieniveaus bereits besetzt sind. Nur die Elektronen in unmittelbarer Nähe der Fermienergie finden freie Niveaus. Grob abgeschätzt sind dies die Elektronen im Bereich $[E_F - k_B T \leq E \leq E_F + k_B T]$. Für 1 Mol eines Metalls mit einem Leitungselektron pro Atom haben wir insgesamt $N = N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ Elektronen, aber nur etwa $N_A (2k_B T/E_F)$ Elektronen können thermische Energie aufnehmen. Daher wird die molare Wärmekapazität des Elektronengases $C_{\text{el}}(T) \approx 3/2 R \cdot (2k_B T/E_F)$. Eine genauere Rechnung ergibt

$$C_{\text{el}}(T) = \frac{\pi^2}{2} R \frac{k_B T}{E_F} \sim T. \quad (3.31)$$

Im Unterschied zu einem idealen atomaren Gas hat die molare Wärmekapazität des Elektronengases nicht den konstanten Wert $3/2 R$, sondern ist viel kleiner und wächst linear mit der Temperatur an.

In Abb. 3.6 wird die Wärmekapazität von Kupfer als Funktion der Temperatur gezeigt. Der Anteil der Gitterschwingungen dominiert bei Raumtemperatur, in diesem Bereich trägt das Elektronengas weniger als 1% bei. Unterhalb von 10 Kelvin wird das anders. Dort kann man schreiben

$$C(T) = C_{\text{el}}(T) + C_{\text{gitter}}(T) \approx \gamma_{\text{el}} T + \gamma_{\text{gitter}} T^3. \quad (3.32)$$

Im Bereich $0 < T < 3 \text{ K}$ dominiert das Elektronengas.

Wie kann man die beiden Anteile experimentell trennen? Dafür ist es zweckmäßig, den Quotienten $C(T)/T$ zu bilden

$$\frac{C(T)}{T} \approx \gamma_{\text{el}} + \gamma_{\text{gitter}} T^2.$$

³Die Fermi-Energie hängt geringfügig von T ab, das wird hier ignoriert.

Trägt man diesen Quotienten als Funktion von T^2 auf, so erwartet man einen linearen Verlauf. Genau so ein Verhalten wird experimentell beobachtet, siehe das rechte Bild in Abb. 3.6. Die experimentell bestimmten Koeffizienten γ_{el} und γ_{gitter} stimmen recht gut mit den theoretischen Werten überein. Dies ist eine eindrucksvolle Bestätigung der quantenmechanischen Vorhersagen.

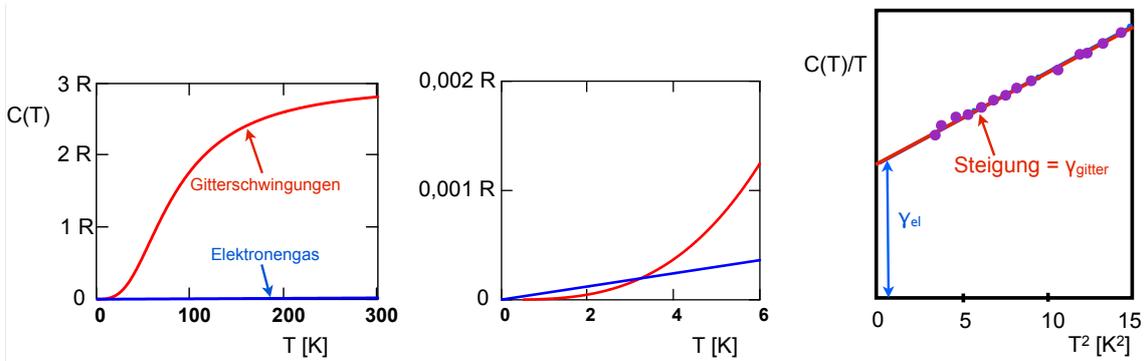


Abbildung 3.6: Links und Mitte: Die Wärmekapazität von Kupfer als Funktion der Temperatur. Die Debye-Temperatur von Cu beträgt $\Theta_D = 343$ K. Rechts: Der Quotient $C(T)/T$ aufgetragen als Funktion von T^2 . Die Punkte sind ausgewählte Messwerte von C.A. Bailey und P.L. Smith, *Phys. Rev.* **114**, 1010 (1959).

