

## 8.4 Statistische Thermodynamik (\*)

Dieses Dokument ist ein Teil des kostenfrei über die Internet-Adresse  
<http://www.wolfgang-jacobsen.de> verfügbaren Lehrbuchs

**Fundamente, Fragmente, offene Fragen -  
ein Streifzug durch die allgemeine und technische Physik**  
von Wolfgang Jacobsen

Letzte Änderung 15.11.2011

In dem bisher dargestellten Zugang zur Thermodynamik habe ich für ein tiefer gehendes Verständnis der dynamischen Größe *Entropie* dem Leser keinerlei Hilfestellung gegeben und mich auf den Hinweis beschränkt, dass die Situation bei der Einführung anderer dynamischer Größen, z.B. des (mechanischen) Impulses auch nicht anders gewesen ist. Die nun folgende statistische Thermodynamik wird dieses Dilemma für die Entropie beheben und eine logisch konsistente statistische Definition dieser Größe liefern. Wissenschaftshistorisch betrachtet stand diese Sichtweise sogar am Anfang. *Ludwig Boltzmann* (\* 1844 in Wien; † 1906 in Duino/Triest) führte 1866 die Entropie als Maß für die Anzahl der *gemischten* sog. *Mikrozustände* des Systems ein ([9]). Die Deutung dieser Mikrozustände konnte allerdings noch nicht quantenmechanisch erfolgen, sondern bleibt zwangsläufig im Rahmen der aktuellen, also klassischen Mechanik. Dadurch entstand das Problem des Abzählens von i.a. unendlich vielen, oft sogar überabzählbar vielen dieser Mikrozustände. Die damit verbundenen Konvergenzprobleme haben den Physikern des ausgehenden 19. Jahrhunderts lange Zeit großes Kopfzerbrechen bereitet. Diese fundamentale Problematik wurde durch die Quantenmechanik im Grundsatz behoben, sie kann heute höchstens noch in einem konkreten Fall im Zuge des an dieser Stelle gewählten Näherungsverfahrens wieder in Erscheinung treten.

Von besonderer Bedeutung für die statistische Thermodynamik ist die Behandlung von sog. *Vielteilchensystemen*. Der in den meisten Lehrbüchern (s. z.B. [10]) beschrittene Weg besteht darin, zunächst von den Zuständen **eines** Teilchens zu sprechen und danach von den sog. *Ensemble-Mittelwerten* eines  $N$ -Teilchensystems. Diese Ensemble-Mittelwerte entstehen dadurch, dass diese 1-Teilchenzustände in unterschiedlichem Umfang *besetzt* werden. Ich habe mich für einen anderen Weg entschieden, den ich für logisch einfacher strukturiert und damit letztlich auch leichter durchschaubar halte: Wenn ich von einem Zustand eines physikalischen Systems spreche, meine ich immer einen Zustand, wie er bereits im Abschnitt 3.3.1 definiert worden ist, d.h. eine vollständige Beschreibung des gesamten Systems. Auch bei einem System, das aus  $N$  Teilchen aufgebaut ist (oder - präziser formuliert - dass man sich derart aufgebaut vorstellen darf), meine ich mit einem Zustand immer den des gesamten Systems. Wie diese Zustände mit denen zusammenhängen, die ein System annehmen kann, das aus nur einem dieser Teilchen besteht, (bei dem in der Sprechweise der Dynamik die Variable Teilchenzahl den Wert 1 hat,) werden wir

dann im Abschnitt 8.4.7 behandeln. Diesen von mir gewählten Zugang zur statistischen Thermodynamik findet der Leser z.B. bei ([11]). Im übrigen empfehle ich als weiterführende Literatur zur modernen statistischen Thermodynamik das Lehrbuch [2].

#### 8.4.1 Mikro- und Makrozustände (\*)

Ausgangspunkt unseres Weges in die statistische Thermodynamik ist eine der Grundaussagen der Quantenmechanik (Heft 7), dass nämlich das Verhalten eines jeden physikalischen Systems eindeutig bestimmt ist durch die Angabe sämtlicher Eigenzustände zu einem geeignet ausgewählten Satz von endlich vielen physikalischen Größen. In diesem Satz von Größen ist in jedem Fall die Energie enthalten. Zu jedem dieser Zustände gehört ein Satz von Eigenwerten dieser Größen, also auch der Energie. Diese Werte sind diskret über einen gewissen Wertebereich (der auch den Wert  $\infty$  einschließen kann) verteilt, d.h. die Anzahl dieser Eigenwerte ist höchstens abzählbar unendlich groß. In der Sprechweise der modernen Mathematik hat die Menge der Eigenwerte höchstens die Mächtigkeit abzählbar unendlich (Abschnitt 3.1.3). Daher ist auch die Anzahl der Zustände eines Systems maximal abzählbar unendlich groß, s. Absatz *Mengentheoretische Grundbegriffe* (S. 123). Einen bestimmten Zustand kennzeichnen wir auch an dieser Stelle der Formulierung von Dirac folgend (s. Kapitel 7.3) durch die Schreibweise  $|n_i\rangle$ , wobei  $n_i$  einem vollständigen Satz von Quantenzahlen (Abschnitt 7.5) entspricht.

Der Übergang vom mikroskopischen, d.h. quantenmechanischen Blickwinkel, nämlich der

- . *Betrachtung eines konkreten physikalischen Systems,*
- . *Definition der geometrischen oder anderen Randbedingungen und*
- . *quantenmechanischen Berechnung der Eigenzustände dieses Systems*

zur makroskopischen Betrachtungsweise vollzieht sich nun dadurch, dass aus der Gesamtmenge der möglichen Zustände des Systems diejenigen  $\{|n_i\rangle\}$  ausgewählt werden, die gewisse makroskopische Bedingungen erfüllen, nämlich dass die Erwartungswerte gewisser makroskopisch messbarer Größen vorgegebene Werte annehmen. Um das Verständnis nicht unnötig durch überzogene Abstraktion und Allgemeinheit der Darstellung zu erschweren, werde ich in diesem Abschnitt - stellvertretend für andere Möglichkeiten - als primäre makroskopische Variablen ausschließlich den Satz  $(E, V, N)$  verwenden. Wir fordern also, dass

$$\begin{aligned} \langle n_i | \mathbf{E} | n_i \rangle &= E \\ \langle n_i | \mathbf{V} | n_i \rangle &= V \\ \langle n_i | \mathbf{N} | n_i \rangle &= N \end{aligned} \tag{8.315}$$

$\mathbf{E}$  : quantenmechanischer Operator der Energie;

$\mathbf{V}$  : quantenmechanischer Operator des Volumens;

$\mathbf{N}$  : quantenmechanischer Operator der Teilchenzahl.

Diese Bedingungen 8.315 werden dem betrachteten System *von außen* vorgegeben. Zusätzlich können sie auch unmittelbar in die quantenmechanische Berechnung der Zustände eingehen.

Das Grundpostulat der statistischen Thermodynamik besteht nun in folgenden Annahmen:

**Axiom 48** *Der Übergang vom mikroskopischen zum makroskopischen System hat die folgenden Auswirkungen:*

1. Es tritt eine zusätzliche Störung des Systems auf in einer Weise, dass die Eigenzustände nicht signifikant verändert werden, ein Übergang von einem Zustand  $|n_i\rangle$  in einen anderen  $|n_k\rangle$  aber ständig erfolgen kann.
2. Das System kann nur diejenigen Zustände  $\{|n_i\rangle\}$  annehmen, die die von außen vorgegebenen Bedingungen 8.315 erfüllen. Diese Menge von Zuständen bildet den durch den Variablensatz  $(E, V, N)$  gekennzeichneten *Makrozustand* des Systems. Dessen Anzahl an quantenmechanischen Mikro-Zuständen bezeichnen wir mit  $g(E, V, N)$ .
3. Im Gleichgewicht sind alle diese Mikro-Zustände gleich wahrscheinlich. Das bedeutet, dass bei einer (quantenmechanischen) Messung an dem System jeder dieser Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit detektiert wird.
4. Eine *makroskopische* Messung einer physikalischen Größe  $A$  ergibt den sog. *Ensemble-Mittelwert*

$$A(E, V, N) = \frac{1}{g} \cdot \sum_{\{|n_i\rangle\}} \langle n_i | \mathbf{A} | n_i \rangle \quad (8.316)$$

Nun sind aber die Eigenwerte dieser Operatoren i.a. diskret verteilt, d.h. es existiert streng genommen gar nicht zu jedem beliebigen Wert z.B. von  $E$  ein quantenmechanischer Zustand des Systems, auch wenn die Eigenwerte bei einem makroskopischen System sehr eng aufeinander folgen. Um uns aus diesem logischen Dilemma zu befreien, definieren wir die Funktion

$$\begin{aligned} \Gamma_E(E, V, N) &= \text{Anzahl der Zustände mit:} \\ \langle n_i | \mathbf{E} | n_i \rangle &\leq E ; \\ \langle n_i | \mathbf{V} | n_i \rangle &= V ; \\ \langle n_i | \mathbf{N} | n_i \rangle &= N \end{aligned} \quad (8.317)$$

Diese Funktion hat die Struktur einer nicht normierten Verteilungsfunktion (s. Absatz *Zufallsgrößen* auf S. 7.4.10). Sie ist für jeden Wert  $E$  wohl definiert, wie auch immer die konkret vorliegende Verteilung der Eigenwerte der Energie strukturiert ist.

Ich werde diesen Funktionstyp die *Zustands-Verteilungsfunktion* für die Energie nennen. Analoge Begriffsbildungen sind für jede andere extensive Größe auch möglich. Die Anzahl der Zustände, deren Energie in einem Bereich  $(E_1, E_2]$  der Energie liegt, beträgt dann

$$g(E_1, E_2) = \Gamma_E(E_2, V, N) - \Gamma_E(E_1, V, N) \quad (8.318)$$

Wenn wir überdies den erweiterten Funktionsbegriff verwenden, den wir im Absatz Lebegue-Integral (S. 533) kennengelernt haben, dann existiert zu der Zustands-Verteilungsfunktion  $\Gamma_E(E, V, N)$  auch die zugehörige Zustandsdichte

$$\gamma_E(E, V, N) \quad (8.319)$$

Diese hat an jeder Stelle  $E_i$ , für die es Eigenzustände des Systems gibt, einen  $\delta$ -Funktionsanteil, dessen Gewicht gleich der Anzahl der Eigenzustände zu dieser Energie ist. Es gilt also

$$g(E_1, E_2) = \int_{E_1}^{E_2} \gamma_E(E', V, N) \cdot dE' \quad (8.320)$$

Mit Hilfe dieser Werkzeuge wollen wir nun die durch die Bedingung 8.315 definierte Vorgabe makroskopischer Größen  $X$  jeweils um eine endliche Schwankungsbreite  $\delta X$  *aufweichen*. D.h. wir berücksichtigen alle Zustände, deren Energie  $E'$  sich von der vorgegebenen (mittleren) Energie  $E$  um nicht mehr als *etwa*  $\delta X$  unterscheidet. Und zwar bewerten wir die näher am Zentrum dieses Schwankungsbereichs liegenden Zustände stärker als die weiter abliegenden Zustände, indem wir als Gewichtsfunktion die Gauss-Funktion verwenden,

$$g(E, \delta E) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi} \cdot \delta E} \int_0^{\infty} \gamma_E(E', V, N) \cdot e^{-\frac{(E' - E)^2}{2 \cdot (\delta E)^2}} \cdot dE' \quad (8.321)$$

Diese Größe ist für alle Wert von  $E$  wohldefiniert. Wir wollen nun voraussetzen, dass die Schwankungsbreite  $\delta E$  einerseits groß ist gegen den mittleren Abstand zweier Energie-Eigenwerte des Systems,

$$\delta E \gg E_{i+1} - E_i \quad (8.322)$$

andererseits aber klein ist gegen die Energiedifferenz  $\Delta E$ , über die sich die Funktion  $g(E_i, V, N)$  signifikant verändert,

$$\delta E \ll \Delta E : g(E + \Delta E, V, N) \neq g(E, V, N) \quad (8.323)$$

Dann nämlich lässt sich die Funktion  $g(E, \delta E)$  in der Form

$$g(E, \delta E) \cong g(E) \cdot \delta E \quad (8.324)$$

darstellen, wobei  $g(E)$  nicht mehr von  $\delta E$  abhängt. Der Beweis dieser Aussage ist Gegenstand der Aufgabe 13. Der Einfachheit halber werde ich daher die eigentlich zu verwendende Funktion  $g(E, \delta E)$  abgekürzt als  $g(E, V, N)$  schreiben, ohne die Größen  $(\delta E, \delta V, \delta N)$  explizit mit aufzuführen. Gemeint ist aber in jedem Fall der durch die Gl. 8.321 definierte Ausdruck.

