

2. Statistische Beschreibung von Vielteilchensystemen

Makroskopische Systeme: Teilchenzahl, $N \gg 1$, typisch $\gtrsim 10^{23}$

Interagieren nur f. thermodynamisches Gleichgewicht:

System makroskopisch stationär u. stabil

2. 1 Isolierte Systeme

isoliert: kein Austausch v. Energie od. Teilchen mit Umgebung

Dynamik bestimmt durch Hamiltonoperator H_N im

$$\text{Hilbertraum } \mathcal{H}_N = \underbrace{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_1}_{N \text{ Faktoren}} = \mathcal{H}_1^{\otimes N}$$

(tatsächlich nur ein Teilraum davon u.a. Ununterscheidbarkeit v. Teilchen \rightarrow später)

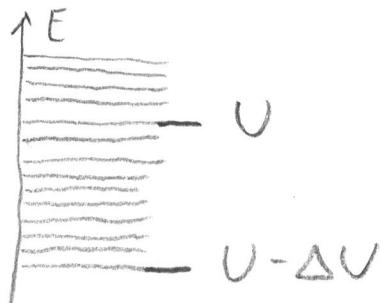
$\mathcal{H}_1, \dots, 1\text{-Teilchen-Hilbertraum} \cong L^2(G), G \subset \mathbb{R}^3$ mit endlichem Volumen V

H_N hängt von V ab, i.e. von externen Parametern X_i
(weiteres Beispiel: Magnetfeld B)

Venndlich $\Rightarrow H_N$ hat diskretes Spektrum v. Eigenwerten E_n

mit Eigenzuständen $|q_n\rangle$: zeit u.a. Schrödingergl. $H_N |q_n\rangle = E_n |q_n\rangle$

Energiespektrum:



E liege im Intervall $[U - \Delta U, U]$, $\Delta U > 0$ notwendig, um Statistik betreiben zu können (U könnte kein Energieniveau sein), außerdem kann E nur mit endlicher Genauigkeit gemessen werden: bestenfalls $\frac{\Delta U}{U} \sim 10^{-10}$

Unter dieser Bedingung sind dem System alle Zustände $|q_n\rangle$ mit $n \in I = \{n : E_n \in [U - \Delta U, U]\}$ (und Überlagerungen davon) zugänglich. Diese $|q_n\rangle$ heißen Mikrozustände, bilden die Mf. = „Energiedeale“ Makroskopisch bekannt sind aber nur V (bzw. X_i), das Energienintervall $[U - \Delta U, U]$ und das Vorliegen von Gleichgewicht.

Diese Information definiert den Makrozustand des Systems.

Thermodynamik betrachtet nur Makrozustände

Der Makrozustand eines isolierten Systems im Gleichgewicht heißt mikrokanonisches Ensemble, weil er einer Gesamtheit von Mikrozuständen entspricht.

Was ist die Dichtematrix dieses Zustands?

Gleichgewichtszustand = wahrscheinlichster stationärer Zustand
 stationär $\Rightarrow \dot{g} = 0 \Rightarrow g = \sum_{n \in I} g_n |q_n\rangle \langle q_n|$

wahrscheinlichster? Benötigt

Fundamentalpostulat d. statistischen Physik (FP):

Alle Mikrozustände haben dieselbe a priori-Wahrscheinlichkeit

\Rightarrow Der wahrscheinlichste Zustand ist der Sponzustand

$$S_{mc} = \frac{1}{\Omega} \sum_{n \in I} |Y_n\rangle \langle Y_n|, \quad \Omega = \# I = \text{Zahl d. Mikrozustände}$$

Begründung des FP

Bayesianer: Die einzige minrolle Hypothese, die auf Grund der makroskop. Information möglich ist. Ihre wahre Rechtfertigung liegt in der Bewährung im Experiment.

Frequentisten: Versuch einer „objektiven“ Begründung:

In H_N sind gewisse Wechselwirkungen (mit unbekannten Freiheitsgraden = „Umgebung“ oder der Teilchen untereinander) vermeidbar: $H_{tot} = H_N + \Delta H$. Der „Störterm“ ΔH ermöglicht

Übergänge zwischen den Mikrozuständen. Innerhalb eines makroskop. Zeitintervalls ist die Antriffswahrscheinlichkeit f. jedes $|Y_n\rangle$ gleich groß. Die Gleichverteilung der Antriffswahrscheinlichkeit im Zeitmittel ist mathematisch gleichwertig einer Gleichverteilung über viele Kopien des ungestörten Systems:
„Zeitmittel = Ensemblemittel“

Wirklich stichhaltig ist diese Gleichsetzung aber nur im Falle eines klassischen ergodischen Systems: Ein solches liegt vor, wenn es im Zeitmittel in jedem gleich großen Volumen der klassischen Energieschale $\{(\vec{q}, \vec{p}): H(\vec{q}, \vec{p}) = E\}$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist. Ist das System chaotisch, ist es ergodisch auch ohne jede Störung.

Das Entropiefunktional S nimmt f. \mathbf{g}_{mc} den Maximalwert im Vergleich zu allen mit den makroskop. Parametern verträglichen Dichtematrizen an:

$$S[\mathbf{g}_{mc}(U, V, N)] = \max_{\substack{\mathbf{g} \text{ verträglich} \\ \text{mit } U, V, N}} S[\mathbf{g}] = \max_{\mathbf{g} \in \text{Fol}(\mathcal{H}_{U, V, N})} S[\mathbf{g}]$$

($\mathcal{H}_{U, V, N}$ ist der von den $|q_n\rangle$, $n \in I$, aufgespannte Hilbertraum und $\text{Fol}(\mathcal{H})$ das Folium v. \mathcal{H} , d. h. die Menge aller Dichtematrizen über \mathcal{H})

Dieser Maximalwert definiert die thermodynamische Entropie

$$S(U, V, N) = S[\mathbf{g}_{mc}(U, V, N)] = k \ln \Omega(U, V, N)$$

Bem.: Die Wahl v. ΔU ist nicht kritisch, es muss nur makroskop. groß (im Vergleich zu typ. Energiedistanzen) sein.
Bei großer Teilchenzahl ist dann die Größe überhangt irrelevant
 \rightarrow 2.2.

