

In diesem Kapitel werden grundlegende Beziehungen der Statistischen Mechanik für einen wichtigen Typ thermodynamischer Systeme hergeleitet: ein stofflich geschlossenes System von gegebener Stoffmenge und gegebenem Volumen im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Die Verknüpfung zwischen quantenmechanischen Mikrozuständen sowie Energieniveaus und den thermodynamischen Zustandsgrößen wird durch die *Kanonische Zustandssumme* hergestellt, die von zentraler Bedeutung für die Statistische Thermodynamik ist [2–4].

2.1 Innere Energie als Ensemble-Mittelwert

Abbildung 2.1a zeigt ein System in einem nach außen hin isolierten Bad der Temperatur T . Das System kann mit dem Bad Energie austauschen und nimmt im thermischen Gleichgewicht selbst die Temperatur des Bades an. Der makroskopische Zustand des Systems ist durch seine Stoffmenge (Teilchenzahl N), sein Volumen V und die Temperatur T festgelegt. Seine Energie E ist wegen des Wärmeaustausches mit dem Bad jedoch nicht fixiert. Es stellt sich also die Frage, auf welche Weise die innere Energie eines solchen Systems im mikroskopischen Bild definiert ist.

Um diese Frage zu untersuchen, führen wir ein Gedankenexperiment durch, welches auf *Gibbs* zurückgeht. Wir denken uns um das interessierende System herum eine große Zahl von identischen Kopien des Systems angeordnet. Diese Kopien haben alle die gleichen Quantenzustände Ψ_s und Energieeigenwerte E_s wie das interessierende System und sind untereinander über wärmeleitende Wände verbunden. Diese gesamte Einheit wird auf die gewünschte Temperatur T gebracht und anschließend nach außen isoliert, damit sich das innere Gleichgewicht einstellt (Abb. 2.1b). Dabei werden sich die $\mathcal{N}$ Kopien in einer für die gewählte Temperatur charakteristischen Weise auf die Quantenzustände Ψ_s mit ihren Energien E_s verteilen. Die Gesamtheit der Kopien in den verschiedenen Quantenzuständen des interessierenden Systems nennt man *kanonisches Ensemble* (oder *kanonische Gesamtheit*).

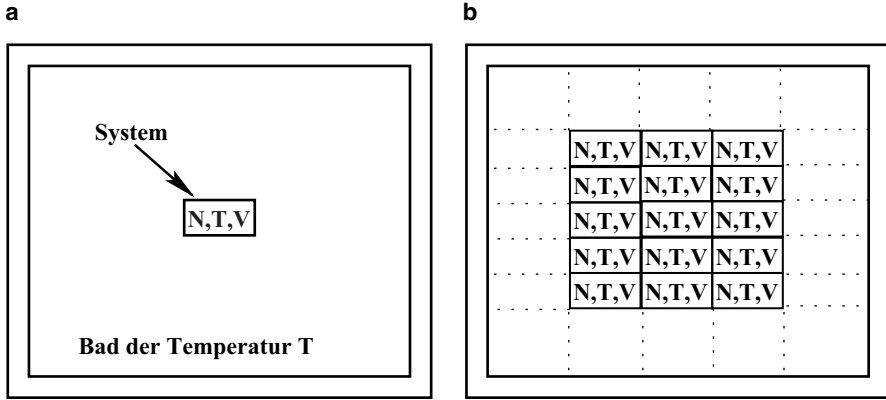


Abb. 2.1 **a** Geschlossenes System (N Teilchen, Volumen V) im thermischen Gleichgewicht mit einem Bad der Temperatur T ; **b** Kanonisches Ensemble bestehend aus $\mathcal{N}$ Kopien des in **a** gezeigten Systems, die durch wärmeleitende Wände getrennt sind

In Kap. 1 haben wir für ein abgeschlossenes System von N identischen, unabhängigen und lokalisierten Teilchen die wahrscheinlichste Verteilung auf die einzelnen Quantenzustände ψ_s der Teilchen hergeleitet (Abschn. 1.4.3). Wir haben ferner gesehen, dass bei großen Teilchenzahlen nur Verteilungen in unmittelbarer Nähe der wahrscheinlichsten Verteilung eine Rolle spielen (Gesetz der großen Zahlen). Diese wichtigen Ergebnisse können wir auf das in Abb. 2.1b skizzierte Gebilde übertragen, und zwar in folgender Weise:

Das gesamte in Abb. 2.1b skizzierte Gebilde bildet das abgeschlossene System, bestehend aus $\mathcal{N}$ unabhängigen, lokalisierten „Riesen-Teilchen“ (den Kopien des eigentlich interessierenden Systems). Diese „Riesen-Teilchen“ haben die Quantenzustände Ψ_s und die Energieeigenwerte E_s .

Die Wahrscheinlichste Verteilung der $\mathcal{N}$ Kopien auf diese Quantenzustände charakterisieren wir durch den Satz von Verteilungszahlen

$$\{n_s^*\} = n_1^*, n_2^*, n_2^*, \dots, n_s^*, \dots \quad (2.1)$$

wobei n_s^* die Zahl von Kopien darstellt, die sich im Quantenzustand Ψ_s befindet; das Sternchen soll daran erinnern, dass es sich um die wahrscheinlichste Verteilung handelt. Da wir im Gedankenexperiment die Zahl der Kopien beliebig groß wählen können ($\mathcal{N} \rightarrow \infty$), stellt die Verteilung von Gl. 2.1 nach dem Gesetz der großen Zahlen die einzig relevante Verteilung unseres kanonischen Ensembles dar. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit p_s , eine zufällig gewählte Kopie (zum Beispiel unser interessierendes System) in einem bestimmten Quantenzustand Ψ_s zu finden, gleich dem Bruchteil der Kopien in diesem Zustand:

$$p_s = \frac{n_s^*}{\mathcal{N}} \quad (\text{für } \mathcal{N} \rightarrow \infty). \quad (2.2)$$

Analog zu Gl. 1.21 und 1.31 gelten für das gesamte abgeschlossene System (Abb. 2.1b) folgende Bilanzgleichungen

$$\sum_s n_s^* = \mathcal{N} \quad (2.3)$$

$$\sum_s n_s^* E_s = \mathcal{E}, \quad (2.4)$$

wobei wir als Hilfsgröße die Gesamtenergie $\mathcal{E}$ des abgeschlossenen Systems eingeführt haben. Für die mittlere Energie pro einzelner Kopie des kanonischen Ensembles kann man schreiben

$$\bar{E} \equiv \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{N}} = \frac{\sum_s n_s^* E_s}{\mathcal{N}} = \sum_s p_s E_s, \quad (2.5)$$

wobei wir zunächst Gl. 2.4 und dann Gl. 2.2 eingesetzt haben. Die Größe $\bar{E}$ nennt man *Scharmittel* oder *Ensemble-Mittelwert* der Energie. Für die Wahrscheinlichkeit eines gegebenen Zustandes mit der Energie E_s ergibt sich in Analogie zu Gl. 1.40 mit Gl. 2.2

$$p_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}}. \quad (2.6)$$

Die Wahrscheinlichkeit, eine zufällig gewählte Kopie des Ensembles in einem Quantenzustand Ψ_s zu finden, hängt also einerseits von der Lage der Energieniveaus E_s des interessierenden Systems, andererseits vom Parameter β ab. Die Energieniveaus E_s sind charakteristische Eigenschaften des betrachteten Stoffes (haben also z. B. für Kupfer andere Werte als für Quarz) und werden hier als bekannt vorausgesetzt. Der Parameter β ist, wie in Abschn. 1.4.3 erklärt, ein Maß für die Temperatur. Für einen gegebenen Wert von β kann man mit Gl. 2.6 die Wahrscheinlichkeiten p_s für die einzelnen Quantenzustände und mit Gl. 2.5 die mittlere Energie $\bar{E}$ eines Systems des kanonischen Ensembles ausrechnen. Wie schon erwähnt, stellt der kanonische Mittelwert zunächst ein Scharmittel über die $\mathcal{N}$ Kopien des Ensembles dar. Diese Kopien stehen aber über die wärmeleitenden Wände miteinander in Verbindung und können untereinander ihre Quantenzustände vertauschen. Innerhalb einer hinreichend langen Beobachtungszeit wird ein betrachtetes System also alle möglichen Quantenzustände Ψ_s mit ihren Energien E_s oftmals durchlaufen und in jedem Quantenzustand einen Bruchteil p_s dieser Zeit verbringen. Von diesem Standpunkt betrachtet stellt $\bar{E}$ in Gl. 2.5 auch den *zeitlichen Mittelwert* der Energie des interessierenden Systems dar. Analoge Betrachtungen lassen sich auch für Mittelwerte anderer mechanischer Größen M anstellen, die für jeden Quantenzustand Ψ_s des Systems einen definierten Wert M_s haben:

$$\bar{M} = \sum_s p_s M_s. \quad (2.7)$$

► **Zweites Postulat:** Der zeitliche Mittelwert einer mechanischen Variablen M eines stofflich geschlossenen Systems mit gegebenen Werten von N , V und T ist gleich dem Ensemble-Mittelwert $\bar{M}$ des kanonischen Ensembles.

Das oben beschriebene Gedankenexperiment liefert in Verbindung mit diesem Postulat (*Ensemble-Postulat* von *Gibbs*) ein Verfahren zur Berechnung der inneren Energie und anderer zeitlicher Mittelwerte für ein stofflich geschlossenes System im thermischen Gleichgewicht mit einem Bad. Im Rahmen des Gedankenexperiments befindet sich das interessierende System in einem Bad, welches von den übrigen $\mathcal{N} - 1$ Kopien gebildet wird.

Für die praktische Anwendung dieser Ergebnisse spielt die Summe im Nenner von Gl. 2.6 eine wichtige Rolle. Diese Summe erstreckt sich über alle Quantenzustände (Mikrozustände) des Systems und wird als *kanonische Zustandssumme* oder – zur Unterscheidung von der Zustandssumme z eines Teilchens, Gl. 1.42, – als *Systemzustandssumme* Z bezeichnet:

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = \sum_j W_j e^{-\beta E_j} . \quad (2.8)$$

Diese beiden Summenausdrücke sind völlig gleichwertig: im ersten wird über alle Mikrozustände Ψ_s einzeln summiert, während im zweiten Ausdruck alle W_j Mikrozustände gleicher Energie E_j zusammengefasst sind und über die Energieeigenwerte E_j summiert wird.

Nach unseren obigen Überlegungen ist die innere Energie U eines Systems gleich dem Ensemble-Mittelwert $\overline{E}$. Mit den Gleichungen 2.5 bis 2.8 ergibt sich daher

$$U = \overline{E} = \frac{\sum_s E_s e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} = \frac{1}{Z} \sum_j W_j E_j e^{-\beta E_j} . \quad (2.9)$$

Da es zu einem Energieeigenwert E_j insgesamt W_j gleichwertige Mikrozustände gibt, folgt für die Wahrscheinlichkeit, das System in einem bestimmten Energieniveau E_j zu finden, aus Gl. 2.5 bis 2.8

$$p(E_j) = \frac{1}{Z} W_j e^{-\beta E_j} . \quad (2.10)$$

Für ein makroskopisches System nimmt W_j mit steigenden Werten von E_j außerordentlich stark zu;¹ andererseits nimmt der Boltzmann-Faktor $e^{-\beta E_j}$ mit steigendem E_j exponentiell ab. Das Produkt dieser beiden Faktoren hat ein sehr scharfes Maximum an der Stelle $\overline{E}$. Die Abb. 2.2 zeigt eine schematische Darstellung der Energieverteilung $p(E)$ eines makroskopischen Systems im thermischen Gleichgewicht mit einem Bad der Temperatur T . Wie besprochen wurde, ist die zeitliche Fluktuation der Energie eine Folge des Energieaustausches mit dem Bad; ihr Ausmaß wird durch die Standardabweichung ΔE ausgedrückt.

Während die Energie $\overline{E}$ als extensive Größe proportional zur Teilchenzahl N zunimmt, ist die Standardabweichung allgemein proportional zu $\sqrt{N}$ (vgl. Abschn. 1.4.1; siehe auch [1]). Daher ergibt sich für die Abhängigkeit der *relativen*

¹ Zum Beispiel ist für ein ideales Gas W ungefähr proportional zu $e^{3N/2}$, wobei N von der Größenordnung 10^{23} ist.