3.5 Abschließende Bemerkungen

3.5.1 Bose-Einstein-Statistik für verdünnte Gase

Es soll gezeigt werden, dass bei hinreichend verdünnten Gasen die Bose-Einstein-Statistik in die klassische Statistik übergeht. Dazu betrachten wir den Ausdruck (3.5) und nehmen an, dass die Besetzungszahlen n_i zwar alle sehr groß gegen eins sind, aber doch sehr viel kleiner als die Multiplizitäten g_i . Dann können wir den i -ten Term in (3.5) wie folgt umformen

$$\begin{aligned} \frac{(n_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)! n_i!} &= \frac{(n_i + [g_i - 1])(n_i - 1 + [g_i - 1])(n_i - 2 + [g_i - 1]) \dots (1 + [g_i - 1])(g_i - 1)!}{(g_i - 1)! n_i!} \\ &= \frac{(n_i + [g_i - 1])(n_i - 1 + [g_i - 1])(n_i - 2 + [g_i - 1]) \dots (1 + [g_i - 1])}{n_i!}. \end{aligned}$$

In der zweiten Zeile steht im Zähler ein Produkt bestehend aus n_i Faktoren, die für den angenommenen Fall $g_i \gg n_i \gg 1$ alle ungefähr den Wert g_i haben. Also wird aus dem Term i

$$\frac{(n_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)! n_i!} \approx \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}.$$

Wir erhalten insgesamt

$$P_{\text{Bose}}(n_1, \dots, n_k) = \frac{(n_1 + g_1 - 1)! \dots (n_k + g_k - 1)!}{(g_1 - 1)! n_1! \dots (g_k - 1)! n_k!} \approx \frac{g_1^{n_1} \dots g_k^{n_k}}{n_1! n_2! n_3! \dots n_k!}. \quad (3.33)$$

Dies ist der klassische Ausdruck (2.16) der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit für Gase.

3.5.2 Die Rolle der Quantentheorie in der Thermodynamik

Wir haben gesehen, dass die Quantentheorie zu massiven Korrekturen der klassischen Thermodynamik führt. Die Gitterschwingungen müssen mit der Quantentheorie des harmonischen Oszillators behandelt werden, und für die thermodynamische Besetzungswahrscheinlichkeit ist die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion gemäß Gl. (3.8) anzuwenden. Die Konsequenz ist, dass die Wärmekapazität des Kristallgitters nur bei hinreichend hohen Temperaturen den klassischen Wert $C = 3R$ annimmt, bei kleinen Temperaturen aber proportional zu T^3 wird und für $T \rightarrow 0$ verschwindet. Das Elektronengas wird wegen des Pauliprinzips noch stärker von der Quantentheorie beeinflusst. Nur ein kleiner Bruchteil der Leitungselektronen ist imstande, thermische Energie aufzunehmen. Die Konsequenz ist, dass die Wärmekapazität des Elektronengases nur etwa 1% des klassischen Dulong-Petit-Wertes beträgt.

Aus dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik folgt, dass die Wärmekapazitäten aller Substanzen bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt verschwinden müssen. Dieses experimentell verifizierte Verhalten kann nicht durch die klassische Thermodynamik, sondern nur durch die Quantentheorie erklärt werden.

Anhang A

Zustandsfunktionen und Zustandsdichte

A.1 Zustandsfunktionen

Um ein makroskopisches System zu charakterisieren, braucht man eine Reihe von Zahlenangaben. Für ein ideales Gas sind dies die Anzahl N der Atome/Moleküle, das Volumen V und die Temperatur T . Die anderen Größen wie Druck, innere Energie oder Entropie sind dann eindeutige Funktionen von N , V und T . Man nennt diese Größen auch Zustandsfunktionen. In der Thermodynamik benötigen wir aber noch weitere Größen, die keine Zustandsfunktionen sind, z.B. die bei einer Expansion geleistete Arbeit W oder die zugeführte Wärme Q .

Wir wollen uns ansehen, was es bedeutet, dass die innere Energie U und die Entropie S Zustandsfunktionen sind, die Wärme Q und die Arbeit W hingegen nicht. Bei der isothermen Expansion eines idealen Gases vom Anfangsvolumen V_A auf das Endvolumen $V_B > V_A$ bleibt die innere Energie invariant und hat den Wert

$$U_A = U_B = \frac{3}{2} k_B N T.$$

Die innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Teilchenzahl und der Temperatur ab, aber nicht vom Volumen. Die Entropieänderung berechnet man gemäß Gl. (2.24)

$$\Delta S = S_B - S_A = k_B N \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right), \quad (\text{A.1})$$

und $\Delta S = S_B - S_A$ ist unabhängig davon, auf welche Art das System von V_A nach V_B gelangt, sei es durch einen reversiblen oder einen irreversiblen Prozess.

Im Unterschied dazu hängen die vom Gas geleistete Arbeit W und die dabei absorbierte Wärme Q explizit vom Verlauf des Prozesses ab und nicht allein von Anfangs- und Endzustand. Bei der reversiblen Expansion eines idealen Gases (Bewegung eines Kolbens) wird eine Arbeit geleistet und Wärme zugeführt. Arbeit und Wärme sind beide ungleich null, $W = Q > 0$. Bei der irreversiblen Expansion eines idealen Gases infolge des Platzens einer Trennfolie wird keine Arbeit geleistet und keine Wärme zugeführt, und es gilt $W = 0$ und $Q = 0$. Daraus wird unmittelbar klar, dass Arbeit und Wärme keine Zustandsfunktionen sind.