2. 2 Das verdünnte ideale Gas

Betr. nicht wechselwirkende Teilchen im Kasten $0 \leq x_i \leq L_i$,

$i = 1, 2, 3 \Rightarrow V = L_1 L_2 L_3 \Rightarrow \psi \in \mathcal{H}$, erfüllt

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = E \psi, \quad \text{Randbed.: } \psi = 0 \text{ in } x_i = 0 \text{ und. } L_i$$

$$\Rightarrow \psi_{\vec{n}}(\vec{x}) = \sqrt{\frac{8}{V}} \prod_{i=1}^3 \sin \frac{n_i \pi x_i}{L_i}, \quad E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2 n^2}{2m} \sum \left(\frac{n_i}{L_i} \right)^2, \quad n_i \in \mathbb{N}$$

$$\Rightarrow \langle \psi_{\vec{n}} | \psi_{\vec{n}'} \rangle = \delta_{\vec{n}, \vec{n}'}, \quad \vec{n} = (n_1, n_2, n_3) \rightarrow \text{ONB}$$

(Die Eigenwerte sind nicht entartet, wenn die L_i rational unabhängig)

N Teilchen im mikrokanon. Ensemble:

Sei $\vec{k}_\alpha = \left(\frac{n_{\alpha 1}}{L_1}, \frac{n_{\alpha 2}}{L_2}, \frac{n_{\alpha 3}}{L_3} \right)$, $\alpha = 1, \dots, N$; $\vec{k} = (\vec{k}_1, \dots, \vec{k}_N)$

↓ Energieigenwerte (mit Entartung)

$$\text{Energieschale: } U - \Delta U \leq \frac{\hbar^2 n^2}{2m} \vec{k}^2 \leq U$$

$$\Rightarrow \frac{2m(U - \Delta U)}{\hbar^2 n^2} \leq \vec{k}^2 \leq \frac{2mU}{\hbar^2 n^2} = R^2$$

$\Rightarrow \vec{k}$ in $3N$ -dim. Kugelschale mit Außerradius R , Dicke ΔR

Jeder \vec{k} beschreibt einen N -Teilchenzustand, die möglichen Werte von \vec{k} bilden ein $3N$ -dim. (reziproker) Gitter mit Elementarlängen $(\frac{1}{L_1}, \frac{1}{L_2}, \frac{1}{L_3}; \frac{1}{L_1}, \frac{1}{L_2}, \frac{1}{L_3}; \dots)$

$$\Rightarrow \text{Volumen einer Elementarzelle (Quader)} = \frac{1}{V^N}$$

Satz: Volumen d. n-dim. Kugel mit Radius R ist

$$V_n(R) = \frac{R^n \pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)}, \quad \text{Bew. } \rightarrow \textcircled{O}$$

Kai positiv $\Rightarrow V_n \rightarrow \frac{1}{2^n} V_n$ ("Orthant"), $n = 3N \Rightarrow$

$$\Omega = \frac{1}{N!} V^N \cdot \frac{1}{2^{3N}} \left(\frac{2mU}{\hbar^2 N^2} \right)^{3N/2} \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta U}{U} \right)^{3N/2} \right] \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}$$

↑

Teilchen ununterscheidbar, richtig nur, wenn kein 1-Teilchenzustand mehrfach besetzt (alle \vec{r}_i verschieden): Näherung f.
verdünntes Gas

Abhängigkeit v. ΔU :

$$\text{ang. } \frac{\Delta U}{U} \approx 10^{-10}, \quad N \approx 10^{23} \Rightarrow$$

$$\left(1 - \frac{\Delta U}{U} \right)^{3N/2} = e^{\frac{3N}{2} \ln \left(1 - \frac{\Delta U}{U} \right)} = e^{-\frac{3N}{2} \left(\frac{\Delta U}{U} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta U}{U} \right)^2 + \dots \right)}$$

$$< e^{-\frac{3N}{2} \frac{\Delta U}{U}} \sim 10^{-10^{13}}$$

\Rightarrow Abhängigkeit von ΔU ist f. makroskopische Systeme vernachlässigbar, können Kugelschale durch Vollkugel ersetzen *)

$$\text{Stirling: } N! = \Gamma(N+1) \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e} \right)^N$$

$$\Rightarrow \Omega \approx \left(\frac{U}{N} \right)^N \left(\frac{U}{N} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2} e^{5N/2} \cdot \underbrace{\frac{1}{2\pi \sqrt{N \cdot \frac{3N}{2}}}}_{}$$

$$\frac{1}{\sqrt{6\pi N}} \rightarrow \text{im log vernachlässigbar}$$

$$\Rightarrow S = k \ln \Omega = kN \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + K \right), K = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{3\pi h^2} + \frac{5}{2}$$

Sackur-Tetrode-Gleichung (1912)

2.3 Druck, Wärme, Temperatur, chemisches Potenzial

Energieerwartungswert $\langle H_N \rangle \approx U$, weil $\Omega \propto U^{3N/2}$

(\Rightarrow viel mehr Zustände $| \psi_n \rangle$ mit E_n nahe U als solche mit E_n nahe $U - \Delta U$, vgl. Begründung f. Wahlmöglichkeit $\Delta U = U$)

\rightarrow Identifizieren U mit $\langle H_N \rangle$ und berechnen das Differential

$$dU = d(\text{Tr}(g H_N)) = \text{Tr}(H_N dS) + \text{Tr}(g dH_N) = \delta Q - \delta W$$

(Achtung: Im Gegensatz zu d symbolisiert δ kein vollständiges Differential einer Zustandsfkt., sondern ein „Increment“ (mathematisch: eine nicht exakte Differentialform). Endliche Incremente ΔQ und ΔW sind i.a. prozen abhängig, d.h.