Auf Grund dieses Konstruktes ist die Funktion  $g(E, V, N)$  nicht nur in jedem Fall wohl definiert, sondern sogar differenzierbar. Die soeben geschilderte Prozedur der Befreiung aus dem Problem der diskret verteilten Eigenwerte durch Berücksichtigung der in einem makroskopischen System immer vorhandenen endlichen Fluktuationen wird allgemein als die Bildung des *thermodynamischen Limes* bezeichnet, s. hierzu auch Aufgabe 13. Eine logisch stringente Theorie der Größen  $(\delta E, \delta V, \delta N)$ , nämlich die Theorie der *Fluktuationen*, ist Gegenstand des Abschnitts 8.4.9.

Die nun folgenden Abschnitte sind in ihrer Formulierung den entsprechenden Abschnitten im Kapitel 8.1 sehr ähnlich. Die theoretische Ausgangsbasis ist dennoch eine ganz andere, so dass ich es für angebracht gehalten habe, den Aufbau der Begriffe *Austausch-Gleichgewicht*, *Reservoir* und *Legendre-Transformation* auch an dieser Stelle Schritt für Schritt vorzutragen.

#### 8.4.2 Thermischer Kontakt / Gleichgewicht / Entropie (\*)

Wir betrachten nun 2 Systeme (1) und (2), die in einer Weise miteinander gekoppelt sind, die die Eigenzustände  $\left\{ \left| n_i^{(1)} \right\rangle \right\}$  und  $\left\{ \left| n_i^{(2)} \right\rangle \right\}$  nicht signifikant verändert, die aber den Energietransfer von einem System auf das andere zulässt, wobei die Gesamtenergie erhalten bleibt,

$$\begin{aligned} dE^{(1)} &\neq 0 ; dE^{(1)} + dE^{(2)} = 0 \\ \Rightarrow E^{(2)} &= E - E^{(1)} \end{aligned} \quad (8.325)$$

Die Größen  $V^{(i)}$  und  $N^{(i)}$  der beiden Systeme bleiben dagegen unverändert,

$$dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0 \quad (8.326)$$

$$dN^{(1)} = dN^{(2)} = 0 \quad (8.327)$$

Unter diesen Bedingungen beträgt die Anzahl  $g$  der Zustände des Gesamtsystems, die zu den makroskopischen Werten  $(E, V, N)$  gehört,

$$g(E, V^{(1)}, V^{(2)}, N^{(1)}, N^{(2)}) = g^{(1)}(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \cdot g^{(2)}(E - E^{(1)}, V^{(2)}, N^{(2)}) \quad (8.328)$$

Wir bestimmen nun diejenige Aufteilung der Gesamtenergie  $E$  auf die Systeme (1) und (2), die zum Maximum dieser Funktion  $g(E, V^{(1)}, V^{(2)}, N^{(1)}, N^{(2)})$  gehört. Es muss gelten

$$\frac{dg(E^{(1)})}{dE^{(1)}} = 0 \quad (8.329)$$

$$\frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial E} \cdot g^{(2)}(E - E^{(1)}, V^{(2)}, N^{(2)}) - \frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial E} \cdot g^{(1)}(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{g^{(1)}} \cdot \frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial E} &= \frac{1}{g^{(2)}} \cdot \frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial E} \\ \frac{\partial \log(g^{(1)}(E, V, N))}{\partial E} &= \frac{\partial \log(g^{(2)}(E, V, N))}{\partial E} \end{aligned} \quad (8.330)$$

Ich habe in dieser Formulierung zur Verbesserung der Lesbarkeit eine nahe liegende abgekürzte Schreibweise benutzt, die ich zur Vermeidung von Missverständnissen dennoch kurz erläutere: Mit dem Ausdruck

$$\frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial E} \quad (8.331)$$

z.B. ist die partielle Ableitung der Funktion  $g^{(1)}(E, V, N)$  nach  $E$  gemeint, gebildet an der Stelle

$$E = E^{(1)} ; V = V^{(1)} ; N = N^{(1)} \quad (8.332)$$

Entsprechend steht der Ausdruck

$$\frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial E} \quad (8.333)$$

für die partielle Ableitung der Funktion  $g^{(2)}(E, V, N)$  nach  $E$ , gebildet an der Stelle

$$E = E^{(2)} = E - E^{(1)} ; V = V^{(2)} ; N = N^{(2)} \quad (8.334)$$

Die uns erstmals in der Gl. 8.330 begegnende Größe  $\log(g)$  bezeichnen wir als die (statistische) *Entropie*  $\sigma$  des Systems und ihre Ableitung nach der Energie als den Kehrwert der (statistischen) *Temperatur*  $\tau$ ,

$$\sigma = \log(g(E, V, N)) \quad (8.335)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma(E, V, N)}{\partial E} \Rightarrow \tau = \frac{\partial E(\sigma, V, N)}{\partial \sigma} \quad (8.336)$$

Mit diesen Begriffsbildungen lautet die Gleichgewichtsbedingung 8.330

$$\frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau^{(1)}} = \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau^{(2)}} \quad (8.337)$$

Bei der Kopplung zweier physikalischer Systeme in einer Weise, dass die Energie frei ausgetauscht werden kann, aber keine weitere extensive Variable, wird also das Maximum an (elementaren) Zuständen, eben das Maximum an Entropie genau dann erreicht, wenn beide Systeme dieselbe (statistische) Temperatur angenommen haben. Diese Art der Kopplung nennen wir *thermischen Kontakt*, und die Aussage, dass hierbei der Gleichgewichtszustand mit dem Zustand maximaler Entropie identisch ist, sagt nichts anderes aus, als dass das System von alleine den *wahrscheinlichsten* makroskopischen Zustand annimmt, d.h. den makroskopischen Zustand, der sich

durch eine maximale Anzahl von Mikrozuständen realisieren lässt.

. Dies ist die statistische Deutung des 2. Hauptsatzes der  
 . Thermodynamik (Abschnitt 8.1.4).

(XXX: Die an dieser Stelle noch vorgesehene Textpassage ist noch nicht verfügbar.)

Zur vollständigen Identifizierung der statistischen Entropiedefinition mit der phänomenologischen Begriffsbildung (Abschnitt 8.1.1) fehlt noch eine kleine Dimensionsbetrachtung. In der phänomenologischen Begriffsbildung erhielt die Temperatur eine eigene, von allen übrigen Einheiten **unabhängige** Einheit, so dass wegen der Relation

$$dE = T \cdot dS \tag{8.338}$$

die Entropie automatisch zu einer abgeleiteten physikalischen Größe der Dimension  $\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$  wurde. In der statistischen Formulierung ist die Entropie  $\sigma$  als Logarithmus einer Größe oder genauer des Verhältnisses zweier dimensionsgleicher Größen (vgl. Abschnitt 2.1) dimensionslos. Demzufolge erhält die Temperatur  $\tau$  die Dimension *Energie*. Einige Lehrbücher verfolgen auch konsequent diese Vorgehensweise (z.B. [12]). Dies entspricht allerdings nicht den aktuellen internationalen Vereinbarungen ([13]) und führt im täglichen Umgang mit thermischen Größen auch schnell zu Rechenfehlern. Denn es sind nun die Möglichkeiten der Plausibilitätsprüfung durch Dimensionsbetrachtungen (s. Abschnitt 2.7.1) bei allen thermischen Fragestellungen deutlich eingeschränkt. Ich werde daher außerhalb des Kapitels 8 (Statistische Thermodynamik) ausschließlich die Größen  $S$  und  $T$  verwenden. Der Zusammenhang zwischen den Wertepaaren  $(\sigma; \tau)$  und  $(S; T)$  ergibt sich durch geeignete Multiplikation bzw. Division mit einer universellen Konstanten der Dimension  $\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$ , der *Boltzmann-Konstanten*  $\kappa$ ,

$$S = \kappa \cdot \sigma ; T = \frac{\tau}{\kappa} \tag{8.339}$$

$$\Rightarrow dE = T \cdot dS = \tau \cdot d\sigma \tag{8.340}$$

Ich kennzeichne die Boltzmann-Konstante mit dem griechischen Buchstaben  $\kappa$  und nicht, wie die meisten Lehrbücher, mit dem lateinischen Buchstaben  $k$ . Hierdurch wird eine Verwechslung mit der Wellenzahl  $k$  vermieden, was uns insbesondere an einigen Stellen der Thermodynamik helfen wird, in der beide Größen oft nebeneinander auftreten, s. z.B. die Kapitel 9.2 und 9.3.

Den Zugang zur quantitativen Bestimmung der Boltzmann-Konstanten finden wir, wenn wir Systeme betrachten, die die Teilchenzahl  $N$  als Variable enthalten und sich als *Phasen* verhalten (s. Abschnitt 8.1.13). Dann können wir die auf die Teilchenzahl bezogenen Dichten

$$\frac{E}{N} = \hat{e}$$

etc. definieren und die Abhängigkeit der übrigen extensiven Größen von dieser Variablen Teilchenzahl  $N$  reduziert sich auf eine einfache Proportionalität,

$$E = \hat{e} \cdot N$$

etc. . Wenn wir nun bei dem Konzept bleiben, dass die statistisch-thermodynamische Größe  $\hat{\sigma}$  als Logarithmus 2-er dimensionsgleicher Größen dimensionslos sein muss, erhält die Boltzmann-Konstante die Dimension (s. Gl. 8.339)

$$\dim(\kappa) = \frac{\text{Entropie}}{\text{Teilchen}} = \frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur} \cdot \text{Teilchen}}$$

Wie wir im Abschnitt 8.4.7 sehen werden, ist diese universelle Konstante  $\kappa$  mit der bereits im Abschnitt 8.1.10 eingeführten allgemeinen Gaskonstanten identisch.

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Thermischer Kontakt / Gleichgewicht / Entropie* ist noch nicht verfügbar.)

#### 8.4.3 Der Nullpunkt der Entropie (\*)

Die (statistische) Entropie ist also definiert als Logarithmus des Quotienten aus den Anzahlwerten zweier Gesamtheiten von (quantenmechanischen) Zuständen. Diese Formulierung enthält noch 2 freie Parameter:

1. Die Zahlenbasis bei der Logarithmus-Bildung entsprechend der Transformation

$$\sigma \rightarrow \alpha \cdot \sigma \tag{8.341}$$

2. Die Bezugsgröße bei der Verhältnisbildung

$$\sigma = \log \frac{g}{g_0} \tag{8.342}$$

entsprechend der Transformation

$$\sigma \rightarrow \sigma + \sigma_0 \tag{8.343}$$

Der in der Gl. 8.341 erscheinende freie Parameter ist physikalisch irrelevant, er wird durch die Wahl der Maßeinheit für die Entropie erfasst. Der freie Parameter der Gl. 8.342 dagegen ist sehr wohl physikalisch relevant. Denn wegen der Homogenität der Gibbs-Funktionen, z.B. formuliert als

$$E = T \cdot S - p \cdot V + \mu \cdot N \tag{8.344}$$

ist auch der Absolutwert jeder extensiven Variablen, also auch der von  $S = \kappa \cdot \sigma$  für jedes konkrete System festgelegt. Für eine frei wählbare additive Konstante ist

also kein Raum. Vielmehr lässt sich aus der Homogenitätsforderung an  $S$  unmittelbar herleiten, dass als Bezugsgröße der Wert  $1$  Zustand verwendet werden muss, s. Aufgabe 14. Daraus folgt dann unmittelbar, dass  $\sigma$  positiv definit ist,

$$\sigma \geq 0 \tag{8.345}$$

und den Wert  $\sigma = 0$  in genau dem Fall erreicht, bei dem es für das (gesamte makroskopische !) System überhaupt nur noch genau einen quantenmechanischen Zustand gibt, der die vorgegebenen Werte  $(E, V, N)$  erfüllt. Wenn also der quantenmechanische Grundzustand des Gesamtsystems nicht entartet ist, erreicht die Entropie unter diesen Bedingungen den Wert  $0$ . Wie man sich durch - allerdings alles andere als einfache - maßtheoretische Überlegungen klar machen kann, kann dieser Grundzustand nur bei der Temperatur  $\tau = 0$  erreicht werden. Diese Aussage in der Formulierung

$$S(T = 0, V, N) = 0 \quad \forall \text{ Systeme mit nicht entartetem Grundzustand} \tag{8.346}$$

bezeichnet man als den *3. Hauptsatz der Thermodynamik* oder als das nach *Walther Hermann Nernst* (\* 1862 in Briesen/(damals) Westpreußen; † 1943 auf Gut Oberzibelle/Sachsen) benannte *Nernstsche Wärmetheorem*.

Es sei noch angemerkt, dass die Einschränkung auf den Fall des nicht-entarteten Grundzustands letztlich ohne reale Relevanz ist. Da nämlich i.a. jede beliebig kleine Störung eines entarteten Systems dessen Entartung aufhebt (s. Abschnitt 7.12.2), ist also bei ausreichend tiefen Temperaturen jedes reale physikalische System nicht entartet und erfüllt damit den 3. Hauptsatz.