A.2 Berechnung der Zustandsdichte für Gase

Um die statistische Mechanik auf Gase anwenden zu können, müssen die Gewichtungsfaktoren g_i bestimmt werden. Dazu benötigen wir die Quantenmechanik, und zwar egal ob es sich um ein konventionelles Gas wie Helium oder Luft handelt oder um das "nichtklassische" Elektronengas in Metallen. Das Gas sei in einen würfelförmigen Kasten mit der Kantenlänge L eingesperrt. Im

Innern des Kastens sind die Atome frei beweglich, wir dürfen also das Potential $V = 0$ setzen. Die Tatsache, dass die Atome nicht aus dem Kasten entweichen können, berücksichtigen wir dadurch, dass wir an den Wänden $V \rightarrow \infty$ gehen lassen. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi(x, y, z) \quad (\text{A.2})$$

mit den Randbedingungen

$$\psi(0, y, z) = \psi(L, y, z) = 0, \quad \psi(x, 0, z) = \psi(x, L, z) = 0, \quad \psi(x, y, 0) = \psi(x, y, L) = 0.$$

Die Lösungen sind stehende Wellen

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{L^{3/2}} \sin(k_1 x) \sin(k_2 y) \sin(k_3 z). \quad (\text{A.3})$$

Eine stehende Welle kann immer als Superposition einer vorwärts und einer rückwärts laufenden Welle dargestellt werden, daher erfassen wir mit dieser Beschreibung auch bewegte Teilchen. Die Zeitabhängigkeit ist wie bei allen Schrödinger-Wellenfunktionen von der Form $\exp(-i\omega t)$ mit der Kreisfrequenz $\omega = E/\hbar$. Für die Komponenten des Wellenvektors gilt

$$k_j = n_j \frac{\pi}{L} \quad \text{mit} \quad n_j = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A.4})$$

Die Energie-Eigenwerte sind quantisiert

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (\text{A.5})$$

Da das Potential im Topf null ist, sind diese Energiewerte identisch mit den kinetischen Energien der Teilchen.

Die Kastenlänge L sei sehr groß im Vergleich zu atomaren Dimensionen. Dann liegen die Energie-Eigenwerte sehr nah beieinander, und man kann die Energie als nahezu kontinuierliche Variable behandeln. Die Gewichtsfaktoren g_i werden durch eine kontinuierliche Funktion $g(E)$ ersetzt, die man die *Zustandsdichte* nennt. Sie ist wie folgt definiert:

$g(E)dE$ ist die Anzahl der Energieniveaus im Intervall $[E, E + dE]$.

Das Intervall $[E, E + dE]$ entspricht einem Intervall $[k, k + dk]$ im \mathbf{k} -Raum, das wir wie folgt berechnen

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad dE = \frac{\hbar^2}{m} k dk, \quad dk = \frac{m}{\hbar^2 k} dE.$$

(Wie üblich definieren wir $k = |\mathbf{k}| = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2}$). Im (k_1, k_2, k_3) -Raum bilden die erlaubten (k_1, k_2, k_3) -Werte ein kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten π/L . Das Volumen der Elementarzelle ist $(\pi/L)^3$. Das Intervall $[k, k + dk]$ entspricht einer Kugelschale im (k_1, k_2, k_3) -Raum, die ein Volumen $4\pi k^2 dk/2$ hat. Die Zahl der Gitterpunkte in dieser Schale ist

$$\frac{4\pi k^2 dk}{(\pi/L)^3}.$$

Da alle $k_i > 0$ sind, müssen wir 1/8 dieser Zahl nehmen. Die Zustandsdichte ist daher

$$g(k)dk = \frac{\pi k^2}{2(\pi/L)^3} dk = L^3 \frac{\pi k^2}{2\pi^3} dk. \quad (\text{A.6})$$

Dies gilt für Atome mit Spin $S = 0$, für die jedes Energieniveau einfach ist. Nun benutzen wir $dk = m/(\hbar^2 k)dE$ und finden

$$g(E)dE = L^3 2\pi \left(\frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE. \quad (\text{A.7})$$

Das Elektronengas in einem Metall hat wegen der zwei Spineinstellungen der Elektronen eine zweimal so große Zustandsdichte.