\exists keine Zustandsfkt. $Q(U, V, N)$ mit $\Delta Q = Q(U_2, V_2, N_2) - Q(U_1, V_1, N_1)$, dannhe gilt f. ΔW)

δW stammt v. Änderung d. Volumen:

$$-\delta W = \frac{1}{\Omega} \sum_{n \in I} dE_n = \frac{1}{\Omega} \frac{d}{dV} (\sum E_n) dV = -pdV$$

(die E_n hängen zwar nicht nur v. V , sondern auch von der Form d. Kästen ab, ihre Mittelwert aber mit hoher Genauigkeit nur von V)

Vgl. Volumuarbeit einer isothermen Mediums mit Druck p (Kontinuumsmechanik): $\delta W = p dV \Rightarrow$

(Kontinuumsmechanik): $\delta W = p dV \Rightarrow$

δW ist die vom System geleistete Arbeit und p der Druck

$$\Rightarrow p = - \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N} \quad \text{thermodynamische Identifikation d. Drucks}$$

Allgemeiner ist $\delta W = \sum_i K_i dX_i$ mit den verallgemeinerten

Kräften $K_i = - \frac{\partial U}{\partial X_i}$ bei d. äußeren Parameter X_i

δQ = Energieänderung bei konstantem V (bzw. konstanten X_i)

= vom System aufgenommene Wärme

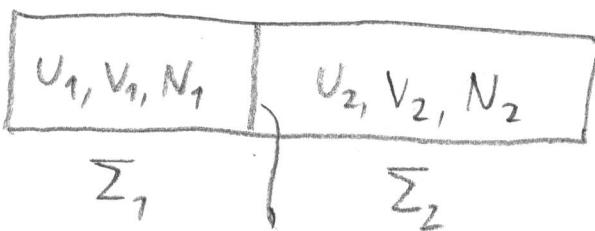
Diese geht mit einer Änderung von s und damit der Entropie einher (Übergang zu neuen Mikrozuständen $|y_n\rangle$ ist makroskopisch nicht beobachtbar - da durch ändert sich das Informationsdefizit): Wärme ist der Beitrag zur Energieänderung, deren Natur makroskopisch nur als „nicht Volumuarbeit“ beschreibbar ist)

Die eben gewonnene Aussage $dU = \delta Q - \delta W$ ist der

1. Hauptatz d. Thermodynamik - hier eine einfache Konsequenz d. Energieerhaltung. Historisch wurde der Wärmebegriff als bekannt vorausgesetzt und auf die Existenz einer Zustandsfkt. U geschlossen, weil $\delta Q - \delta W$ ein exaktes Differenzial ist.

2 makroskopische Systeme im thermischen Kontakt

z. B.



V_1, V_2, N_1, N_2 fest

wärmedurchlässige Wand \rightarrow Energieaustausch

$$S_{\text{mc}}(\Sigma_1 \times \Sigma_2) = \frac{1}{S_{\text{tot}}} \sum_{n,n'} (| \psi_n \rangle \otimes | \psi_{n'} \rangle) (\langle \psi_n | \otimes \langle \psi_{n'} |)$$

$$U_1 + U_2 = U \Rightarrow S_{\text{tot}}(U) = \sum_{U_i} \underbrace{S_i(U_i)}_{= S(U_i)} - S_2(U_2)$$

(Der Auftreten einer Summe statt eines Integrals entspricht dem mikromechanischen Ansatz, der nicht zwischen Werten im endlichen Intervall $[U_i - \Delta U_i, U_i]$ unterscheidet $\Rightarrow U_i$ ist diskret)

(Für das verdünnte ideale Gas ist $S_i(U_i) = S(U_i, V_i, N_i)$ in der Notation d. vorigen Abschnitts.)

Die Funktion $S(U_i)$ hat ein sehr scharfes Max. in $U_i = \bar{U}_i$:

$$S(U_i) \approx S(\bar{U}_i) e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{U_i - \bar{U}_i}{\tilde{\Delta}U_i} \right)^2}, \quad \bar{U}_i = \frac{N_1}{N_1 + N_2} U,$$

$$\tilde{\Delta}U_i = \frac{U}{\sqrt{\frac{3}{2}} N \sqrt{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}}} \quad (\text{f. verdünntes Gas, Bew. } \rightarrow \ddot{U})$$

$$\Rightarrow \frac{\tilde{\Delta}U_i}{\bar{U}_i} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \text{ sehr klein, falls } N_1 \approx N_2 \approx N \text{ sehr groß,}$$

insbesondere ist $\tilde{\Delta}U_i \leq \Delta U_i \Rightarrow S_{\text{tot}}(U) \approx S(\bar{U}_i)$ fast exakt.

Ist die Wand zunächst isoliert, kann man nach Aufheben d.

Isolierung $S_{\text{tot}}(U)$ nur größer werden: es wächst vom Anfangswert

$S_i = S(U_i)$ auf den Endwert $S_f = S(\bar{U}_i)$.

Offenbar gilt allgemein:

Ist der Anfangszustand eines isolierten Systems ein Gleichgewicht mit Randbedingungen, dann kann nach Lösen der Randbedingungen und Erreichen des neuen Gleichgewichts Ω und damit S nur größer sein als am Anfang.
Ist $S_f = S_i$, heißt der Prozess reversibel, falls $S_f > S_i$, irreversibel. Ein irreversibler Prozess kann nicht umgekehrt werden (genauer: zeitlich umgekehrter Ablauf ist extrem unwahrscheinlich)

Diese Schlussfolgerung ist der 2. Hauptatz d. Thermodynamik,
kurz: $\Delta S \geq 0$, $\Delta S = 0$ im reversiblen Fall

Beachte: Die thermodyn. Entropie S ist nur f. Gleichgewichts zulässig, eventuell mit Randbed., definiert. Die Thermodynamik betrachtet nur Übergänge zwischen solchen Zuständen.

Außerdem ist die thermodynamische Definition v. S eine andere, s. Kap. 0 und weiter unten.

Der neue Wert eines relaxierten Parameters ist bestimmt durch das Maximum v. $S(\gamma)$, wenn die anderen makroskop. Parameter festgehalten werden.