#### 8.4.4 Weitere Austauschprozesse (\*)

Wir betrachten nun Situationen, in denen 2 Systeme (1) und (2) in einer Weise miteinander gekoppelt sind, dass zusammen mit der Energie auch noch andere extensive Variablen ausgetauscht werden können. Die Kopplung soll wieder die Eigenzustände selbst, also  $\{|n_i\rangle^{(1)}\}$  und  $\{|n_i\rangle^{(2)}\}$  nicht verändern. Als erstes untersuchen wir den Volumenaustausch,

$$\begin{aligned} dE^{(1)} &\neq 0 ; dE^{(1)} + dE^{(2)} = 0 &\Rightarrow \\ E^{(2)} &= E - E^{(1)} & \tag{8.347} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dN^{(1)} &= dN^{(2)} = 0 \\ dV^{(1)} &\neq 0 ; dV^{(1)} + dV^{(2)} = 0 &\Rightarrow \\ V^{(2)} &= V - V^{(1)} & \tag{8.348} \end{aligned}$$

und berechnen wieder die Anzahl  $g$  der Zustände des Gesamtsystems, die zu den Variablen  $(E, V, N^{(1)}, N^{(2)})$  gehören,

$$g(E, V, N^{(1)}, N^{(2)}) = g^{(1)}(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \cdot g^{(2)}(E - E^{(2)}, V - V^{(1)}, N^{(2)}) \tag{8.349}$$

Diese Funktion wird maximal bzgl.  $V^{(1)}$ , wenn

$$\begin{aligned} \frac{dg(E, V^{(1)}, N)}{dV^{(1)}} &= \frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial V} \cdot g^{(2)}(E^{(2)}, V - V^{(1)}, N^{(2)}) \\ &\quad - g^{(1)}(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \cdot \frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial V} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (8.350)$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} \frac{1}{g^{(1)}} \cdot \frac{\partial g^{(1)}(E, V, N)}{\partial V} &= \frac{1}{g^{(2)}} \cdot \frac{\partial g^{(2)}(E, V, N)}{\partial V} && \Rightarrow \\ \frac{\partial \log(g^{(1)}(E, V, N))}{\partial V} &= \frac{\partial \log(g^{(2)}(E, V, N))}{\partial V} && \Rightarrow \\ \frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N)}{\partial V} &= \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N)}{\partial V} \end{aligned} \quad (8.351)$$

Zur Bedeutung der erneut benutzten abgekürzten Schreibweise für die partiellen Ableitungen s. Abschnitt 8.4.2. Diese (intensive) Größe, die sich bei freiem Volumenaustausch zwischen den beiden Systemen auf denselben Wert einstellt, bezeichnen wir (natürlich in Anlehnung an die in der phänomenologischen Thermodynamik gewonnenen Erkenntnisse) mit

$$\frac{p}{\tau} = \frac{\partial \sigma(E, V, N)}{\partial V} \quad (8.352)$$

und identifizieren  $p$  als den Druck des Systems. Da bei dem betrachteten Austauschprozess nicht nur das Volumen, sondern auch die Energie frei austauschen kann, gilt zusätzlich die bereits im Abschnitt 8.4.2 hergeleitete Gleichgewichtsbedingung 8.337. Das folgt unmittelbar aus den Gesetzen der Differenzialrechnung mehrerer unabhängiger Variablen. Also gilt im Gleichgewicht

$$\tau^{(1)} = \tau^{(2)} ; p^{(1)} = p^{(2)} \quad (8.353)$$

In völlig analoger Weise ergibt sich für den freien Teilchenaustausch zwischen 2 Systemen - wieder bei gleichzeitigem freiem Energieaustausch - die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N)}{\partial N} = \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N)}{\partial N} \quad (8.354)$$

Diese Größe bezeichnen wir mit

$$-\frac{\mu}{\tau} = \frac{\partial \sigma(E, V, N)}{\partial N} \quad (8.355)$$

Insgesamt gilt also jetzt

$$\tau^{(1)} = \tau^{(2)} ; \mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad (8.356)$$

$\mu$  identifizieren wir als das chemische Potenzial des Systems. Solange diese Größe positiv ist, nimmt also die Entropie eines Systems ab, wenn man - bei konstanten Werten von  $E$  und  $V$  (!) - dessen Teilchenzahl erhöht<sup>||</sup>.

Die Gl. 8.354 gilt natürlich nur, wenn der Austausch von Teilchen derselben Sorte betrachtet wird, genauer formuliert von Teilchen, die physikalisch ununterscheidbar sind. Anderenfalls müssen die Teilchen, z.B. Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle in einem Gasraum, getrennt behandelt werden. Die Entropie ist dann eine Funktion beider Teilchensorten,

$$\sigma = \sigma(E, V, N_a, N_b) \quad (8.357)$$

und entsprechend gibt es jetzt 2 separate Gleichgewichtsbedingungen für den Fall des freien Austausches der a-Teilchen und der b-Teilchen,

$$\begin{aligned} -\frac{\mu_a^{(1)}}{\tau^{(1)}} &= \frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N_a, N_b)}{\partial N_a} \\ &= \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N_a, N_b)}{\partial N_a} = -\frac{\mu_a^{(2)}}{\tau^{(2)}} \end{aligned} \quad (8.358)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\mu_b^{(1)}}{\tau^{(1)}} &= \frac{\partial \sigma^{(1)}(E, V, N_a, N_b)}{\partial N_b} \\ &= \frac{\partial \sigma^{(2)}(E, V, N_a, N_b)}{\partial N_b^{(2)}} = -\frac{\mu_b^{(2)}}{\tau^{(2)}} \end{aligned} \quad (8.359)$$

#### 8.4.5 Entropie-Reservoirire / Boltzmannfaktor / Zustandssumme (\*)

Als nächstes betrachten wir die Kopplung eines physikalischen Systems mit einem besonderen Typ von System, den wir (wieder) als *Reservoir* bezeichnen werden. Auch dieser Typ von System besitzt eine Funktion

$$\sigma_R = \sigma_R(E, V, N) = \log(g_R(E, V, N)) \quad (8.360)$$

aber nun mit der Besonderheit, dass die Ableitung nach einer oder mehrerer dieser extensiven Variablen konstant ist. Ein System mit

$$\frac{\partial \sigma_R(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau_R} = \text{const.} \quad (8.361)$$

bezeichnen wir als *Wärmereservoir*. Unserer im Abschnitt 3.3.11 vereinbarten Terminologie folgend müssten wir es ein *Energieentropie-Reservoir* nennen. Wegen

$$\Delta \sigma_R = \frac{1}{\tau_R} \cdot \Delta E \Rightarrow \Delta E = \tau_R \cdot \Delta \sigma_R \quad (8.362)$$

---

<sup>||</sup>Konkret lässt sich dieser Prozess z.B. wie folgt ausführen: Zunächst erhöht man die Teilchenzahl um 1, muss hierbei aber i.a. dem System auch Energie zuführen. Diesen Energiebetrag erzieht man sodann dem System wieder bei konstantem  $V$  und  $N$ , also in Form von thermischer Energie.

ist es in seiner Funktion mit dem Entropieenergie-Reservoir identisch. Daher ist auch hier die Bezeichnung *Wärmereservoir* zulässig. Ein Gleichgewicht bei der Kopplung mit einem anderen System stellt sich ein, indem diesem die Temperatur des Reservoirs aufgezwungen wird. Da ein Wärmereservoir i.a. Entropie ausschließlich in Form von Wärme austauschen kann, werde ich oft die übrigen Variablen gar nicht explizit mit anführen.

Wir betrachten nun ein System (1) in thermischem Kontakt mit einem Wärmereservoir ( $R$ ) und stellen als erstes die Frage nach der Anzahl der Zustände des Gesamtsystems, bei denen sich das System (1) in einem bestimmten (quantenmechanischen) Zustand  $|i\rangle$  mit der Energie  $E_i$  befindet. Es gilt

$$\begin{aligned} g^{(1+R)}(|i\rangle) &= g^{(1)}(|i\rangle) \cdot g^R(E^{(R)}) \\ &= g^R(E_0 - E_i) \end{aligned} \quad (8.363)$$

da trivialerweise

$$g^{(1)}(|i\rangle) = 1 \quad (8.364)$$

$E_0$  ist die als konstant vorausgesetzte Gesamtenergie des Systems ( $1+R$ ). Direkt aus der Definitionsgleichung für  $\sigma$  folgt sodann

$$g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0 - E_i)} \quad (8.365)$$

Da aber ( $R$ ) ein Wärmereservoir ist, dürfen wir die Funktion  $\sigma^{(R)}(E)$  in eine Taylor-Reihe um  $E_0$  entwickeln und nach dem 2. Glied abbrechen,

$$\sigma^{(R)}(E_0 - E_i) \cong \sigma^{(R)}(E_0) - E_i \cdot \frac{d\sigma^{(R)}(E)}{dE} = \sigma^{(R)} - \frac{E_i}{\tau}$$

Daraus folgt

$$g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0) - \frac{E_i}{\tau}} = e^{\sigma^{(R)}(E_0)} \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}} \quad (8.366)$$

Diese Beziehung gilt für jeden Zustand  $|i\rangle$  des Systems (1). Sie besagt, dass im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir jeder Zustand  $|i\rangle$  des Systems (1) in einer Anzahl  $g^{(1+R)}(|i\rangle)$  von Zuständen des Gesamtsystems enthalten ist. Daher berechnet sich der makroskopische Mittelwert einer beliebigen physikalischen Größe  $A$  unter Anwendung der Gl. 8.318 als

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\{i\}} \langle i | \mathbf{A} | i \rangle \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}}}{\sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i}{\tau}}} \quad (8.367)$$

Die Summation erfolgt jetzt über sämtliche Zustände  $i$  des Systems (1). Die Energien dieser Zustände sind i.a. eine Funktion von  $V$  und  $N$ . Der bei der Summenbildung konstante Faktor  $e^{\sigma^{(R)}(E,V,N)}$  kürzt sich hierbei heraus. Die Größe

$$Z^{(N)} = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i(V,N)}{\tau}} \quad (8.368)$$

bezeichnet man als die *Zustandssumme* des Systems (1). Sie ist eine makroskopische Größe des Systems und eine Funktion

$$Z^{(N)} = Z^{(N)}(\tau, V, N) \quad (8.369)$$

Ich benutze an dieser Stelle die Schreibweise  $Z^{(N)}$ , also die Indizierung mit der Größe  $N$ , um diese Zustandssumme von der sog. *großkanonischen Zustandssumme*  $Z^{(\mu)}$  zu unterscheiden, die wir im nächsten Abschnitt kennenlernen werden. Die Größe  $e^{-\frac{E_i}{\tau}}$  wird in der Literatur üblicherweise als *Boltzmann-Faktor* bezeichnet.

Mir ist es wichtig, noch einmal herauszustellen, dass dieser Faktor und seine Verwendung bei der Berechnung der Zustandssumme eine Eigenschaft des **Gesamtsystems** ist, das sich aus dem System (1) und dem Wärmereservoir  $R$  zusammensetzt. Erst das Wärmereservoir sorgt dafür, dass die verschiedenen Zustände des Systems (1) je nach ihrer Energie unterschiedlich stark zum makroskopisch messbaren Wert einer jeden Größe beitragen. Sobald wir uns nun auf Systeme beschränken, die eine Phase bilden (s. Abschnitt 8.1.13), dann ist diese Einschränkung auf Gesamtsysteme der Struktur System (1) + Wärmereservoir  $R$  weniger relevant als man vielleicht denken könnte: Betrachtet man nämlich einen ausreichend kleinen (inneren) Teil des makroskopischen Systems als System (1), dann steht dieses mit dem restlichen Teil des makroskopischen Systems i.a. in freiem Austausch bzgl. **aller** extensiven Variablen, wobei sich der Zustand des letzteren wegen der unterschiedlichen Größenverhältnisse bei diesen Austauschprozessen nur unwesentlich verändert. Das makroskopische System selbst wirkt also bereits als Reservoir bzgl. des herausgegriffenen Teilsystems. Entsprechend gelten alle hergeleiteten Beziehungen bereits für das makroskopische System alleine.