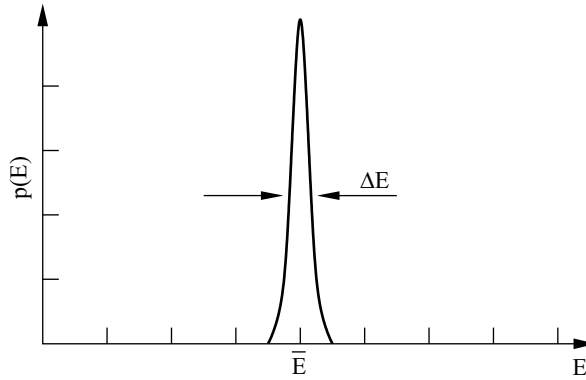


Abb. 2.2 Schematische Darstellung der inneren Energie als Ensemble-Mittelwert $\bar{E}$: $p(E)$ ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energieeigenwerte E eines Systems bei gegebener Temperatur T (vgl. Abb. 2.1); ΔE ist die Standardabweichung der Energieverteilung

Energiefluktuation von der Teilchenzahl des Systems

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2.11)$$

Für ein makroskopisches System mit $N = 10^{20}$ ist $\frac{\Delta E}{\bar{E}} \approx 10^{-10}$, d. h. die Abweichungen vom Ensemble-Mittelwert sind extrem klein. Bei Systemen von kolloidaler Teilchengröße sind die Teilchenzahlen jedoch so klein, dass mit starken Fluktuationen zu rechnen ist. Auch bei Phasenbildungs- und kritischen Phänomenen spielen Fluktuationen eine entscheidende Rolle [5].

2.2 Entropie und Mikrozustände

Bei einem einfachen, geschlossenen System ($N = \text{konstant}$) mit den unabhängigen thermodynamischen Variablen V und T gelten für infinitesimale, reversible Zustandsänderungen die Hauptsätze der Thermodynamik

$$dU = dQ_{\text{rev}} - PdV \quad (2.12)$$

und

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, \quad (2.13)$$

wobei U die innere Energie, S die Entropie, Q_{rev} die reversibel ausgetauschte Wärme und P^2 der thermodynamische Druck des Systems sind. Die innere Energie ist

² Wir verwenden hier P für den Druck um eine Verwechslung mit der Wahrscheinlichkeit p zu verhindern.

nach dem Ensemble-Postulat durch Gl. 2.5 gegeben,

$$U = \bar{E} = \sum_s p_s E_s ;$$

für infinitesimale Änderungen von U gilt daher

$$dU = \sum_s E_s dp_s + \sum_s p_s dE_s . \quad (2.14)$$

Diese Beziehung kann als mikroskopisches Analogon zur Gl. 2.12 angesehen werden. Die erste Summe auf der rechten Seite von Gl. 2.14 beschreibt Änderungen der inneren Energie, die ausschließlich auf Änderungen der *Besetzungswahrscheinlichkeit* p_s für die einzelnen Mikrozustände beruhen; die zweite Summe erfasst solche Änderungen von U , die durch *Verschiebung der Energieniveaus* E_s (bei gleichbleibender Besetzungswahrscheinlichkeit) hervorgerufen werden. Eine Änderung der Lage der Energieniveaus kann nur durch Arbeit, in unserem Falle also Volumenarbeit, bewirkt werden. Als Beispiel sei auf die quantenmechanische Behandlung eines Teilchens in einem Potentialkasten verwiesen, wo die Energieeigenwerte von den Seitenlängen des Kastens abhängen (vgl. Gl. 5.4): eine Änderung des Volumens V bewirkt beim idealen Gas somit eine Änderung der Energieniveaus E_s . Zusammenfassend können wir sagen: Die Energieeigenwerte E_s eines Systems sind Funktionen von N und V , der Ensemble-Mittelwert $\bar{E}$ (die innere Energie des Systems) hingegen gemäß Gl. 2.9 eine Funktion von N , V und β . Nach diesen Überlegungen müssen zwischen Gl. 2.14 und Gl. 2.12 folgende Äquivalenzbeziehungen gelten:

$$-PdV = \sum_s p_s dE_s = \sum_s p_s \left(\frac{\partial E_s}{\partial V} \right)_{N_s} dV , \quad (2.15)$$

$$dQ_{\text{rev}} = \sum_s E_s dp_s . \quad (2.16)$$

Die Substitution für dE_s in Gl. 2.15 gilt unter der Voraussetzung, dass die Energieniveaus des geschlossenen Systems nur vom Volumen V abhängen, d. h. wenn als Arbeitsform nur Volumenarbeit in Frage kommt. Durch Gl. 2.15 wird der thermodynamische Druck P als ein Ensemble-Mittelwert ausgedrückt

$$P = \sum_s p_s P_s , \text{ mit } P_s = - \left(\frac{\partial E_s}{\partial V} \right)_{N_s} . \quad (2.17)$$

Hier steht P_s für den Druck des Systems, wenn dieses sich in einem Mikrozustand der Energie E_s befindet.

Eine Beziehung zwischen den Besetzungswahrscheinlichkeiten p_s und der Entropie S des Systems ergibt sich durch Kombination der Gl. 2.6 und 2.16:

Wenn wir in Gl. 2.6 die Systemzustandssumme Z einführen und die Gleichung logarithmieren, folgt für E_s der Ausdruck

$$E_s = -\frac{1}{\beta}(\ln p_s + \ln Z). \quad (2.18)$$

Einsetzen in Gl. 2.16 liefert

$$dQ_{\text{rev}} = -\frac{1}{\beta} \sum_s (\ln p_s + \ln Z) dp_s = -\frac{1}{\beta} \sum_s \ln p_s dp_s. \quad (2.19)$$

Der Term mit $\ln Z$ verschwindet, da wir schreiben können³

$$\sum_s (\ln Z) dp_s = \ln Z \left(\sum_s dp_s \right) = 0. \quad (2.20)$$

Die verbleibende Summe in Gl. 2.19 lässt sich nach der Produktregel umformen

$$d \left(\sum_s p_s \ln p_s \right) = \sum_s \ln p_s dp_s + \sum_s dp_s, \quad (2.21)$$

wobei die zweite Summe auf der rechten Seite wieder null ergibt. Damit folgt

$$dQ_{\text{rev}} = -\frac{1}{\beta} d \left(\sum_s p_s \ln p_s \right). \quad (2.22)$$

Diese Beziehung ist das statistisch-mechanische Analogon zur thermodynamischen Gleichung

$$dQ_{\text{rev}} = T dS. \quad (2.23)$$

Wir hatten bereits gesehen, dass der Parameter β eine universelle Funktion der Temperatur T sein muss (Abschn. 1.4.4). Durch Vergleich der Gln. 2.13 und 2.22 und Integration ergeben sich dann folgende Äquivalenzbeziehungen:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (2.24)$$

$$S = -k \sum_s p_s \ln p_s + \text{Konstante}. \quad (2.25)$$

Der Proportionalitätsfaktor k hängt von der Wahl der Temperaturskala ab. Die *thermodynamische Temperaturskala* ist an das ideale Gasgesetz geknüpft. Für diese

³ Die Summe der Wahrscheinlichkeiten p_s ist 1, die Summe aller Änderungen dp_s muss daher null sein.

Temperaturskala gilt $k = R/L^4$ (vgl. Abschn. 6.1). In Gl. 2.25 ist die Integrationskonstante unabhängig von β (d. h. temperaturunabhängig) und unabhängig von den Besetzungswahrscheinlichkeiten p_s ; sie ist daher auch unabhängig von der Lage der Energieeigenwerte E_s des Systems und behält bei allen physikalischen oder chemischen Zustandsänderungen ihren Wert bei. Da es in der Thermodynamik nur auf Differenzbeträge von Zustandsgrößen ankommt, ist der Betrag der Konstante in Gl. 2.25 physikalisch ohne Bedeutung und kann null gesetzt werden. Die molekularstatistische Beziehung für die Entropie lautet daher

$$S = -k \sum_s p_s \ln p_s. \quad (2.26)$$

Hier bedeutet p_s die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes Ψ_s des Systems bei gegebenen Werten der Zustandsvariablen T , N und V . Man kann sich p_s als den Bruchteil der Zeit vorstellen, den das System im Zustand Ψ_s zubringt. Da die Wahrscheinlichkeiten $p_s < 1$ sind (vgl. Gl. 2.2), folgt aus Gl. 2.26, dass die Entropie des Systems nur positiv oder null sein kann.