In unserem Beispiel kann die Maximumsbed. geschrieben werden als $\frac{\partial}{\partial V_1} (S_1(V_1, V_2, N_1) + S_2(V - V_1, V_2, N_2)) = 0$ oder

$$\frac{\partial S_1(V_1, V_2, N_1)}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2(V - V_1, V_2, N_2)}{\partial V_2} \text{ im Gleichgewicht}$$

(Handelt es sich bei Σ_1 und Σ_2 jeweils um das gleiche verdünnte Gas, sind S_1 und S_2 dieselben Funktionen; die Energie austauschenden Systeme müssen aber nicht aus derselben Substanz bestehen.)

Analoge Gleichgewichtsbedingungen gelten auch beim Austausch von Volumen (bewegliche Wand) und von Teilchen (poröse Wand). Die letzte Gleichung impliziert triviale Weise den sog.

O. Hauptatz d. Thermodynamik (wurde erst im 20. Jhd. den Axismen hinzugefügt): Sind 2 Systeme jeweils im Gleichgewicht mit einem 3. System, dann sind sie auch untereinander im Gleichgewicht.

Die obige Gleichgewichtsbed. lässt sich noch abkürzen als $T_1 = T_2$, wo $\frac{1}{T} := \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N}$ die (absolute) Temperatur T definiert

T hängt wie S multiplikativ von k ab. Wählt man k dimensionslos (natürliche Wahl: $k = \frac{1}{\ln 2}$ vd. 1), dann ist S dimensionslos und T hat Dimension Energie.

Aus historischen Gründen wird J, T eine eigene Einheit verwendet, damit ist auch k dimensionsbehaftet.

Festlegung d. absoluten Temperaturskala:

Temperatur d. Tripelpunkts (Koexistenz von fester, flüssiger und gasförmiger Phase) von H_2O : $T_t = 273,16 \text{ K}$ (Kelvin).

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

\Rightarrow Gefrierpunkt v. H_2O bei 0°C bei 1 atm Druck

Druck: SI-Einheit 1 Pa (Pascal) = 1 N/m^2

noch gebräuchlich: 1 bar = 10^5 Pa , 1 atm = 101325 Pa

(z. B. Druck am Tripelp. v. $\text{H}_2\text{O} \approx 6 \text{ mbar}$)

Nach Festlegung d. absoluten Temperaturskala ist k experimentell fixiert zu $k = 1,3806504(24) \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \approx 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$,

k heißt Boltzmannkonstante, hat heute nur die Bedeutung einer historisch bedingten Umrechnungsfaktor

Merkregel: $1 \text{ K} \approx 10^{-4} \text{ eV}$

Avogadro- (Loschmidt-) Zahl $N_A = 6,0221415(10) \cdot 10^{23}/\text{mol}$

ist die Zahl d. Moleküle/mol,

$R = N_A k \approx 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ heißt Gaskonstante,

1 mol = Reinsubstanzmenge entsprechend einer Masse =
= Molekülmasse [amu] · g,

1 amu (atomare Masseneinheit) = $\frac{\text{Masse } (^{12}\text{C-Atom})}{12}$

Die alle Einheit d. Wärme ist die Kaliorie: $1 \text{ cal} \approx 4,185 \text{ J}$
ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um die Temperatur von
1 g H_2O bei Standarddruck (1 atm) von 14,5 auf 15,5°C zu
erhöhen (\exists alternative Definitionen, die einen anderen Wert
für die letzte Dezimale liefern).

Positivität d. Temperatur

S und damit S wächst monoton mit V (typisch $S \propto V^{\alpha N} \Rightarrow$
 $S \propto k \alpha N \ln(V)$) $\Rightarrow T > 0$ (Ausnahme: metastabiles Glyc.)
 $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T} > 0$ Satz (implizite Fkt.) $\Rightarrow U = U(S, V, N)$ mit $\frac{\partial U}{\partial S} = T$

Wie S ist auch U als Fkt. d. natürlichen Variablen S, V, N
nur im Gleichgewicht, evtl. mit Randbed., definiert

Quasistatischer Prozess: so langsam, dass er nur Gleichge-
wichtszustände durchläuft

Für solche Prozesse folgt aus der Def. d. Temperatur

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

wobei $\mu := \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S, V}$ das chemische Potenzial definiert

In der Thermodynamik wird N als kontinuierliche Variable
behandelt! Tatsächlich liefert die statistische Physik eine
Entropiefunktion $S(U, V, N)$, die sich bez. N kontinuierlich, sogar

analytisch interpolieren lässt.

Im Fall mehrerer Teilchensorten mit Teilchenzahlen N_i ist μ und N zu $\sum_i \mu_i dN_i$ zu verallgemeinern.

μ steuert den Teilchenfluss zw. 2 Systemenebenen wie T den Energiefluss und p den Volumenaustausch

Folgerung: $dQ = TdS$ f. quasistatische Prozesse, nicht isoliertes System

Der 2. HS postuliert über diese Beziehung die Existenz v. S als Zustandsfkt.: $dS = \frac{dQ}{T}$ bei quasistat. Änderung eines nicht isolierten Systems

Ein Übergang zw. 2 Gleichgewichtszuständen kann auch nicht quasistatisch verlaufen, dann sind nur S_i, S_f, U_i, U_f wohldefiniert.

Additive, extensive, intensive Größen

Im weiteren: Sinne: $a + b = ab$ bzw. $C_1 + C_2 = C_1C_2$.
extensiv: nimmt mit der Größe ob. Substanzmenge d. Systems zu.
intensiv: unabhängig v. Größe ob. Substanzmenge

Formale Definition: Ergänze Σ durch eine isolierte Kopie seiner selbst zu einem System $\Sigma_{\text{tot}} = \Sigma \times \Sigma$.

Extensive Größen erfüllen $E_{\text{tot}} = 2E$, intensive haben

f. Σ_{tot} denselben Wert wie für $\Sigma \Rightarrow$ jede thermodynamische Größe ist entweder extensiv oder intensiv.
Im engeren Sinn:

Ein System Σ werde in 2 Teilsysteme unterteilt (z.B. durch Einschieben einer Trennwand).