Wie wir nun sehen werden, enthält die Zustandssumme  $Z^{(N)}(\tau, V, N)$  bereits alle für das makroskopische Verhalten des Systems relevanten Informationen. Denn mit ihrer Hilfe lässt sich die zu den Variablen  $(\tau, V, N)$  gehörende Gibbs-Funktion  $F(\tau, V, N)$ , die freie Energie des Systems berechnen: Wir summieren zunächst die Gl. 8.366 über alle Zustände des Systems (1),

$$\sum_{\{i\}} g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0)} \cdot \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i}{\tau}} = e^{\sigma^{(R)}(E_0)} \cdot Z(\tau, V, N) \quad (8.370)$$

Dieser Ausdruck ist offenbar gleich der Anzahl der Zustände des Gesamtsystems nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts. In diesem Zustand beträgt die Energie des Reservoirs aber nicht  $E_0$  sondern

$$E^{(R)} = E_0 - E^{(1)} \quad (8.371)$$

Die Entropie des Reservoirs beträgt daher

$$\sigma^{(R)}(E^{(R)}) = \sigma^{(R)}(E_0) - \frac{E^{(1)}}{\tau} \quad (8.372)$$

Die Logarithmierung der Gl. 8.370 ergibt also

$$\log \sum_{\{|i\rangle\}} g^{(1+R)}(|i\rangle) = \sigma^{(R)}(E_0) + \log Z(\tau, V, N) = \sigma^{(R)}(E_0) - \frac{E^{(1)}}{\tau} + \sigma^{(1)}(\tau, V, N) \quad (8.373)$$

Wir schreiben dieses Ergebnis ausschließlich in den Größen des Systems (1) und lassen dabei sogleich den Index (1) weg,

$$\sigma(\tau, V, N) = \log Z(\tau, V, N) + \frac{E}{\tau} \quad (8.374)$$

Hieraus folgt unmittelbar

$$E - \tau \cdot \sigma = F = -\tau \cdot \log Z(\tau, V, N) \quad (8.375)$$

Auf diese Weise haben wir also ein Werkzeug zur Verfügung, um aus den mikroskopischen Eigenschaften eines physikalischen Systems, spezifiziert durch die Angabe aller seiner quantenmechanischen Zustände und deren Energien, das makroskopische Verhalten dieses Systems zu berechnen, spezifiziert durch die Gibbs-Funktion  $F(\tau, V, N)$ .

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Abschnitts *Entropie-Reservoir / Boltzmann-Faktor / Zustandssumme* ist noch nicht verfügbar.)

#### 8.4.6 Die großkanonische Zustandssumme (\*)

Wir koppeln nun das betrachtete System (1) an ein Reservoir an, das nicht nur Entropie in Verbindung mit Energieaustausch, sondern auch in Verbindung mit Teilchenaustausch aufnehmen kann,

$$d\sigma^{(R)} = \frac{1}{\tau} \cdot dE^{(R)} - \frac{\mu}{\tau} \cdot dN^{(R)} \quad (8.376)$$

Es zeige dabei bezüglich beider Austauschprozesse Reservoir-Verhalten,

$$\frac{\partial \sigma^{(R)}(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{\tau^{(R)}} = \text{const.} \quad (8.377)$$

$$\frac{\partial \sigma^{(R)}(E, V, N)}{\partial N} = -\frac{\mu^{(R)}}{\tau^{(R)}} = \text{const.} \quad (8.378)$$

Das Volumen des Systems (1) wirkt als unabhängige Variable und ist an dem Austauschprozess nicht beteiligt. Analog zu unserer Vorgehensweise im Abschnitt 8.4.5 fragen wir nun nach der Anzahl der Zustände des Gesamtsystems, bei denen sich das System (1) in einem bestimmten quantenmechanischen Zustand  $|i\rangle$  befindet. Diese Anzahl beträgt jetzt

$$g^{(1+R)}(E_0 - E^{(1)}, N_0 - N^{(1)}) \quad (8.379)$$

$E_0$  ist die Gesamtenergie,  $N_0$  die Gesamt-Teilchenzahl des Systems  $(1 + R)$ . Diese Anzahl von Zuständen beträgt nun

$$g^{(1+R)}(|i\rangle) = e^{\sigma^{(R)}(E_0 - E_i; N_0 - N_i)} \quad (8.380)$$

$E_i$  und  $N_i$  sind die Energie und die Teilchenzahl des Systems (1) im Zustand  $|i\rangle$ . Wegen der Reservoir-Eigenschaft von  $(R)$  können wir  $\sigma^{(R)}(E; N)$  wieder in eine Taylor-Reihe entwickeln und nach dem 2. Glied abbrechen:

$$\begin{aligned} \sigma^{(R)}(E_0 - E_i; N_0 - N_i) &\cong \sigma^{(R)}(E_0; N_0) - E_i \cdot \frac{\partial \sigma^{(R)}(E; N)}{\partial E} - N_i \cdot \frac{\partial \sigma^{(R)}(E; N)}{\partial N} \\ &= \sigma^{(R)}(E_0; N_0) - \frac{E_i}{\tau} + N_i \cdot \frac{\mu}{\tau} \Rightarrow \\ g^{(1+R)}(|i\rangle) &= e^{\sigma^{(R)}(E_0; N_0) - \frac{E_i}{\tau} + N_i \cdot \frac{\mu}{\tau}} = e^{\sigma^{(R)}(E_0; N_0)} \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}} \cdot e^{\frac{N_i \mu}{\tau}} \quad (8.381) \end{aligned}$$

Diese Beziehung gilt für jeden Zustand  $|i\rangle$  des Systems (1). Dabei sind in der Gesamtheit aller Zustände  $\{|i\rangle\}$  nicht nur beliebige Energien  $E_i$  sondern auch beliebige Teilchenzahlen  $N_i$  zugelassen. Im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem kombinierten Wärme- und Volumenentropie-Reservoir ist demnach jeder Zustand  $|i\rangle$  des Systems (1) in einer Anzahl  $g^{(1+R)}(|i\rangle)$  von Zuständen des Gesamtsystems enthalten. Daher berechnet sich der makroskopische Mittelwert einer beliebigen physikalischen Größe  $A$  unter Anwendung der Gl. 8.318 und unter diesen Austauschbedingungen gemäß

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\{|i\rangle\}} \langle i | \mathbf{A} | i \rangle \cdot e^{-\frac{1}{\tau} \cdot (E_i - \mu \cdot N_i)}}{\sum_{\{|i\rangle\}} e^{-\frac{1}{\tau} \cdot (E_i - \mu \cdot N_i)}} \quad (8.382)$$

Die im Nenner der Gl. 8.382 stehende Größe bezeichnet man als die *großkanonische Zustandssumme*

$$Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) = \sum_{\{|i\rangle\}} e^{-\frac{1}{\tau} \cdot (E_i - \mu \cdot N_i)} \quad (8.383)$$

Sie ist eine makroskopische Größe und eine Funktion der von außen vorgegebenen intensiven Variablen  $\tau$  und  $\mu$ . Die Summation erfolgt über alle quantenmechanischen Zustände des Systems (1), auch über alle zulässigen Teilchenzahlen  $N_i$ . Auch diese Größe legt das makroskopische Verhalten des Systems bereits vollständig fest. Denn aus ihr lässt sich ebenfalls eine Gibbs-Funktion des Systems berechnen. Auf dem Wege dahin berechnen wir wieder zunächst die Entropie des Gesamtsystems. Diese ergibt sich aus der Summierung der Gl. 8.381 über alle Zustände des Systems (1),

$$\begin{aligned} \sigma^{(1+R)}(E_0; N_0) &= \log \sum_{\{|i\rangle\}} e^{\sigma^{(R)}(E_0; N_0)} \cdot e^{-\frac{E_i}{\tau}} \cdot e^{\frac{N_i \mu}{\tau}} \\ &= \sigma^{(R)}(E_0; N_0) + Z^{(\mu)} \quad (8.384) \end{aligned}$$

Wegen der Additivität der Entropie muss aber andererseits gelten

$$\sigma^{(1+R)}(E_0; N_0) = \sigma^{(1)}(E^{(1)}; N^{(1)}) + \sigma^{(R)}(E_0 - E^{(1)}; N_0 - N^{(1)}) \quad (8.385)$$

Also folgt

$$\sigma^{(R)}(E_0; N_0) + Z^{(\mu)}(\tau, V, N) = \sigma^{(1)}(E^{(1)}; N^{(1)}) + \sigma^{(R)}(E_0; N_0) - \frac{E^{(1)}}{\tau} + N^{(1)} \cdot \frac{\mu}{\tau} \quad (8.386)$$

Wir schreiben dieses Ergebnis ausschließlich in den Größen des Systems (1) und lassen dabei wieder den Index (1) weg,

$$\sigma(\tau, V, \mu) = Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) + \frac{E}{\tau} - N \cdot \frac{\mu}{\tau} \quad (8.387)$$

Daraus folgt unmittelbar

$$E - \tau \cdot \sigma - \mu \cdot N = K(\tau, V, \mu) = -\tau \cdot \log Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) \quad (8.388)$$

Der Weg über diese von mir als *Gibbs-Potenzial* bezeichnete Gibbs-Funktion hat häufig einen rechentechnischen Vorteil, da bei der Bildung der Zustandssumme über alle (zulässigen) Teilchenzahlen summiert wird. Eine derartige Berechnung ist meist einfacher auszuführen als die Berücksichtigung der Bedingung, dass nur diejenigen Zustände berücksichtigt werden dürfen, deren Gesamt-Teilchenzahl mit dem vorgegebenen Wert  $N$  übereinstimmt.

#### 8.4.7 Vielteilchen-Systeme aus wechselwirkungsfreien Teilchen (\*)

Wir werden uns nun mit der (statistischen) Thermodynamik von Systemen befassen, die aus einer Vielzahl von Teilchen zusammengesetzt sind. D.h. es geht um die Frage, wie die Eigenschaften eines Vielteilchen-Systems aus den Eigenschaften des 1-Teilchen-Systems berechnet werden können. Dabei beschränken wir uns zunächst auf den Fall, dass die Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen vernachlässigt werden darf. Ein solches System bezeichnen wir üblicherweise als *ideales Gas* (s. Abschnitt 8.1.10). Den quantenmechanischen Aspekt dieser Fragestellung haben wir bereits im Kapitel 7.11 behandelt. Wir verwenden hier unmittelbar das Konzept der 2. Quantisierung und beschreiben einen Vielteilchen-Zustand in der Form der Gl. 7.402

$$\begin{aligned} |k\rangle &= (N_1; N_2; \dots) \\ N_i &: \text{Anzahl der Teilchen im } i\text{-ten Einteilchenzustand} \\ \varepsilon_i &: \text{Energie des } i\text{-ten Einteilchenzustands} \end{aligned}$$

Die Energie dieses Vielteilchen-Zustands  $|k\rangle$  beträgt dann

$$E(|k\rangle) = \sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot \varepsilon_i \quad (8.389)$$

Wie wir in den Abschnitten 8.4.5 und 8.4.6 gelernt haben, genügt zur Berechnung einer Gibbs-Funktion eines thermodynamischen Systems die Berechnung einer Zustandssumme und zwar vorzugsweise der Größe  $Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu)$  gem. Gl. 8.383, also

$$Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) = \sum_{\{|k\rangle\}} e^{-\frac{\varepsilon_1(V) - \mu \cdot N}{\tau}} \quad (8.390)$$

$\{|k\rangle\}$  ist die Menge aller Vielteilchen-Zustände des Gesamtsystems. In der Formulierung der 2. Quantisierung (Gl. 7.402) ist dies eine Untermenge der Menge aller Tupel aus abzählbar unendlich vielen natürlichen positiven Zahlen  $N_i \geq 0$ ,

$$\begin{aligned} Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu) &= \sum_{N_1, N_2, \dots} e^{-\frac{(\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot \varepsilon_i(V)) - \mu \cdot N}{\tau}} = \sum_{N_1, N_2, \dots} e^{-\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot (\varepsilon_i - \mu)}{\tau}} \\ &= \sum_{N_1, N_2, \dots} \prod_{i=1}^{\infty} e^{\frac{N_i \cdot (\mu - \varepsilon_i)}{\tau}} \end{aligned} \quad (8.391)$$

Die Summation über  $N_1, N_2, \dots$  muss jedoch noch so eingeschränkt werden, dass die Bedingungen erfüllt werden, die aus dem quantenmechanischen Prinzip der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen folgen. Es muss unterschieden werden, ob es sich bei den Teilchen um Fermionen oder um Bosonen handelt. Dieses werden wir in den nachfolgenden Absätzen konkret durchführen.

Das makroskopische Volumen geht in die Größe  $Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu)$  dadurch ein, dass die Anzahl der (quantenmechanisch unterschiedlichen) 1-Teilchen-Zustände sich mit dem Volumen ändert und ebenso deren Energien  $\varepsilon_i$ . Diese Aussage wird dem Leser besser klar werden, sobald wir einige konkrete Beispiele durchrechnen, s. Abschnitt 8.5.1. .