Aus der allgemeinen Gl. 2.26 kann als Spezialfall die Entropie eines *abgeschlossenen Systems* erhalten werden. In diesem Fall sind nur Zustände mit einem Energieeigenwert E_j möglich. Alle W_j zugehörigen Quantenzustände haben gemäß des ersten Postulats die gleiche Wahrscheinlichkeit $p_s = \frac{1}{W_j}$. Die Summe in Gl. 2.26 besteht dann aus W_j gleichen Termen der Größe $\left(\frac{1}{W_j}\right) \cdot \ln \frac{1}{W_j}$ und man erhält

$$S = k \ln W_j. \quad (2.27)$$

Diese Gleichung wird oft benutzt, um die Änderung der Entropie anschaulich mit der Zahl von Mikrozuständen im Ausgangs- und Endzustand zu verknüpfen. Solche Betrachtungen sind aber nur gerechtfertigt, wenn die Energie des Systems bei der betrachteten Zustandsänderung konstant bleibt. Gleichung 2.26 ist hingegen universell gültig.

2.3 Kanonische Zustandssumme und Nernstscher Wärmesatz⁵

Die thermodynamischen Zustandsgrößen eines Systems mit den Variablen N , V und T lassen sich durch die *kanonische Zustandssumme* $Z(N, V, T)$ ausdrücken. Wenn man diese als Summe über Energieeigenwerte E_j schreibt und den niedrigsten Eigenwert mit dem Index $j = 0$ versieht, so ergibt sich aus Gl. 2.8

$$Z = W_0 e^{-\frac{E_0}{kT}} + W_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + W_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots \quad (2.28)$$

⁴ Wir verwenden in diesem Buch für die Avogadro Konstante das Symbol L , da das übliche Symbol N_A zu häufig anders verwendet werden muss, besonders im Zusammenhang mit Mischungen.

⁵ Dieser Abschnitt kann beim ersten Durcharbeiten überschlagen werden.

und durch Ausklammern von $e^{-\frac{E_0}{kT}}$ folgt

$$Z = Z^0 e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (2.29)$$

mit

$$Z^0 = W_0 + W_1 e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}} + W_2 e^{-\frac{E_2-E_0}{kT}} + \dots \quad (2.30)$$

Der Zahlenwert der Zustandssumme hängt also vom gewählten Bezugspunkt der Energie ab: Wählt man als Nullpunkt das niedrigste Energieniveau des Systems, $E_0 = 0$, so gilt $Z = Z^0$; liegt E_0 über dem gewählten Nullpunkt, d. h. $E_0 > 0$, so folgt $Z < Z^0$.

Wir untersuchen nun das Verhalten der inneren Energie U und der Entropie S eines stofflich geschlossenen Systems mit starren Wänden ($N = \text{konstant}$, $V = \text{konstant}$) im Grenzfall $T \rightarrow 0$. Dazu berechnen wir zunächst den Wert von Z^0 bzw. $\ln Z^0$ für $T \rightarrow 0$. In diesem Fall wird in Gl. 2.30 der zweite Term auf der rechten Seite klein gegenüber dem ersten Term, und alle höheren Terme können vernachlässigt werden. Durch Ausklammern von W_0 und Logarithmieren erhält man die Beziehung

$$\ln Z^0 = \ln W_0 + \ln \left(1 + \frac{W_1}{W_0} e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}} + \dots \right). \quad (2.31)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite hat für $T \rightarrow 0$ die Form $\ln(1+x)$ mit $x \ll 1$. Einsetzen der Näherung $\ln(1+x) \approx x$ liefert

$$\ln Z^0 = \ln W_0 + \frac{W_1}{W_0} e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}} + \dots$$