Eine thermodynamische Größe A heißt additiv, wenn $A = A_1 + A_2$, wo A_i die A entsprechende Größe im Σ_i .

Beispiele: V und N (falls Teilchen lokalisiert) sind trivialerweise additiv. S und U sind nur dann additiv, wenn die Wv. zwischen den Teilchen kurzreichweilig ist (gilt z.B. nicht f. geladene Materie oder mit Einbeziehung d. Gravitation)

Eine thermodynamische Größe I heißt intensiv, wenn sie $I_1 = I_2$ für das ganze System definiert ist und $I = I_1 = I_2$.

Beispiele: In einem homogenen System sind T, P, μ intensiv. Andernfalls, z.B. im Gleichgewicht mit Randbed. od. in einem äußeren Feld, sind diese Größen nicht für das Gesamtsystem definiert, sondern nur lokal (d.h. in Subsystemen oder sie werden überhaupt ababhängig).

In einem homogenen System folgt aus der Additivität die (thermodynamische) Extensivität (Extensivität im engeren Sinn): A, B, C, ... heißen thermodynamisch extensiv,

wenn $A(I, J, \dots; 2B, 2C, \dots) = 2A(I, J, \dots, B, C)$ *)

D. h. multipliziert man alle extensiven Größen mit derselben positiven Konstante λ , beschreiben sie wieder einen Gleichgewichtszustand. Insbesondere ist in einem homogenen System mit kurzreichweiten Wechselwirkungen

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N).$$

Die partielle Ableitung einer extensiven nach einer anderen extensiven Größe ist intensiv. Insbesondere sind T, P, K_i, μ_i , die zu S, V, X_i, N_i , "energiokonjugierten" intensiven Größen,

Die Existenz des Gleichgewichts und die Additivität von S ausplizieren die wichtige Eigenschaft der Konkavität v. $S(U, V, N)$ in allen 3 Variablen.

Bew.: Ein System sei zunächst im Gleichgewicht. Dann werde ein Trennwand w eingeführt, dass sie z. B. V halbiert.

Die Trennwand sei f. d. beiden anderen Variablen (U, N) undurchlässig und werde w verschoben, dass die beiden Systemteile Volumen $\frac{V}{2} \pm \Delta V$ haben. Das ist offenbar ein Zustand niedrigerer Gesamtentropie, da er nach Aufhebung d. Randbed. zum Ausgangszustand relaxieren wird. (Druckausgleich!) Also gilt (wir unterdrücken die konstanten Argumente $U/2, N/2$ von S)

$$S_{\text{alt}}(U, V, N) = 2 S\left(\frac{V}{2}\right) > S\left(\frac{V}{2} - \Delta V\right) + S\left(\frac{V}{2} + \Delta V\right)$$

* Intensive Größen erfüllen hingegen $I(J, K, \dots; 2A, 2B, \dots) = I(J, K, \dots, A, B, \dots)$

Das impliziert die Konkavität d. Funktion $S(V)$, weil allgemein

$$f''(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{f'(x+\varepsilon) - f'(x-\varepsilon)}{2\varepsilon}$$

$$= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{f(x+2\varepsilon) - f(x) - (f(x) - f(x-2\varepsilon))}{4\varepsilon^2} < 0 \quad \forall x, \text{ falls}$$

$$2f(x) > f(x+y) + f(x-y) \quad \forall x, y$$

Sowohl die Additivität als auch die Konkavität d. thermodynam.

Entropie $S(U, V, N)$ folgen aus den entsprechenden Eigenschaften der von Neumann-Entropie $S[\varrho]$ ^{*)}. Dessen Additivität setzt einen in Produktzustand voraus ($\rightarrow 1.4$), ihre Konkavität gilt allgemein und lautet als

$$S[\varrho] \geq \frac{1}{2} (S[\varrho_+] + S[\varrho_-]) \quad (\text{vgl. S. 33b})$$

ist das quantenmechanische Analogon der Konkavität d. klassischen statistischen Entropie, die in 1.2 bewiesen wurde.

Die Additivität und Konkavität von $S(U, V, N)$ sind zusammen hinreichend für die Existenz des Gleichgewichts und damit die Stabilität eines thermodynamischen Systems.

in 1.36 war $S[\varrho]$ mit $\langle \hat{\rho}^2 \rangle$ definiert, da $\langle \hat{\rho}^2 \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}^2)$ ist.

Von der Bedeutung $\langle \hat{\rho}^2 \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}^2)$

Achtung: In vielen Lehrbüchern wird stillschweigend die Homogenität vorausgesetzt. Tatsächlich sind die meisten Systeme nicht homogen (Oberflächeneffekte, äußere Felder). Auch für diese ist die Thermodynamik definiert, aber insbesondere die Entropie nicht extensiv.

^{*)} Letzteres allerdings nur f. „normale“ Systeme; für ein Gegenbeispiel s. Aufgabe 30.b

Allgemeinung auf das mehratomige ideale Gas

Teilchen haben neben Translations- auch innere Freiheitsgrade

$\Omega = \Omega_{tr} \cdot \Omega_{int}$, Ω_{int} hängt nicht v. Volumen ab (f. verdünntes Gas)

$$\Rightarrow S = S_{tr} + S_{int}, \quad \frac{\partial S_{int}}{\partial V} = 0$$

$$\text{Haben } S_{tr} = kN\left(\frac{3}{2} \ln \frac{U_{tr}}{N} + \ln \frac{V}{N} + K\right), \quad K = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{3\pi\hbar^2} + \frac{S}{2}$$

(Sackur-Tetraeder)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_{tr}}{\partial U_{tr}} = \frac{3}{2} \frac{kN}{U_{tr}} \Rightarrow U_{tr} = \frac{3}{2} NkT, \quad \text{f. } U = U_{tr} :$$