### Das ideale Fermi-Gas (\*)

Wir führen die weitere Berechnung des Ausdrucks 8.391 zunächst für Fermionen aus. Dann sind für die Besetzungszahlen  $N_i$  nur die Werte 0 oder 1 zugelassen. Und da die Besetzungszahlen  $N_i$  nicht von einander abhängen, darf in der Gl. 8.391 die Summierung faktorenweise ausgeführt werden und ergibt einfach

$$Z^{(\mu)} = \prod_{\{i\}} (1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}) \quad (8.392)$$

Hieraus folgt für das Gibbs-Potenzial  $K(\tau, V, \mu)$  eines *idealen Fermi-Gases*

$$K(\tau, V, \mu) = -\tau \cdot \log Z = -\tau \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}) \quad (8.393)$$

und die Gesamtanzahl an Teilchen beträgt

$$N(\tau, V, \mu) = -\frac{\partial K(\tau, V, \mu)}{\partial \mu} = \sum_{\{i\}} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} + 1} \quad (8.394)$$

Die besondere Form der Gl. 8.393 legt nahe, das Vielteilchensystem aufzufassen als die additive Überlagerung von Untersystemen, die jeweils einem der 1-Teilchen-Eigenzustände zugeordnet sind,

$$K_i(\tau, V, \mu) = \tau \cdot \log(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}) \quad (8.395)$$

wobei zwischen diesen Untersystemen freier Entropie- und Teilchenaustausch stattfindet, so dass sie sich im thermodynamischen Gleichgewicht alle auf derselben Temperatur  $\tau$  und auf demselben chemischen Potenzial  $\mu$  befinden. In diesem Sinne lässt sich dann auch die zum 1-Teilchen-Zustand  $i$  gehörende Teilchenanzahl angeben,

$$N_i = -\frac{\partial K_i(\tau, V, \mu)}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} + 1} \quad (8.396)$$

Diese Funktion  $N_i = N_i(\varepsilon - \mu; \tau)$  wird in der Literatur als *Fermi-Statistik* oder auch als *Fermi-Dirac-Statistik* bezeichnet. In der Terminologie der Wahrscheinlichkeitstheorie (Abschnitt 7.4.10) hat diese Funktion in der normierten Form

$$\hat{n}_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\left(e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} + 1\right)^{-1}}{\sum_{\{j\}} \left(e^{\frac{\varepsilon_j - \mu}{\tau}} + 1\right)^{-1}} \quad (8.397)$$

dieselbe Struktur wie die Wahrscheinlichkeit  $p(a = \varepsilon_i)$  einer diskret verteilten Zufallsgröße  $a$ : Sie ist nur für diejenigen Werte  $\varepsilon = \varepsilon_i$  definiert, die zu einem Eigenzustand des Systems gehören. Wie im Abschnitt 7.4.10 ausgeführt wurde, besitzt auch diese Zufallsgröße eine für alle Werte  $\varepsilon$  definierte Verteilungsfunktion\*\*

$$F_N^*(\varepsilon) = p(a \leq \varepsilon) = \sum_{\{i: \varepsilon_i \leq \varepsilon\}} \hat{n}_i \quad (8.398)$$

Diese Funktion weist an jeder Stelle  $\varepsilon = \varepsilon_i$  eine kleine Stufe der Höhe  $\hat{n}_i$  auf. In der Wahrscheinlichkeitstheorie sind die Verteilungsfunktionen immer auf 1 normiert,

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} F_N^*(\varepsilon) = 1 \quad (8.399)$$

---

\*\*In vielen Lehrbüchern wird - etwas irreführend - die Gl. 8.396 als Verteilungsfunktion der Fermi-Statistik bezeichnet.

In der statistischen Thermodynamik hat es sich dagegen eingebürgert, mit nicht normierten Verteilungsfunktionen zu arbeiten, hier also mit der Größe

$$F_N(\varepsilon) = \text{Anzahl der Teilchen in 1-Teilchen-Zuständen mit } \varepsilon_i \leq \varepsilon \quad (8.400)$$

$$\Rightarrow \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} F_N(\varepsilon) = N \quad (8.401)$$

Um das Gibbs-Potenzial des idealen Fermi-Gases zu erhalten, müssen wir noch in Gl. 8.393 die Summation über die 1-Teilchen-Zustände  $i$  ausführen. Hierzu ordnen wir die Zustände nach der Größe ihrer Energie  $\varepsilon_i$  und bestimmen die Entartung dieser Energien, d.h. die Anzahl der quantenmechanischen Zustände mit jeweils derselben Energie  $\varepsilon_i$ . Diese Anzahl nennen wir wieder  $g(\varepsilon_i)$ . Dann können wir die Verteilungsfunktion der 1-Teilchen-Zustände des Systems definieren:

$$F_g(\varepsilon) = \text{Anzahl der 1-Teilchen-Zustände mit } \varepsilon_i \leq \varepsilon \quad (8.402)$$

Bei nahezu allen realen makroskopischen Systemen ist nun die Anzahl der 1-Teilchen-Zustände derart hoch, dass es zulässig ist,  $F_N(\varepsilon)$  durch eine stetige und differenzierbare Funktion zu approximieren. Die Ableitung dieser Funktion

$$f_g(\varepsilon) = \frac{\partial F_g(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \quad (8.403)$$

bezeichnen wir dann als die *Zustandsdichte* des Systems bzgl. der Energie  $\varepsilon$ . Ihre konkrete Berechnung erfolgt z.B. dadurch, dass wir die Anzahl der Zustände zu einer bestimmten Energie  $\varepsilon_i$  durch den mittleren Abstand zu den beiden benachbarten Energien dividieren,

$$f_g(\varepsilon \approx \varepsilon_i) = \frac{2 \cdot g(\varepsilon_i)}{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i} \quad (8.404)$$

Bei rein mechanischen Teilchen, also bei Objekten, die Energie nur in Form von mechanischer Energie austauschen können, sind die Energien  $\varepsilon_i$  und ebenso die Zustandsdichte  $f_g(\varepsilon)$  durch deren Objektgesetz  $E = E(P)$  in Verbindung mit dem Volumen des Gases bereits eindeutig festgelegt, s. Abschnitt 7.8.1. .

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Absatzes *Das ideale Fermi-Gas* ist noch nicht verfügbar.)

### Das ideale Bose-Gas (\*)

Wir berechnen nun die Zustandssumme  $Z^{(\mu)}(\tau, V, \mu)$  für den Fall eines *idealen Bose-Gases*. Dann sind für  $N_i$  alle Werte  $0 \leq N_i < \infty$  zugelassen. Wir dürfen in der Gl. 8.391 die Summation wieder faktorenweise ausführen und erhalten Faktoren von der Form

$$\sum_{N_i=0}^{\infty} \left( e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}} \right)^{N_i} \quad (8.405)$$

Jeder dieser Faktoren bildet eine geometrische Reihe und konvergiert gegen den Wert

$$\frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}} \quad (8.406)$$

sofern

$$e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}} < 1 \Rightarrow \mu < \varepsilon_i \quad \forall i \Rightarrow \mu < \varepsilon_0 \quad (8.407)$$

In diesem Fall erhalten wir

$$Z^{(\mu)} = \prod_{\{i\}} \left( \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}} \right) \Rightarrow \quad (8.408)$$

$$K = -\tau \cdot \log \prod_{\{i\}} \left( \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}} \right) = \tau \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}) \Rightarrow \quad (8.409)$$

$$N(\tau, V, \mu) = -\frac{\partial K(\tau, V, \mu)}{\partial \mu} = \sum_{\{i\}} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} - 1} \quad (8.410)$$

Ebenso wie vorher die analoge Gl. 8.393 legt nun die Gl. 8.409 wieder nahe, das Vielteilchensystem als die additive Überlagerung von Untersystemen aufzufassen, die jeweils einem der 1-Teilchen-Eigenzustände zugeordnet sind, mit den Gibbs-Potenzialen

$$K_i(\tau, V, \mu) = \tau \cdot \log(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\tau}}) \quad (8.411)$$

Die jedem 1-Teilchen-Zustand zugeordnete Teilchenzahl  $N_i$  beträgt nun

$$N_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{\tau}} - 1} \quad (8.412)$$

Diese Funktion hat den Namen *Bose-Statistik* oder auch *Bose-Einstein-Statistik* erhalten. Bose formulierte diese Beziehung 1924 für den Fall von Photonen, also für die Thermodynamik der elektromagnetischen Strahlung (s. Abschnitt 8.5). Einstein erweiterte noch in demselben Jahr die Gültigkeit dieser Beziehung auf beliebige Bosonen. Interessanterweise unterscheidet sich die Gl. 8.412 von der für das ideale Fermi-Gas geltenden Gl. 8.396 lediglich in dem Vorzeichen der im Nenner stehenden Konstanten mit dem Wert 1. Bei genügend tiefen Temperaturen ist der Unterschied im physikalischen Verhalten dieser beiden Systemtypen dennoch extrem groß, wie wir in den nachfolgenden Abschnitten sehen werden.

Wenn ein ideales Bose-Gas aus rein mechanischen Teilchen gebildet wird, sind wieder die Energien  $\varepsilon_i$  und ebenso die Zustandsdichte  $f_g(\varepsilon)$  durch deren Objektgesetz  $E = E(P)$  in Verbindung mit dem Volumen des Gases bereits eindeutig festgelegt, s. Abschnitt 8.5.1. .

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Absatzes *Das ideale Bose-Gas* ist noch nicht verfügbar.)

**Das entartete Fermi-Gas (-/-)**

(XXX: Der Text des Absatzes *Das entartete Fermi-Gas* ist noch nicht verfügbar.)

**Das entartete Bose-Gas (-/-)**

(XXX: Der Text des Absatzes *Das entartete Bose-Gas* ist noch nicht verfügbar.)

**Die Näherung des klassischen idealen Gases (-/-)**

(XXX: Der Text des Absatzes *Die Näherung des klassischen idealen Gases* ist noch nicht verfügbar.)

**8.4.8 Statistische Thermodynamik der Phasenübergänge (-)**

Bereits im Kapitel 8.1 (*Phänomenologische Gleichgewichts-Thermodynamik*) haben wir uns intensiv mit der Tatsache auseinandergesetzt, dass alle Materialien in verschiedenen *Phasen* existieren können, und wir haben die Phänomene behandelt, die im Zuge eines Prozesses auftreten, bei dem das Material von einer dieser Phasen in eine andere übergeht. Obwohl die reale Existenz dieser *Phasenübergänge* für jeden von uns unbestritten ist, eben weil wir ihnen in unserem täglichen Leben unentwegt begegnen, stößt der Versuch, ihre Existenz im Rahmen der Statistischen Thermodynamik zu erklären und ihre Gesetzmäßigkeiten zu berechnen, auf ernsthafte und grundsätzliche Schwierigkeiten. Das Ausmaß dieser Schwierigkeiten wird sicherlich jeden überraschen, der sich erstmals mit dieser Problematik befasst. Ein Indiz für die Höhe der wissenschaftlichen Barriere, die es hier zu überwinden galt, ist der Zeitraum von mindestens 50 Jahren, der zwischen dem Erkennen dieser Problematik und der Formulierung des Lösungskonzeptes durch K. Wilson lag. Wie bereits im Kapitel 2.5 erwähnt, erhielt Wilson für diese Leistung 1982 den Nobelpreis für Physik.

Ziel der theoretischen Physik bei dieser Fragestellung war und ist es, für ein bestimmtes ausgewähltes reales Material

1. das real vorliegende physikalische System durch geeignete Vereinfachungen durch ein Modellsystem in einer Weise zu approximieren, dass sich einerseits das grundsätzliche Verhalten des Systems möglichst wenig verändert, andererseits aber die nachfolgend beschriebenen mathematischen Berechnungen zumindest durch geeignete numerische Verfahren durchführbar sind;
2. die Struktur der elementaren Anregungen (s. Abschnitt 7.15.1) dieses Modellsystems und deren Energien durch geeignete quantenmechanische Methoden zu berechnen;
3. aus diesen quantenmechanischen Ergebnissen durch Einsatz der Methoden der statistischen Thermodynamik z.B. die Gibbs-Funktion  $K(T, V, \mu)$  des makroskopischen Systems zu berechnen;

4. das auf diese Weise **berechnete** Materialverhalten, z.B. die Funktion  $\hat{c}_p = \hat{c}_p(T, p)$  mit dem durch geeignete Messungen bestimmten **realen** Materialverhalten zu vergleichen. Die Aufgabenstellung gilt als gelöst, wenn diese beiden Ergebnisse ausreichend gut übereinstimmen.

Im Zuge dieser Arbeiten zeigte sich, dass bei keinem der bis dahin untersuchten Modellsysteme sich die Gesamtheit der berechneten Zustände in Teilmengen zerlegen ließ, die man zu Recht als die verschiedenen **Phasen** dieses Systems bezeichnen konnte. Insbesondere konnte man keinen Prozess angeben, bei dem das System an einer gewissen Stelle einen Phasentübergang 1. Ordnung durchlief. Eine mögliche Erklärung für diese vergebliche Suche nach den Phasentübergängen innerhalb der quantenstatistisch berechneten Zustandsmannigfaltigkeiten wurde in einer vielleicht zu groben Approximation des realen physikalischen Materialverhaltens gesehen. Daher stellte sich die Frage, ob man vielleicht ein idealisiertes Modellsystem angeben könne, dessen Gibbs-Funktion sich ohne mathematische Näherungsmethoden **exakt** berechnen lässt, und dessen Zustandsraum in zumindest 2 Phasen zerfällt, die durch eine Phasengrenze separiert sind. Über die Beiträge dieses heute mit dem Begriff *Ising-Modell* identifizierten Arbeitskonzeptes zum Verständnis der Phasentübergänge werde ich im Absatz S. 736 (*Das Ising-Modell*) berichten.