Damit folgt für $T \rightarrow 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\ln Z^0) = \ln W_0. \quad (2.32)$$

Für den Differentialquotienten $\frac{\partial \ln Z^0}{\partial T}$ erhält man

$$\frac{\partial \ln Z^0}{\partial T} = \frac{1}{Z^0} \frac{\partial Z^0}{\partial T} = \frac{W_1(E_1 - E_0) \left(\frac{1}{kT^2} \right) e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}} + \dots}{W_0 + W_1 e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}} + \dots} \quad (2.33)$$

$$\approx \frac{W_1}{W_0} \frac{E_1 - E_0}{kT^2} e^{-\frac{E_1-E_0}{kT}} + \dots \quad (2.34)$$

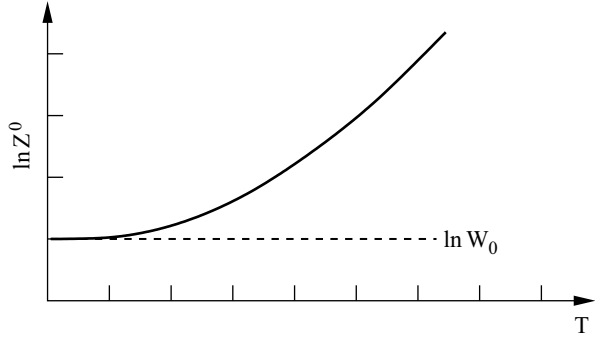
$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \ln Z^0}{\partial T} \right)_{N,V} = 0. \quad (2.35)$$

Die resultierende Temperaturabhängigkeit von $\ln Z^0$ ist in Abb. 2.3 skizziert.

Wir bestimmen nun das Grenzverhalten der inneren Energie U . Aus den Gln. 2.5 bis 2.8 folgt

$$U = \sum_s p_s E_s = \frac{\sum_s E_s e^{-\frac{E_s}{kT}}}{\sum_s e^{-\frac{E_s}{kT}}} = \frac{kT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)}{Z} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.36)$$

Abb. 2.3 Temperaturabhängigkeit von $\ln Z^0$



bzw. durch Einsetzen von Gl. 2.29

$$U = E_0 + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z^0}{\partial T} \right)_{N,V}. \quad (2.37)$$

Der zweite Term dieses Ausdrucks stellt den temperaturabhängigen Beitrag zur inneren Energie dar. Für $T \rightarrow 0$ folgt wegen Gl. 2.35

$$\lim_{T \rightarrow 0} U = E_0. \quad (2.38)$$

E_0 wird daher auch als *Nullpunktenergie* des Systems bezeichnet.

Um die Entropie durch die Zustandssumme auszudrücken, setzt man in Gl. 2.26 für $\ln p_s$ nach Gl. 2.6 und 2.8 ein und erhält

$$S = -k \sum_s p_s \left(-\ln Z - \frac{E_s}{kT} \right) = k \ln Z + \frac{1}{T} \sum_s p_s E_s, \quad (2.39)$$

da $\sum_s p_s = 1$ ist. Der zweite Term ist wegen Gl. 2.5 gleich $\frac{U}{T}$. Einsetzen für U nach Gl. 2.37 ergibt

$$S = k \left(\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = k \left(\ln Z^0 + T \frac{\partial \ln Z^0}{\partial T} \right), \quad (2.40)$$

wobei wir Gl. 2.29 benutzt haben. Die Entropie eines kanonischen Ensembles ist also unabhängig von der Wahl des Energienullpunktes. Den Grenzwert von S für $T \rightarrow 0$, die *Nullpunktentropie* S_0 , erhält man durch Einsetzen der Ergebnisse Gln. 2.32 und 2.35 in Gl. 2.40:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S \equiv S_0 = k \ln W_0, \quad (2.41)$$

wobei W_0 wieder die Zahl von Mikrozuständen für den niedrigsten Energiezustand E_0 des Systems darstellt.

Statistische Thermodynamik

Findenegg, G.H.; Hellweg, Th.

2015, XI, 200 S. 55 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-642-37871-3