Beispiel einer kalorischen Zustandsgleichung: $U = f(T, V, N)$

Werden sehen: Temperatur T ist universell f. thermische u. innere Freiheitsgrade

$$dS = \frac{1}{T} (dU + pdV - \mu dN) \Rightarrow$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial S_{tr}}{\partial V} = \frac{kN}{V} \Rightarrow pV = NkT \quad \text{thermische Zustandsgl.}$$

d. idealen Gases; allg. $p = p(T, V, N)$

Empirisch bestätigt: Erfolg d. statist. Zugangs

\Rightarrow ideales Gas kann als Thermometer verwendet werden

(z. B. bei festem N, V: $p \propto T$)

kalorische Zustandsgl. in S_{tr} einsetzen \Rightarrow

$$S_{\text{fr}}(T, V, N) = kN \left(\ln \frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2} \right)$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

thermische (de Broglie-) Wellenlänge
eines Teilchens mit Masse m bei Temp. T

Näherung d. verdünnten Gases bedeutet $\frac{N}{V} \ll \frac{1}{\lambda^3}$,
andernfalls gilt die Formel f. S_{fr} nicht (wird negativ
bei sehr hoher Dichte)

Bem. Die beiden Zustandsgleichungen $V(T, V, N)$ und
 $p(T, V, N)$ enthalten zusammen weniger Information als
die Fundamentalrelation $V(S, V, N)$. Um diese zu rekonstru-
ieren, benötigt man noch die 3. Zustandsgleichung $\mu(T, V, N)$

2.4 Das kanonische Ensemble

Beschreibt System im Kontakt mit einem

Wärmebad = System $\tilde{\Sigma}$ mit Temperatur T , das

(i) viel größer ist als das betrachtete System Σ ,

(ii) mit Σ nur Wärme austauschen kann

$\Rightarrow T$ ändert sich nicht, wenn Σ eine Wärmemenge Q von $\tilde{\Sigma}$ aufnimmt oder an $\tilde{\Sigma}$ abgibt

$$\Rightarrow Q = -\Delta \tilde{U} = -T \Delta \tilde{S}$$

Mikrozustände v. $\tilde{\Sigma} \times \Sigma$: $|q_n\rangle \otimes |y_n\rangle$ (Energieeigenzustände)

$$\begin{array}{ccc} & \downarrow & \downarrow \\ E - E_n & & E_n, \quad E \in [U_0 - \Delta U_0, U_0] \end{array}$$

Gesamtenergie $U_0 = \tilde{U} + U$, $U \ll \tilde{U}$

Wahrscheinlichkeit f. Auftreten d. Zustands $|q_n\rangle$ in Σ :

$$g_n \propto \tilde{\Omega}(U_0 - E_n), \quad \sum_n g_n = 1$$

$$E_n \ll U_0 \Rightarrow \ln \tilde{\Omega}(U_0 - E_n) \approx \ln \tilde{\Omega}(U_0) - E_n \frac{\partial \ln \tilde{\Omega}}{\partial \tilde{U}} \Big|_{\tilde{U}=U_0}$$

$$= \ln \tilde{\Omega}(U_0) - \beta E_n, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\Rightarrow g_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}, \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = Z(T, V, N)$$

\rightarrow Dichtematrix $S_C = \sum_n g_n |q_n\rangle \langle q_n|$ definiert d. kanonische Ensemble

Z heißt kanonische Zustandszahl, $e^{-\beta E_n}$ Boltzmann-Faktoren

$$\text{kompakt: } S_C = e^{-\beta H} / \text{Tr } e^{-\beta H}$$

Alternative Herleitung zur Maximierung d. q.m. Entropie $\rightarrow \hat{U}$

Entropie d. mikrokanon. Ensembles

$$S(T, V, N) = S[S_c(T, V, N)] \Rightarrow$$

$$\frac{S}{k} = - \sum_n g_n \ln g_n = -\frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} (-\ln Z - \beta E_n) =$$

$$= \ln Z + \beta \langle H \rangle = -\beta F + \beta U$$

$$F := -kT \ln Z \text{ heißt } \underline{\text{free Energie}} \quad (\Rightarrow Z = e^{-\beta F})$$

$$\Rightarrow S = \frac{U - F}{T} = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$\Rightarrow F = U - TS = F(T, V, N) \text{ (thermodynam. Def. v. F)}$$

geht durch Legendre-Transformation bz. S aus U hervor

allg.: Die Legendre-Tr. einer Fkt. $u(s)$ ist eine äquivalente Beschreibung dieser Funktion in Termen der neuen Variablen $t = u'(s)$.

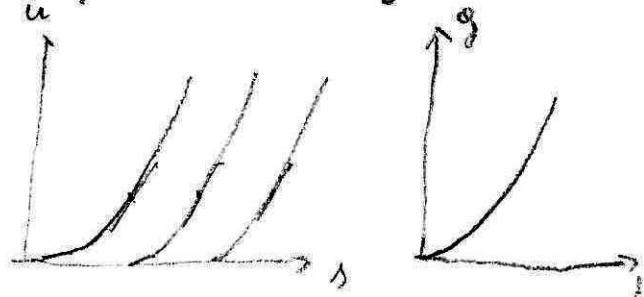
Bildet man einfach $g(t) = u(s(t))$ (was die Umkehrbarkeit d. Fkt. $u'(s)$ voraussetzt), dann geht

Information verloren, weil $u(s-s_0)$ auf dieselbe Fkt. $g(t)$ führt wie $u(s)$, vgl. die Abb.:

Definiert man stattdessen

$$f(t) = u(s) - ts, \text{ ist die Fkt. } u$$

aus f eindeutig rekonstruierbar. $\rightarrow \hat{U}$



$$F = U - TS \Rightarrow dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

Bedeutung: Bei konstantem T, N ist $dF = -pdV = -\delta W$, d. h. F misst den Vorrat an arbeitsfähigem = verwaltbarem = freier Energie bei konstantem T, N . Allerdings kann F ein gewisses Minimum nicht untersetzen, das genau das Gleichgewicht charakterisiert \rightarrow allgemeine Thermodynamik.