Die nachfolgenden Absätze werden uns dann Schritt für Schritt an die Antwort auf die eingangs gestellte Frage heranzuführen.

### **Das Ising-Modell (-/-)**

(XXX: Der Text des Absatzes *Das Ising-Modell* ist noch nicht verfügbar.)

### **Die mathematische Struktur der Zustandssumme (-/-)**

(XXX: Der Text des Absatzes *Die mathematische Struktur der Zustandssumme* ist noch nicht verfügbar.)

### **Lösungsansätze (-/-)**

(XXX: Der Text des Absatzes *Lösungsansätze* ist noch nicht verfügbar.)

### **Die Wilson-Renormalisierung (-/-)**

(XXX: Der Text des Absatzes *Die Wilson-Renormalisierung* ist noch nicht verfügbar.)

(XXX: Der weitere Text des Abschnitts *Statistische Thermodynamik der Phasentübergänge* ist noch nicht verfügbar.)

## 8.4.9 Theorie der Fluktuationen (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Theorie der Fluktuationen* ist noch nicht verfügbar.)

## 8.5 Thermodynamik der elektromagnetischen Strahlung (-)

Jeder Körper, der sich auf einer endlichen Temperatur befindet, sendet elektromagnetische Strahlung aus. Dieser allgemein geltende experimentelle Befund wird zu einer alltäglichen Erfahrung, sobald die Temperatur dieses Körpers einige  $100 \cdot ^\circ C$  erreicht. Dann nämlich reicht der mit dieser Strahlung verbundene Energietransfer aus, um andere Körper signifikant zu erwärmen (daher die umgangssprachliche Bezeichnung *Wärmestrahlung*). Übersteigt die Temperatur des strahlenden Körpers den Wert  $1000 \cdot ^\circ C$ , so wird auch bereits ein signifikanter sichtbarer Strahlungsanteil ( $\lambda < 700 \cdot nm$ , s. Abschnitt 11.14.5) abgestrahlt, und der Körper erscheint uns dunkelrot leuchtend bzw. bei noch höheren Temperaturen hellrot bis weiß. Dieses Phänomen ist, wie wir sehen werden, ausschließlich thermodynamisch bedingt und von den mikroskopischen Eigenschaften des Körpers, der diese Strahlung emittiert, weitgehend unabhängig. Die Frage nach der Ursache dieser Strahlung wurde erstmals ca. 1860 von Kirchhoff gestellt und beschäftigte und beunruhigte danach die Physiker 40 Jahre lang, bis schließlich Planck eine konsistente theoretische Begründung gelang. Davor berechneten die britischen Physiker *Baron* (seit 1873) *John William Strutt Rayleigh* (\*1847 in Langford Grove/England; † 1919 in Witham) und *Sir James Hopwood Jeans* (\* 1877 in Ormskirk/Lancashire (Engl.); † 1946 in Dorking/Surrey) die spektrale Verteilung dieser Wärmestrahlung mit einem Ansatz der klassischen statistischen Thermodynamik und kamen zu dem Ergebnis

$$\frac{dE}{d\omega} = A \cdot \frac{\kappa \cdot T}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \omega^2 \quad (8.413)$$

Diese Formel stimmt für genügend tiefe Frequenzen  $\omega$  gut und quantitativ mit dem Experiment überein, obwohl sie keinerlei freie Angleichparameter enthält. Für hohe Frequenzen kann sie dagegen nicht richtig sein, da sie für  $\omega \rightarrow \infty$  divergiert. Dieses Problem bezeichnete man als die *UV-Katastrophe*. *Wilhelm Karl Werner Otto Fritz Franz Wien* (\* 1864 in Gaffken/Ostprien (heute Russland); † 1928 in München) erkannte, dass man die experimentellen Daten für **hohe** Frequenzen durch eine Funktion von der Form

$$\frac{dE}{d\omega} = A \cdot C_1 \cdot \omega^3 \cdot e^{-\frac{\omega}{C_2 \cdot T}} \quad (8.414)$$

anpassen kann ([16]). Im Jahr 1900 gelang dann Planck eine *Interpolation* dieser beiden Funktionen, d.h. er konnte eine Funktion angeben, aus der die Gl. 8.413 und 8.414 als jeweilige Grenzwerte für  $\omega \ll \omega_{ref.}$  bzw.  $\omega \gg \omega_{ref.}$  resultieren. Der Ausdruck für diese Referenzfrequenz

$$\omega_{ref.} = \frac{\kappa \cdot T}{\hbar} \quad (8.415)$$

enthielt mit dem Wert  $\hbar$  eine neue Naturkonstante von der Dimension einer *Wirkung* (= *Energie* · *Zeit*) ([17], [18]). Seine theoretische Begründung fand diese Formel durch den Ansatz, dass die Energien der in dem Strahlungs-Hohlraum vorhandenen Oszillatoren nicht kontinuierlich, sondern **diskret** verteilt sind. Damit wurde dieser Ansatz zum entscheidenden Auslöser für die Entwicklung der Quantenmechanik.

Mit Hilfe dieser neuen physikalischen Theorie gelang es dann auch, die in der Gl. 8.415 auftretenden Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  konkret zu benennen (s. Abschnitt 8.5.1), nämlich

$$C_1 = \frac{\hbar}{\pi^2 \cdot c_0^3}; C_2 = \frac{\kappa}{\hbar} \quad (8.416)$$

Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, welche gewaltigen Veränderungen im aktuellen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis auch dadurch bewirkt werden können, dass man ein ungelöstes, aber vermeintlich eher peripheres Problem konsequent und hartnäckig bis zu seiner Lösung verfolgt.

### 8.5.1 Das Photonengas im thermodynamischen Gleichgewicht (\*)

Wie wir im Abschnitt 6.2 gelernt haben, kann das Vakuum auf Grund der elektromagnetischen Wechselwirkung Oszillationen ausführen. Die Quantenmechanik hat uns gezeigt (Abschnitt 7.8.4), dass diese Oszillationen quantisiert sind mit den Energie-Eigenwerten

$$\varepsilon = \hbar \cdot \omega \quad (8.417)$$

und dass diese Teilchen der elektromagnetischen Wechselwirkung, also die *Photonen*, sowohl Energie wie Impuls transportieren gemäß

$$\begin{aligned} \varepsilon &= c_0 \cdot P = c_0 \cdot \hbar \cdot \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} = c_0 \cdot \hbar \cdot k \\ c_0 &: \text{Vakuumlichtgeschwindigkeit} \end{aligned} \quad (8.418)$$

und dass sie Boson-Charakter besitzen, also als Vielteilchensysteme der Bose-Statistik gehorchen. Da die sie erzeugenden Maxwell'schen Gleichungen linear in den Feldgrößen  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  sind, wechselwirken Photonen unterschiedlicher Energie nicht miteinander (s. wieder Abschnitt 7.8.4). Das elektromagnetische Strahlungsfeld ist also ein wichtiges Beispiel eines aus lauter Untersystemen bestehenden Vielteilchensystems, die alle der Bose-Statistik gehorchen. Wir betrachten ein derartiges System in einem (materiefreien) Volumen endlicher Größe  $V$ , das aber über die materielle Begrenzung des Volumens derart miteinander wechselwirkt, dass ein freier Entropie- und Teilchenaustausch mit der Bewandung stattfindet und damit auch zwischen den verschiedenen Untersystemen (Abschnitt 8.4.7) des Strahlungsfeldes. Dann haben das Strahlungsfeld und die Bewandung im thermodynamischen Gleichgewicht dieselbe Temperatur  $T$ , und das Gibbs-Potenzial des Strahlungsfeldes beträgt

$$K(T, V, \mu) = \kappa \cdot T \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{\mu - \hbar \cdot \omega_i}{\kappa \cdot T}}) \quad (8.419)$$

Da für die Photonen kein Erhaltungssatz gilt, hat deren chemisches Potenzial den Wert  $\mu = 0$ . Das Gibbs-Potenzial  $K(T, V, \mu)$  reduziert sich daher auf

$$K = \kappa \cdot T \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{-\hbar \cdot \omega_i}{\kappa \cdot T}}) \quad (8.420)$$

und ist in diesem Fall mit der freien Energie  $F$  identisch,

$$F = K + \mu \cdot N = \kappa \cdot T \cdot \sum_{\{i\}} \log(1 - e^{\frac{-\hbar \cdot \omega_i}{\kappa \cdot T}}) \quad (8.421)$$

Im Gegensatz zu den meisten Lehrbüchern werde ich für die weiteren Berechnungen dennoch weiterhin überwiegend die Gibbs-Funktion  $K(T, V, \mu)$  verwenden. Denn die betrachteten Prozesse sind ganz überwiegend solche bei konstantem chemischen Potenzial  $\mu = 0$  und nicht etwa bei konstanter Teilchenzahl. Um das Verständnis zu erleichtern, wiederhole ich an dieser Stelle noch einmal: In diesen Gl. erfolgt die Summation über **alle** 1-Teilchen-Zustände (und nicht etwa nur über alle dabei auftretenden **unterschiedlichen** Energien  $\varepsilon_i$ ). Als nächstes müssen wir daher die Zustandsdichte dieses Systems bestimmen. Für die Ortskoordinate  $x$  lautet die Quantisierungsbedingung für den Impuls des Photons

$$\lambda = \frac{2 \cdot \pi}{k_x} = \frac{X}{n_x} \quad (8.422)$$

$X$  ist dabei die Ausdehnung des Photonengases in dieser Ortskoordinate. Hieraus berechnen wir die  $k_x$ -Zustandsdichte des Systems nach der im Absatz S. 731 angegebenen Rechenregel,

$$f_g(k_x) = \frac{X}{2 \cdot \pi} \quad (8.423)$$

Da die Photonen-Impulse zu den 3 Ortskoordinaten unabhängig voneinander sind, gilt für die gemeinsame Zustandsdichte aller 3 Ortskoordinaten (Absatz S. 539)

$$f_g(k_x, k_y, k_z) = f_g(k_x) \cdot f_g(k_y) \cdot f_g(k_z) = \frac{X \cdot Y \cdot Z}{(2 \cdot \pi)^3} \quad (8.424)$$

Das Produkt  $X \cdot Y \cdot Z$  ist aber einfach das vom Photonengas eingenommene Volumen  $V$ . Unter der Voraussetzung, dass alle Raumrichtungen gleichberechtigt sind, können wir die Zustandsdichte des Impulsbetrages  $k$  bestimmen, indem wir die Integration über die Winkel direkt ausführen. Außerdem müssen wir noch berücksichtigen, dass jedes Photon 2 unabhängige Polarisationsrichtungen haben kann. Wir erhalten dann

$$f_g(k) = 2 \cdot \frac{V}{(2 \cdot \pi)^3} \cdot 4 \cdot \pi \cdot k^2 = \frac{V \cdot k^2}{\pi^2} \quad (8.425)$$

Die Umrechnung der Zustandsdichte  $f(k)$  in die Zustandsdichte  $f(\omega)$  ( $\omega = c_0 \cdot k$ ) ergibt gem. Gl. 7.231

$$f(\omega) = f(k) \cdot \frac{\partial k(\omega)}{\partial \omega} = \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \quad (8.426)$$

Daraus folgt für das Gibbs-Potenzial

$$K = \kappa \cdot T \cdot \int_{\omega=0}^{\infty} \log(1 - e^{-\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}}) \cdot \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot d\omega \quad (8.427)$$

$$= \frac{V \cdot \kappa^4 \cdot T^4}{\hbar^3 \cdot \pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \int_{x=0}^{\infty} x^2 \cdot \log(1 - e^{-x}) \cdot dx \quad (8.428)$$

Das in dieser Gl. auftretende bestimmte Integral ist analytisch integrierbar,

$$\int_{x=0}^{\infty} x^2 \cdot \log(1 - e^{-x}) \cdot dx = -\frac{\pi^2}{45} \Rightarrow$$

$$K = -\frac{V \cdot \kappa \cdot T^4}{45 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3} \quad (8.429)$$

Aus dieser Gibbsfunktion  $K(T, V, \mu)$  berechnen wir einige weitere uns interessierende Größen:

$$S = -\frac{\partial K(T, V, \mu)}{\partial T} = -\frac{4 \cdot K}{\kappa \cdot T} = \frac{4 \cdot V \cdot \kappa^3 \cdot T^3}{45 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3} \quad (8.430)$$

$$E = K + \mu \cdot N + \kappa \cdot T \cdot S = -3 \cdot K = \frac{V \cdot \kappa^4 \cdot T^4}{15 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3} \quad (8.431)$$

$$p = -\frac{\partial K(T, V, \mu)}{\partial V} = \frac{\kappa^4 \cdot T^4}{45 \cdot \hbar^3 \cdot c_0^3} = \frac{E}{V} = e \quad (8.432)$$

Diese thermodynamischen Größen sind die eines *Strahlungshohlraums*, also eines ein materiefreies Volumen erfüllenden Strahlungsfeldes, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet mit der Wandung, die dieses Volumen begrenzt, und die sich auf der Temperatur  $T$  befindet. Der Druck  $p$  gem. Gl. 8.432 ist auch bei diesem physikalischen System die mit der Volumenenergie verknüpfte intensive Größe gem. der im Abschnitt 3.3.7 getroffenen Definition. Diesen Druck muss die Wandung des Strahlungshohlraums aufbringen, um eine Expansion des Photonengases zu verhindern.  $p$  bezeichnet man oft auch als *Strahlungsdruck*.