A.3 Zustandsdichte für Photonen und Phononen

Photonen

Um die Zustandsdichte eines Photonengases zu ermitteln, muss man die dreidimensionale Wellengleichung mit Randbedingungen lösen. In einem würfelförmigen Kasten mit spiegelnden Wänden ergeben sich für die elektrische Feldstärke ebenfalls stehende Wellen der Form

$$\sin(k_1 x) \sin(k_2 y) \sin(k_3 z) \quad \text{mit} \quad k_j = n_j \frac{\pi}{L}.$$

Für Photonen ist der Zusammenhang zwischen Energie und Impuls anders als für Teilchen mit Masse $m > 0$:

$$E = \hbar\omega = pc = \hbar kc, \quad \omega = kc = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2} c.$$

Die Anzahl der (k_1, k_2, k_3) -Werte im Intervall $[k, k + dk]$ ist durch Gl. (A.6) gegeben, die wir allerdings noch mit einem Faktor 2 multiplizieren müssen, da es zwei unabhängige Polarisationsrichtungen gibt. Die Zustandsdichte im Frequenzbereich wird somit

$$g(\omega)d\omega = L^3 \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega. \quad (\text{A.8})$$

Phononen

In Festkörpern gibt es longitudinale und transversale Gitterschwingungen. Die Quanten dieser Schwingungen nennt man *Phononen*. Sie habe gewisse Ähnlichkeiten mit den Photonen, den Quanten der elektromagnetischen Wellen: Phononen verhalten sich wie Bosonen, sie sind masselos, und ihre Zahl ist nicht konstant. Man kann daher die modifizierte Bose-Einstein-Verteilungsfunktion (3.7) auf sie anwenden. Allerdings ist ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit viel kleiner als c und identisch mit der Schallgeschwindigkeit in dem Festkörper. Ein zweiter Unterschied zur Optik ist, dass es sowohl longitudinale wie transversale Phononen gibt. Bei transversalen Schallwellen gibt es zwei orthogonale Schwingungsrichtungen, genau wie bei Lichtwellen, während longitudinale Schallwellen nur entlang der Ausbreitungsrichtung schwingen, also unpolarisiert sind.

Die Gl. (A.8) gilt auch für transversale Phononen, wenn man die Lichtgeschwindigkeit c durch die Geschwindigkeit v_t der transversalen Schallwellen im Festkörper ersetzt.

$$g_t(\omega)d\omega = L^3 \frac{\omega^2}{\pi^2 v_t^3} d\omega. \quad (\text{A.9})$$

Longitudinale Schallwellen haben nur eine Schwingungsrichtung, und daher ist die Zustandsdichte nur halb so groß:

$$g_\ell(\omega)d\omega = L^3 \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_\ell^3} d\omega. \quad (\text{A.10})$$

Die Geschwindigkeit v_ℓ der longitudinalen Schallwellen unterscheidet sich von der Geschwindigkeit v_t der transversalen Schallwellen.

Index

- Arbeit, 7
 - mikroskopische Deutung, 38
- barometrische Höhenformel, 7
- Boltzmann-Verteilung, 25, 29
- Bose-Einstein-Verteilung, 42
 - Photonen, 42
- Carnot-Wirkungsgrad, 13
- Debye
 - Frequenz, 46
 - Temperatur, 46
- Druck, 5
- Elektronengas, 47
- Energie
 - Freie Energie, 22
 - innere Energie, 5
 - Wärme, 4
- Entropie
 - phänomenologisch, 16
 - statistisch, 32
- Entropie und Wärme, 38
- Fermi-Dirac-Verteilung, 41
- Fermi-Energie, 48
- Gewichtsfaktoren g_i , 29
- Gitterschwingungen
 - Debye-Theorie, 46
 - Einstein-Modell, 34
- Gleichverteilungssatz
 - klassisch, 20
 - quantentheoretisch, 22
- Hauptsätze
 - 1. Hauptsatz, 10
 - 2. Hauptsatz, 11
 - 3. Hauptsatz, 16
 - mikroskopische Deutung, 37
- ideales Gas, 4
- irreversible Prozesse, 16
- isotherme Expansion, 9
- Kältemaschine, 13
- Klassische Statistik, 25
- Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung, 6
- Plancksche Strahlungsformel, 42
- Quantenstatistik, 40
- reversible Prozesse, 16
- statistisches Gleichgewicht, 27, 30
- Stirling-Prozess, 13
- Temperatur, 5
- thermisches Gleichgewicht, 30
- thermodynamische Wahrscheinlichkeit
 - Bosonen, 41
 - Fermionen, 40
 - Gase, 30
 - unterscheidbare Teilchen, 27
- Wärmeübertragung
 - mikroskopische Deutung, 38
- Wärmekapazität, 19, 45
 - Elektronengas, 49
- Wärmekraftmaschine, 12
- Wärmepumpe, 24
- Zustandssumme, 29

Literaturverzeichnis

- [1] Marcelo Alonso und Edward J. Finn, *Quantenphysik und Statistische Physik*, Oldenbourg 2005
- [2] Peter Schmüser, *Theoretische Physik für Studierende des Lehramts 1, Quantenmechanik*, Springer 2012