$F(T, V, N)$ enthält die volle makroskopische Information über ein System bei vorgegebener Temperatur. Nicht hingegen $U(T, V, N) =$ Funktion d. Kalorischen Zustandsgleichung.

$$U = \langle H \rangle = \frac{1}{Z} \sum E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, N)$$

Betr. Temperaturänderung durch Zufuhr v. Wärme:

Def. Wärmekapazität (bei konstantem Volumen)

$$C_V = \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right|_{V, N} \Rightarrow C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V$$

$$\text{weil } S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

Beispiel: Ein Spin-System im konstanten Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B)$
(Modell f. Paramagnetismus)

$$1 \text{ Spin}: H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \sigma^z = -h \sigma^z$$

$$Z = \sum_{s=\pm 1} e^{\beta h s} = e^{\beta h} + e^{-\beta h}$$

$$\Rightarrow U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -h \ln \tanh(\beta h) \quad \begin{array}{l} T \rightarrow 0 \\ \longrightarrow -h \end{array} \quad (\text{Grundzustand})$$

$$T \rightarrow \infty \quad 0$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -h \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} = k \beta^2 \frac{h^2}{\cosh^2 \beta h} = k \left(\frac{\beta h}{\cosh \beta h} \right)^2$$

$$\begin{array}{l} T \rightarrow 0 \\ \longrightarrow 0 \end{array}, \quad \begin{array}{l} T \rightarrow \infty \\ \longrightarrow 0 \end{array}$$

Spinkette: $\mathcal{N} = \mathcal{C}^2 \otimes \dots \otimes \mathcal{C}^2$, $H_N = -h \sum_{j=1}^N \sigma_j^z$, $\sigma_j^z = \sigma^z \otimes \mathbb{I} \otimes \dots \otimes \mathbb{I}$ etc.

$$Z_N = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} e^{\beta h \sum_{j=1}^N s_j}$$

Mittlere Magnetisierung = mittleres magnet. Moment $m = \frac{1}{N} \mu \langle \sum \sigma_j^z \rangle$

$$\Rightarrow m(T, h) = m_0 \tanh \beta h \quad \rightarrow m_0 \frac{\mu B}{k T} \quad f. \quad T \gg \mu B / k$$

$$\Rightarrow \text{Suszeptibilität } \chi := \frac{\partial m}{\partial B} \propto \frac{\text{const}}{T} \quad f. \quad T \gg \mu B / k \quad (\text{Curie-Gesetz})$$

Bew. $\rightarrow \ddot{U}$

$$\text{Allgemein ist } C_V = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, N) = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta, V, N)$$

$$= \frac{1}{kT^2} \left[\underbrace{\frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z}_{\langle H^2 \rangle} - \underbrace{\left(\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right)^2}_{\langle H \rangle^2} \right]$$

$$\Rightarrow C_V(T, V, N) = \frac{(\Delta H)^2}{kT^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta H}{\langle H \rangle} = \frac{\sqrt{kC_V}}{V} T$$

$$\text{postuliert: } V \propto N, C_V \propto N \Rightarrow \frac{\Delta H}{H} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

\Rightarrow Für makroskop. System ist Energie praktisch völlig unzert., wie im mikrokanon. Ensemble.

Wählt man z.B. $\Delta U \gtrsim 10 \Delta H$, $\Delta U \ll U = \langle H \rangle$,

dann liegen praktisch alle Energien, die zu 2 beitragen, zw.

$U - \frac{\Delta U}{2}$ und $U + \frac{\Delta U}{2}$. Sei $\bar{Z}(E)$ die Zahl d. Energieniveaus

in $(E - \frac{\Delta U}{2}, E + \frac{\Delta U}{2}) \Rightarrow \bar{Z}(E) e^{-\beta E}$ hat extrem scharfes

Max. (Breite $\approx \Delta U$) in $E = U$

$$\Rightarrow g_c \approx \sum_{U - \frac{\Delta U}{2} \leq E_n \leq U + \frac{\Delta U}{2}} |Y_n| e^{-\beta U} / \underbrace{\bar{Z}(U) e^{-\beta U}}_{\approx Z} = g_{mc} (U + \frac{\Delta U}{2}) \approx g_{mc} (U)$$

\Rightarrow Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $n = \frac{N}{V} = \text{const}$

ist das kanonische Ensemble mit dem mikrokanonischen äquivalent

Das kanonische Ensemble ist aber f. beliebig kleine Teilchenzahl (auch $N=1$; denn nur $\Sigma \times \Sigma$ muss makroskopisch sein, um eine „gute Statistik“ mit einer genügend großen Zahl von Mikrozuständen machen und insbesondere das FP nur voll anwenden zu können) definiert, das mikrokanonische nicht.

Limes $T \rightarrow 0$: $Z \rightarrow g_0 e^{-\beta E_0}$, $E_0 \dots$ Grundzustandsenergie

$g_0 \dots$ Entartung d. Grundzustands

$$\Rightarrow S = -\frac{k}{Z} \sum e^{-\beta E_n} (-\ln Z - \beta E_n) \rightarrow \frac{k}{g_0 e^{-\beta E_0}} g_0 e^{-\beta E_0} (\ln g_0 - \beta E_0 + \beta E_0)$$

$$= k \ln g_0, \quad = 0 \text{ falls } g_0 = 1$$

\Rightarrow 3. Hauptsatz: $\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0$, wo S_0 eine von den makroskop. Systemparametern unabh. Konstante

Ausnahme: Es kann vorkommen, dass der Entartungsgrad exponentiell mit der Teilchenzahl zunimmt, d.h. $\ln g_0 \propto N$ und daher $S_0 \propto kN$. (für die Extremität bei $T=0$ und $S_0 \neq 0$ ist das sogar notwendig.)