In welcher Weise die auf diese Weise im Volumen  $V$  eingeschlossene Energie  $E(T, V)$  gem. Gl. 8.431 mit dem Energiestrom zusammenhängt, der von der **äußeren** Oberfläche dieses Volumens abgestrahlt wird, ist an dieser Stelle noch völlig offen. Die Antwort auf diese Frage ist Inhalt des nun folgenden Abschnitts.

## 8.5.2 Strahlungsemission und -absorption (\*)

Wir werden nun den Zusammenhang herstellen zwischen der Energie, die das Strahlungsfeld im Inneren eines Hohlkörpers besitzt, und dem Energiestrom in Form von elektromagnetischer Strahlung, den dieser Körper von seiner **äußeren** Oberfläche emittiert. Hierzu werden wir zunächst die Strahlung berechnen, die diese Wandung von ihrer **inneren** Oberfläche aussendet. Ein Ensemble von Teilchen der Teilchendichte  $n(\vec{r})$ , das sich **als ganzes** in einer Weise bewegt, die durch ein Geschwindigkeitsfeld  $\vec{v}(\vec{r})$  vorgegeben ist, entspricht einem Teilchenstrom mit der (auf die Fläche bezogenen) Teilchenstromdichte (s. Absatz *Dichten und Ströme von skalarer Größen* auf S. 159)

$$\overrightarrow{j_A^{(N)}}(\vec{r}) = n(\vec{r}) \cdot \vec{v}(\vec{r}) \quad (8.433)$$

Mit dem Zusatz *als ganzes* ist gemeint, dass sich alle Teilchen, die sich am Ort  $\vec{r}$  befinden, mit der gleichen Geschwindigkeit  $\vec{v}(\vec{r})$  bewegen. Die Teilchen des Strahlungshohlraums haben aber wohl alle eine Geschwindigkeit vom Betrag  $c_0$ , ihre Richtung ist jedoch isotrop über alle möglichen Richtungen verteilt. Wählen wir also die Winkel  $(\theta, \varphi)$  einer räumlichen Koordinatensystems zur Charakterisierung dieser Richtung, so beträgt die (zusätzlich zur Fläche) auf diese beiden Koordinaten bezogene Teilchenstromdichte

$$\overrightarrow{j_{A,\theta,\varphi}^{(N)}}(\vec{r}, \theta, \varphi) = \frac{1}{4 \cdot \pi} \cdot n(\vec{r}) \cdot c_0 \cdot \vec{e}_{\theta,\varphi} \quad (8.434)$$

Die Größe  $\vec{e}_{\theta,\varphi}$  ist der in die durch die Koordinaten  $(\theta, \varphi)$  vorgegebene Richtung zeigende Einheitsvektor. Wie man leicht nachrechnen kann, verschwindet für eine derartige Stromdichteverteilung jedes Integral

$$\int_{\Delta V} \nabla * \overrightarrow{j_{A,\theta,\varphi}^{(N)}}(\vec{r}, \theta, \varphi) \cdot dV \quad (8.435)$$

über ein Volumen  $\Delta V$ , das ganz im Inneren des Hohlraums liegt. Auf Grund des Gaußschen Satzes (Gl. 3.320) verschwindet damit auch der durch die Oberfläche dieses Volumens insgesamt hindurchgehende Teilchenstrom  $J^{(N)}$ . Anschaulich gesprochen bedeutet dies, dass die Teilchenströme, die aus dem Inneren von  $\Delta V$  durch die Fläche  $Rd(\Delta V)$  hindurch nach außen gerichtet sind (gemeint ist: in den nicht zum betrachteten Volumen  $\Delta V$  gehörenden Teil des Strahlungs-Hohlraums), identisch sind mit den Strömen, die von außen in das betrachtete Volumen  $V$  hineinströmen.

Diese Aussage muss nun aber auch gelten, wenn das betrachtete Volumen  $V$  mit dem gesamten Hohlraum identisch ist. Dann wird offenbar der aus dem Inneren von  $V$  kommende und auf die Wandung des Hohlraums auftreffende Teilchenstrom durch einen betragsgleichen Strom mit entgegengesetzter Richtung ausgeglichen, der von der Wandung ausgeht. Diese Aussage ist identisch mit der Aussage, dass die

Wand sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Strahlungs-Hohlraum befindet. Mikroskopisch betrachtet wird diese Bedingung dadurch erfüllt, dass der Teilchenstrom zu einem Anteil  $r$  von der Wand direkt reflektiert und der verbleibende Anteil  $(1 - r) = a$  zunächst absorbiert und danach re-emittiert wird. An der Einstellung des thermischen Gleichgewichtes zwischen Wand und Hohlraum ist jedoch nur der absorbierte Anteil der Strahlung beteiligt. Die Emissionsstrahlung der Wandung ist aber nicht etwa ursächlich eine Folge der auf sie auftreffenden Strahlung, sondern sie ist mit der thermischen Eigenstrahlung der Wandung identisch. Ihre Intensität und spektrale Verteilung ist primär durch die Temperatur der Wandung vorgegeben. Im Gleichgewicht muss aber dennoch der insgesamt auf die Wandung auftreffende Teilchenstrom  $J_1$  mit dem insgesamt von ihr ausgehenden Teilchenstrom  $J_2$  identisch sein,

$$J_1 = r \cdot J_1 + a \cdot J_1 = J_2 = r \cdot J_1 + J_W^{(Em.)} \quad (8.436)$$

Die Emissionsstrahlung  $J_W^{(Em.)}$  der Wandung ist daher offenbar außer durch die Temperatur  $T$  auch noch durch deren Absorptionsfaktor  $a$  bestimmt,

$$J_W^{(Em.)} = a \cdot J_W^{(0)} \quad (8.437)$$

und sie wird maximal, wenn

$$r = 0 \quad ; \quad \Rightarrow \quad a = 1 \quad (8.438)$$

Da die Größe  $a$ , sobald sie in der Beziehung 8.437 auftritt, nicht mehr das Absorptionsverhalten, sondern das Emissionsverhalten charakterisiert, bezeichnet man sie in diesem Zusammenhang als *Emissionsvermögen* und kennzeichnet sie mit dem Buchstaben  $\varepsilon$ . Die aus der bis hierhin geführten Diskussion resultierenden Ergebnisse sind nun für jedes zu einer bestimmten Photonenfrequenz gehörende Untersystem einzeln gültig. Offenbar gilt also für jede Photonenfrequenz  $\omega$

$$a(T, \omega) = \varepsilon(T, \omega) \quad (8.439)$$

Diese Beziehung bezeichnet man als das *Kirchhoffsche Strahlungsgesetz*. Einen Körper mit einer Oberfläche, die die Bedingung 8.438 **für alle Frequenzen** erfüllt,

$$a(T, \omega) = 1 \quad \forall \omega \quad (8.440)$$

nennt man einen *schwarzen Körper*.

Wir berechnen nun den auf die Wandung insgesamt auftreffenden Teilchenstrom. Hierzu müssen wir für jedes Flächenelement  $\vec{dA}$  der Oberfläche die aus dem Inneren ankommenden Ströme aufsummieren. Wir verwenden ein lokales Koordinatensystem, dessen Referenzebene (Abschnitt 3.1.15) parallel zu  $\vec{dA}$  orientiert ist und dessen Referenzstrahl von dem jeweiligen Aufpunkt ausgeht. Dann gilt (vgl.

Absatz *Integration vektorieller Größen* S. 168)

$$\begin{aligned}
 j_A^{(N)}(\vec{r}) \cdot dA &= \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\varphi=0}^{2\pi} j_{\theta,\varphi}^{(N)}(\vec{r}, \theta, \varphi) * \vec{dA} \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \\
 &= \frac{dA}{2} \cdot n \cdot c_0 \cdot \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \\
 &= \frac{1}{4} \cdot n \cdot c_0 \cdot dA
 \end{aligned} \tag{8.441}$$

D.h. es gilt

$$j_A^{(N)} = \frac{n \cdot c_0}{4} \tag{8.442}$$

Dieses ist der gesuchte Zusammenhang zwischen der Photonendichte  $n$  (der Dimension  $\frac{\text{Anzahl}}{\text{Volumen}}$ ) im Strahlungs-Hohlraum und der auf die Fläche bezogenen Teilchenstromdichte  $j_A^{(N)}$  (der Dimension  $\frac{\text{Anzahl}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}}$ ) des auf die Wandung des Hohlraums auftreffenden Teilchenstroms. Im Fall des Photonengases ist also der Faktor, der diese beiden Größen  $n$  und  $j_A^{(N)}$  miteinander verknüpft, eine Konstante. Und da überdies  $n$  im thermodynamischen Gleichgewicht nicht mehr explizit vom Ort abhängt, erhalten wir die auf die Wandung auftreffenden Teilchenströme, indem wir einfach den stationären Wert, den die Teilchendichte im Hohlraum annimmt, mit diesem Faktor  $\frac{c_0}{4}$  multiplizieren. Wir führen diese Rechnung nicht für die Gesamtdichte an Photonen durch, sondern zunächst für die zusätzlich auf die Photonenfrequenz bezogene Teilchendichte  $j_{A,\omega}^{(N)}$ . Aus der Gl. 8.427 lesen wir ab, dass

$$K_\omega = \kappa \cdot T \cdot \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \log(1 - e^{-\frac{\mu - \hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}}) \Rightarrow \tag{8.443}$$

$$N_\omega = -\frac{\partial K_\omega(T, V, \mu)}{\partial \mu} = \kappa \cdot T \cdot \frac{V \cdot \omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \frac{e^{-\frac{\mu - \hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} \cdot \frac{1}{\kappa \cdot T}}{1 - e^{-\frac{\mu - \hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}}} \tag{8.444}$$

Hierin verwenden wir nun wieder die Bedingung  $\mu = 0$  und erhalten

$$n_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 \cdot c_0^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1} \tag{8.445}$$

Über die Gl. 8.442 folgt daraus für die auf die Wand auftreffende Teilchenstromdichte

$$j_{A,\omega}^{(N)} = \frac{\omega^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1} \tag{8.446}$$

Diese ist mit der zugehörigen Energiestromdichte über die Beziehung  $\varepsilon = \hbar \cdot \omega$  verknüpft,

$$j_{A,\omega}^{(E)}(T, \omega) = \frac{\hbar \cdot \omega^3}{4 \cdot \pi^3 \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1} \tag{8.447}$$

Diese Beziehung wird als die *Plancksche Strahlungsformel* bezeichnet. Wir bestimmen die Kreisfrequenz  $\omega_{\max}$ , bei der diese Funktion maximal wird:

$$\frac{\partial j_{A,\omega}^{(E)}(T, \omega)}{\partial \omega} = \frac{\hbar \cdot \omega^2}{4 \cdot \pi^3 \cdot c_0^2} \cdot \frac{\left[ e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} \cdot \left( 3 - \frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T} \right) - 3 \right]}{\left( e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1 \right)^2} = 0 \Rightarrow \quad (8.448)$$

$$e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} \cdot \left( 3 - \frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T} \right) = 3 \quad (8.449)$$

Dieses ist eine transzendente Gleichung für die Variable

$$z = \frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T} \quad (8.450)$$

mit der Lösung

$$z \approx 2,82144 \quad (8.451)$$

Für das Maximum der spektralen Strahlungs-Energiestromdichte gem. Gl. 8.447 gilt demnach

$$\hbar \cdot \omega_{\max} = 2,82144 \cdot \kappa \cdot T \quad (8.452)$$

D.h. die zu diesem Maximum gehörende Strahlungsfrequenz verschiebt sich linear mit der Temperatur des Strahlers.

Viele Lehrbücher verwenden an dieser Stelle nicht die Funktion  $j_{A,\omega}^{(E)}(T, \omega)$  sondern die auf die Wellenlänge  $\lambda$  bezogene Energiestromdichte  $j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda)$ . Diese ergibt sich aus der vorgenannten über die Berechnungsvorschrift 7.231

$$j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda) = j_{A,\omega}^{(E)}(T, \omega) \cdot \frac{d\omega(T, \lambda)}{d\lambda} \quad (8.453)$$

Mit Hilfe der allgemeinen Wellengleichung führt diese Umrechnung auf die Beziehung

$$j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda) = \frac{2 \cdot \hbar \cdot c_0^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot c_0}{\lambda \cdot \kappa \cdot T}} - 1} \quad (8.454)$$

In dieser Form findet man die Plancksche Strahlungsformel in den meisten Lehrbüchern. Bestimmt man nun das Maximum dieser Funktion  $j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda)$ , so erhält man über einen zur obigen Vorgehensweise analogen Rechengang die Beziehung

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{4,96511} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot \hbar \cdot c_0}{\kappa \cdot T} \quad (8.455)$$

Man erhält auf diese Weise nicht einfach (auch nicht näherungsweise) die Wellenlänge, die zu der nach Gl. 8.452 berechneten Kreisfrequenz gehört, sondern einen um den Faktor  $\frac{4,96511}{2,82144}$  größeren Wert. In der Formulierung

$$\lambda_{\max} \cdot T = c^{(W)} \quad (8.456)$$

hat diese Beziehung die Bezeichnung *Wiensches Verschiebungsgesetz* erhalten. Über die darin auftretende Konstante

$$c^{(W)} = 2,8978 \cdot \text{mm} \cdot K \quad (8.457)$$

kann man sehr einfach zu jeder Schwarzkörper-Temperatur die Wellenlänge maximaler Strahlungsemission (bzgl.  $j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda)$ ) berechnen.

Der insgesamt von einem schwarzen Strahler emittierte Energiestrom beträgt

$$\begin{aligned} J^{(E)}(T, A) &= \int_{\omega=0}^{\infty} j_{A,\omega}^{(E)}(T, \omega) \cdot A \cdot d\omega = \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{\hbar \cdot \omega^3 \cdot A}{4 \cdot \pi^3 \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar \cdot \omega}{\kappa \cdot T}} - 1} \cdot d\omega \\ &= \frac{\kappa^4}{4 \cdot \pi^2 \cdot c_0^2 \cdot \hbar^3} \cdot A \cdot T^4 \cdot \int_{z=0}^{\infty} \frac{z^3}{e^z - 1} \cdot dz \end{aligned} \quad (8.458)$$

Der Wert des hier auftretenden bestimmten Integrals kann wieder geeigneten Tabellenwerken entnommen werden,

$$\int_{z=0}^{\infty} \frac{z^3}{e^z - 1} \cdot dz = \frac{\pi^4}{15} \quad (8.459)$$

Damit erhalten wir das Ergebnis

$$J^{(E)}(T, A) = \frac{\pi^2 \cdot \kappa^4}{60 \cdot c_0^2 \cdot \hbar^3} \cdot A \cdot T^4 \quad (8.460)$$

Diese heute als das *Stefan-Boltzmann-Gesetz* bezeichnete Gesetzmäßigkeit wurde 1879 von *Josef Stefan* (\* 1835 in St. Peter/Österreich; † 1893 in Wien) formuliert und 1884 von Boltzmann theoretisch begründet. Die in diesem Gesetz auftretende Naturkonstante

$$\sigma = \frac{\pi^2 \cdot \kappa^4}{60 \cdot c_0^2 \cdot \hbar^3} \quad (8.461)$$

wird der obigen Begriffsbildung entsprechend als die *Stefan-Boltzmann-Konstante* bezeichnet. Mit ihrer Hilfe vereinfacht sich die Gl. 8.460 zu

$$J^{(E)}(T, A) = \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (8.462)$$

Mit Hilfe der Beziehung 8.460 wollen wir nun noch die normierte Form der Planckschen Strahlungsformel berechnen, also die Größe

$$\begin{aligned} \frac{j_{A,\lambda}^{(E)}(T, \lambda)}{J_A^{(E)}(T)} &= \frac{2 \cdot h \cdot c_0^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c_0}{\lambda \cdot \kappa \cdot T}} - 1} \cdot \frac{60 \cdot c_0^2 \cdot h^3}{\pi^2 \cdot \kappa^4 \cdot (2 \cdot \pi)^3 \cdot T^4} \\ &= \frac{15 \cdot h^4 \cdot c_0^4}{\pi^5 \cdot \kappa^4 \cdot T^4} \cdot \frac{1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot c_0}{\lambda \cdot \kappa \cdot T}} - 1} \end{aligned} \quad (8.463)$$

Wenn wir nun noch die dimensionslose reduzierte Wellenlänge

$$\lambda^* = \lambda \cdot \frac{\kappa \cdot T}{h \cdot c_0} \quad (8.464)$$

eingeführen, dann vereinfacht sich die Gl. 8.463 (unter Berücksichtigung der Rechenvorschrift 7.231) zu

$$j_{A,\lambda^*}^{(E)}(\lambda^*) = \frac{15}{\pi^5} \cdot \frac{1}{(\lambda^*)^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{1}{\lambda^*}} - 1} \quad (8.465)$$

Dieses ist eine für jeden ideal thermischen Strahler geltende **Masterkurve** für den relativen spektralen Verlauf der Dichte des Strahlungsenergiestroms mit der Wellenlänge. Sie enthält die Temperatur des Strahlers nicht mehr explizit, sondern nur noch in der Skalierungsvorschrift 8.464 für die reduzierte Wellenlänge  $\lambda^*$ . Ihr Verlauf ist in der Abb. 9 wiedergegeben.

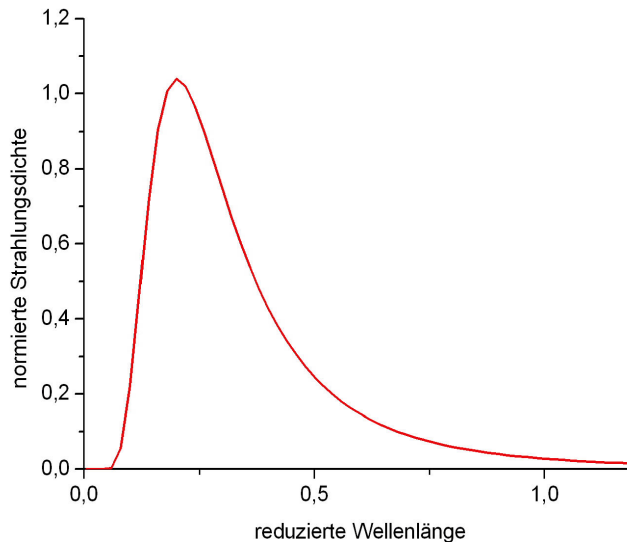


Abb. 9 Normierte spektrale Strahlungsdichte eines schwarzen Körpers als Funktion der reduzierten Wellenlänge  $\lambda^*$

Den Energiestrom der thermischen Strahlung eines realen Körpers mit  $\varepsilon < 1$  erhält man aus der Verknüpfung der Gl. 8.460 und 8.437,

$$J^{(E)}(T, A) = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (8.466)$$

bzw. in der Formulierung über die Dichte des Energiestroms

$$j_A^{(E)}(T, A) = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (8.467)$$

Eine experimentell einfach realisierbare Möglichkeit zur Herstellung eines nahezu ideal schwarzen Oberflächenelementes ist die folgende: Man fertigt einen Hohlkörper, z.B. eine Kugel mit geschwärzten Innenflächen und bohrt in diese Kugel ein im Vergleich zum Kugeldurchmesser kleines Loch. Sodann heizt man die Kugel gleichmäßig auf die geforderte Strahlungstemperatur auf. Jetzt wird das sich im Kugellinneren einstellende Strahlungsfeld durch das kleine Loch nur unwesentlich gestört, d.h. auch auf diese Fläche trifft dieselbe Strahlungsstromdichte  $j_A$  wie auf den übrigen Teil der Kugel-Innenfläche. Das Loch hat aber trivialerweise den Reflexionsfaktor  $r = 0$  und demzufolge den Wert  $\varepsilon = 1$ . Die aus dem Loch austretende Strahlung entspricht also in sehr guter Näherung der des idealen schwarzen Körpers.

Findet die Abstrahlung nicht in das Weltall statt sondern in Richtung eines Körpers (2), der sich ebenfalls auf einer endlichen Temperatur  $T_2$  befindet, so emittiert dieser Körper ebenfalls elektromagnetische Strahlung entsprechend der Gl. 8.466 und seiner Temperatur  $T_2$ . Diese Strahlung wird nun ihrerseits von dem Körper (1) absorbiert. Im stationären Zustand reduziert sich daher der vom Körper (1) abgestrahlte Energiestrom um diesen Anteil und es gilt nun

$$J^{(1)}(T_1, A, T_2) = \varepsilon_1 \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_1^4 - T_2^4) \quad (8.468)$$

Wir berechnen nun noch einen Näherungsausdruck für die Gl. 8.468 für den Fall, dass die beiden Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  relativ nahe bei einander liegen:

$$\begin{aligned} T_1 - T_2 &= \Delta T \ ; \ |\Delta T| \ll T_1 \Rightarrow \\ T_1^4 - T_2^4 &= T_1^4 \cdot \left(1 - \frac{T_2^4}{T_1^4}\right) = T_1^4 \cdot \left(1 - \frac{(T_1 - \Delta T)^4}{T_1^4}\right) \approx 4 \cdot \Delta T \cdot T_1^3 \end{aligned} \quad (8.469)$$

Die Existenz des Körpers (2) reduziert also die Strahlungsemission des Körpers (1) um den Faktor  $\frac{4 \cdot \Delta T}{T_1}$ :

$$J^{(1)}(T_1, A, T_2 = T_1 - \Delta T) \approx J^{(1)}(T_1, A, T_2 = 0) \cdot \frac{4 \cdot \Delta T}{T_1} \quad (8.470)$$

$$\approx \varepsilon_1 \cdot \sigma \cdot A \cdot T_1^4 \cdot \frac{4 \cdot \Delta T}{T_1} \quad (8.471)$$

(XXX: Der weitere, noch fehlende Text des Abschnitts *Strahlungsemission und -absorption* ist noch nicht verfügbar.)

### 8.5.3 Aktuelle Fragen der Strahlungs-Thermodynamik (-/-)

(XXX: Der Text des Abschnitts *Aktuelle Fragen der Strahlungs-Thermodynamik* ist noch nicht verfügbar.)

## 8.6 Messung thermodynamischer Größen (-)

(XXX: Der Kopftext des Kapitels *Messung thermodynamischer Größen* ist noch nicht verfügbar)

### 8.6.1 *Temperaturmessung (-)*

Um die Temperatur eines Objektes zu messen, wird dieses in *thermischen Kontakt* gebracht mit einem Thermometer, einem Objekt also, dessen Temperatur entweder unmittelbar abgelesen werden kann, oder das ein (z.B.) elektrisches Signal liefert, dessen Wert über eine (bekannte) Kennlinie  $T = f(U)$  in die gemessene Temperatur umgerechnet werden kann. Auf die Frage, wie der thermische Kontakt herzustellen ist, werde ich noch zurück kommen .

Der eigentliche Temperatur-Messfühler besteht aus einem Material, bei dem eine unmittelbar messbare Größe, z.B. die Volumendichte  $v$  (im Vergleich zu den übrigen Größen) besonders stark von der Temperatur abhängt:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v(T, \dots)}{\partial T} \gg \frac{1}{x} \cdot \frac{\partial x(T, \dots)}{\partial T} \quad (8.472)$$

Das am längsten bekannte, nach diesem Prinzip arbeitende Thermometer ist das Quecksilber-Thermometer.

(XXX: Der weitere, umfangreiche Text des Abschnitts *Temperaturmessung* ist noch nicht verfügbar.)

## **Historische Entwicklung der Temperaturmessung (-/-)**

(XXX: Der Text des Absatzes *Historische Entwicklung der Temperaturmessung* ist noch nicht verfügbar)

### 8.6.2 *Messung der Grenzflächenenergie (-/-)*

(XXX: Der Text des Abschnitts *Messung der Grenzflächenenergie* ist noch nicht verfügbar)

### 8.6.3 *Messung von Reaktions-Enthalpien (-/-)*

(XXX: Der Text des Abschnitts *Messung der Reaktions-Enthalpie* ist noch nicht verfügbar)

### 8.6.4 *Messung elektrochemischer Kontaktpotenziale (-/-)*

(XXX: Der Text des Abschnitts *Messung elektrochemischer Kontaktpotenziale* ist noch nicht verfügbar)

(XXX: Der weitere Text des Kapitels *Messung thermodynamischer Größen* ist noch nicht verfügbar.)