Spezialfall: N nicht wechselwirkende ununterscheidbare Teilchen, die so weit von einander entfernt, dass Spin und Statistik keine Rolle spielen. $\sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\beta(E_{n_1} + \dots + E_{n_N})} = Z^N$

$$\Rightarrow Z = \frac{Z_1^N}{N!} \quad \text{Stirling} \quad \Rightarrow F = -NkT \left(\ln \frac{Z_1}{N!} + 1 \right)$$

Z_1, \dots kanon. Zustandszahl einer einzelnen Teilchen

$$\Rightarrow \underline{\mu} = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \ln \frac{Z_1}{N}$$

Falls jeder Energienivea ^{1-Teilchen-} denselben Entartungsgrad g (z.B. Zahl d. Spineinstellungen) hat, dann ist $Z_1 = g Z_1^{(0)}$, wobei in $Z_1^{(0)}$ jeder Energienivea nur einmal gezählt wird

\Rightarrow Zustandsm - NkT lang in F und daher - hT lang im chemischen Potenzial.

$C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \Rightarrow$ Entartungsgrad trägt nicht zur Wärme-
kapazität bei, nur aber in Reaktionsgleichgewichten
berücksichtigt werden.

2.5 Das großkanonische Ensemble

Wärme- u. Teilchenzahlraum: $\tilde{\Sigma}$ ist auch Teilchenverervoir mit $\tilde{N} \gg N$, $N_0 = \tilde{N} + N$ Gesamtkahl d. Teilchen in $\tilde{\Sigma} \times \Sigma$

Mikrozustände $\{ \Sigma : |\psi_i^{(n)}\rangle \}$ (da Teilchenzahl erhalten, \hat{N} minimale Eigenzts. v. \hat{A} u. \hat{N})

$$\hat{A}|\psi_i^{(n)}\rangle = E_i^{(n)}|\psi_i^{(n)}\rangle, \quad \hat{N}|\psi_i^{(n)}\rangle = n|\psi_i^{(n)}\rangle, \quad n=0,1,2,\dots$$

Teilchenzahloperator Vakuum

$$\mathcal{U} = \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{H}_n \quad (\text{Fockraum}), \quad \hat{A}|_{\mathcal{H}_n} = \hat{A}_n,$$

$$S = \sum_n \sum_i S_i^{(n)} |\psi_i^{(n)}\rangle \langle \psi_i^{(n)}|, \quad S_i^{(n)} \propto \tilde{\Omega}(U_0 - E_i^{(n)}, N_0 - n),$$

$$\ln \tilde{\Omega}(U_0 - E_i^{(n)}, N_0 - n) \approx \ln \tilde{\Omega}(U_0, N_0) - \beta E_i^{(n)} - \alpha n$$

$$\text{mit } \alpha = \left. \frac{\partial \ln \tilde{\Omega}(U, \tilde{N})}{\partial \tilde{N}} \right|_{\tilde{U}=U_0, \tilde{N}=N_0} = -\beta \mu, \quad \text{weil } \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V} = -\frac{\mu}{T}$$

$$\Rightarrow S_i^{(n)} = \frac{e^{-\beta E_i^{(n)} - \alpha n}}{\Xi} \quad \text{gilt auch f. Entartung, weil Zustände } \psi_{i,j}^{(n)} \text{ mit } E_i^{(n)} = E_j^{(n)} \text{ gleichwahrs.}$$

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_i e^{-\beta(E_i^{(n)} - \mu n)} \quad \text{großkanonische Zustandssumme}$$

$$S_{gc} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_i S_i^{(n)} |\psi_i^{(n)}\rangle \langle \psi_i^{(n)}| \quad \text{definiert den Zustand}$$

großkanonisches Ensemble

*) Der Index i durchläuft i.e. eine n -abhängige Indexmenge I_n , und sollte daher eigentlich als i,n notiert werden. I_0 hat nur ein Element entsprechend dem Vakuumzustand $\psi^{(0)}$ mit $\hat{N}\psi^{(0)}=0$, $\hat{A}\psi^{(0)}=E^{(0)}\psi^{(0)}$.

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} z^n \Xi(T, V, n), \quad z = e^{\beta\mu} \text{ heißt Fugazität}$$

kanon. Zählsumme.

$\Xi(T, V, \mu)$ wird nicht $\forall \mu$ konvergieren!

$$S(T, V, \mu) = \mathcal{S}[S_{ge}(T, V, \mu)] \Rightarrow$$

$$\frac{S}{k} = - \sum_n \sum_i s_i^{(n)} \ln s_i^{(n)} = - \frac{1}{\Xi} \sum_i \eta_i e^{-\beta(E_i^{(n)} - \mu n)} \quad (-\ln \Xi -$$

$$-\beta E_i^{(n)} + \beta \mu \langle \hat{N} \rangle) = \ln \Xi + \beta U - \beta \mu N, \quad N = \langle \hat{N} \rangle$$

$$\text{Def. grobkanon. Potenzial } J(T, V, \mu) := -kT \ln \Xi \quad (\Rightarrow \Xi = e^{-\beta J})$$

$$\Rightarrow S = \frac{1}{T} (U - \mu N - J)$$

$$\Rightarrow J = U - TS - \mu N \quad \text{Legendre-Transformierte v. U bez. S, N}$$

$$\Rightarrow dJ = -SdT + pdV - Nd\mu$$

$$\Rightarrow S = -\frac{\partial J}{\partial T}$$

Ü: Alternative Herleitung v. S_{ge} aus Maximierung v. \mathcal{S}

Schwankung d. Teilchenzahloperators

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \beta N \hat{N}, \quad \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} = \beta^2 (\Delta \hat{N})^2 = -\frac{1}{kT} \frac{\partial^2 J}{\partial \mu^2} = \frac{1}{kT} \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{T, V}$$

$$\text{oder } (\Delta \hat{N})^2 = kT \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{T, V} = kT \left(\left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N} \right|_{T, V} \right)^{-1} = kT \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial N^2} \right)^{-1}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta \hat{N}}{N} = \frac{1}{N} \sqrt{kT \left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \right)^{-1}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \text{ falls } \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \sim \frac{1}{N}$$

(gilt z. B. f. idealer Gas)

\Rightarrow unter dieser Voraussetzung ist das makroskopische Ensemble im thermodynam. Limes äquivalent zum mikroskopischen