

Preprint UO-TH.PHYS.-89-01

April 1989

**Fermi-Jüttner Integrale des perfekten Gases
und thermostatische Potentiale**

Jörg Thomaschewski

Fachbereich Physik, Universität Oldenburg
D-2900 Oldenburg, West Germany

April 1989

**Fermi-Jüttner Integrale des perfekten Gases
und thermostatische Potentiale**

Jörg Thomaschewski

Fachbereich Physik, Universität Oldenburg
D-2900 Oldenburg, West Germany

**Diese Ausarbeitung wurde im Rahmen des Angewandten Scheins in Physik am Fachbereich Physik der
Universität Oldenburg geschrieben.**

Betreuer:

Prof. Dr. Eberhard R. Hilf

und

Michael Wendel

**Fachbereich Physik, Universität Oldenburg
D-2900 Oldenburg, West Germany**

Inhalt

- **Einleitung**
- **Definition der Größen**
- **Anmerkungen zur Phasenraumstatistik**
- **Herleitung der Fermi-Jüttner-Integrale**
- **Betrachtung des Übergangs relativistisch – nichtrelativistisch**
- **Folgerungen aus den Fermi-Jüttner-Integralen**
- **Thermostatische Potentiale und Zustandfunktionen**

Physik ist nichts als die Lehre
von der Phantasie

(Novalis)

Einleitung

Diese Arbeit wurde so konzipiert, daß sie etwa in der Vorlesung zur Statistischen Mechanik im 6. Semester als Sekundärliteratur benutzt werden kann.

Behandelt werden soll die Beschreibungsart des Perfekten Gases mit Hilfe der Fermi-Jüttner Integrale. Der Schwerpunkt ist auf die Herleitung der Formeln gelegt worden, sowie auf eine exakte Aufführung der dazu notwendigen Annahmen, da sich dieser Lehrstoff in keinem der üblichen Lehrbücher findet. Die Ergebnisse sind in der Astrophysik bekannt, jedoch haben sie sich in der Statistischen Mechanik trotz ihrer Vorteile noch nicht verbreitet. Gegenüber der alten Berechnungsmethode über die Zustandssumme ist hier eine allgemeinere und praktisch brauchbarere Beschreibungsweise gegeben. So bietet die theoretische Beschreibung der relativistischen Gastheorie mit Hilfe der Fermi-Jüttner Integrale den Vorteil, die klassischen Teilchen, die Bosonen und die Fermionen nicht einzeln berechnen zu müssen. Auch sind in diesen Integralen beide Fälle, die des relativistischen Gases und des nichtrelativistischen Gases beschrieben. Die Fermi-Jüttner Integrale enthalten somit die vollständige Information des Perfekten Gases für beliebige Entartung oder Statistik und somit ist die beschreibende Struktur in den Integralen noch erhalten. Die Fermi-Jüttner Integrale werden hier hergeleitet und anschließend die Näherungen elementar berechnet .

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Verbindung der Fermi-Jüttner Integrale mit der makroskopischen Beschreibungsweise durch die thermostatischen Potentiale. Man hofft durch diese Verknüpfung der Fermi-Jüttner Integrale mit den Potentialen weitere Information zu gewinnen, die durch die herkömmlichen Betrachtungsweise nicht zu bekommen ist. Auch wenn dieses Ziel in dieser Arbeit noch nicht geleistet wird, so möchte ich mit diesem Einstieg weitere Studenten ermutigen, das Konzept des Perfekten Gases weiterzuentwickeln.

Definition der Größen

Allgemeine makroskopische Größen in homogenen Systemen

X_i, Y_i, Z_i = makroskopische Variablen ($i = 1, \dots, N$)

$\lambda_i, \kappa_i, \xi_i$ = Koeffizienten (Konjugierte Größen)

$A(X_i), B(Y_i), C(Z_i)$ = Thermostatische Potentiale

Makroskopische Größen und daraus abgeleitete spezifische Größen

N = Teilchenzahl

ν = Teilchendichte (N/V)

V = Volumen

v = Einteilchenvolumen (V/N , $v = \nu^{-1}$)

U = Innere Energie

u = Molekulare innere Energie (U/N)

ϵ = Energiedichte (U/V , νu)

S = Entropie

s = Molekulare Entropie

ζ = Entropiedichte

p = Druck

T = Temperatur (wenn $k = 1 \Rightarrow T = \frac{1}{\beta}$, T in Energieeinheiten)

μ = chemisches Potential (für homogene Systeme hängt μ nur von den Koeffizienten ab.
Zum Beispiel $\mu = f(p, T)$)

Gleichgewichtsvariablen

β = Energieaustauschvariable ($\frac{1}{kT}$)

γ = Volumenaustauschvariable ($\frac{p}{kT}$)

α = Teilchenaustauschvariable ($-\frac{\mu}{kT}$)

Mikroskopische Größen

$e =$ Molekulare Gesamtenergie ($\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$)

$w =$ Molekulare kinetische Energie ($e - mc^2$)

$p =$ Impuls

$q =$ Ort

$\pi =$ Phasenraumzelle

$s =$ Gesamtspin (in Einheiten von $h/2\pi$)

$\epsilon_k =$ Energieeigenwerte ($\epsilon_k \neq \epsilon$)

$\iota =$ Variable für die Teilchensorte ($\iota = 0$ für klassische Teilchen $\iota = 1$ für Fermionen
 $\iota = -1$ für Bosonen)

$n =$ Mittlere Anzahl der Teilchen pro Phasenraumzelle ($(\exp(\alpha + \beta w) + \iota)^{-1}$)

Konstanten

$k =$ Boltzmannkonstante ($1,3805 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$)

$h =$ Plancksches Wirkungsquantum ($6,6256 \cdot 10^{-34} J \cdot sec$)

$c =$ Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($2,99793 \cdot 10^8 \frac{m}{sec}$)

Anmerkungen

- Die Energieeigenwerte ϵ_k können als kinetische Energie w aufgefaßt werden, wenn der unterste Eigenwert $\epsilon_k = 0$ gesetzt werden kann. Somit kann statt $\alpha + \beta w$ auch $\beta(\epsilon_k - \mu)$ geschrieben werden.
- Da in der Betrachtungsweise des perfekten Gases nur nichtviriale Wechselwirkungen angenommen werden, gilt $\langle w \rangle = \epsilon$. Das heißt, die innere Energie wird nur durch mikroskopische kinetische Prozesse geändert.
- Es ist zu beachten, daß i.a. $\mu \neq \epsilon_F$ (Fermienergie) ist. Vielmehr entspricht die quantenmechanische Größe ϵ_F eines Fermi Gases gerade $\mu_0 = \mu(T = 0, p)$

Anmerkungen zur Phasenraumstatistik

Der allgemeine Ansatz $n = (\exp(\alpha + \beta w) + \iota)^{-1}$ gilt für:

- unterscheidbare und ununterscheidbare Teilchen
- Teilchenzahl N groß
- $\alpha + \beta w = \beta(\epsilon_k - \mu)$
- $\beta > 0$
- $n > 0$

Für Fermi-Dirac gilt:

- $\iota = +1$
- $n_{\text{FD}} \leq 1$
- $(\epsilon_k - \mu) \rightarrow 0 \Rightarrow n_{\text{FD}} = \frac{1}{2}$ dieses ist zu unterscheiden von $(\epsilon_{\text{F}} - \mu) \rightarrow 0$, welches für $T \rightarrow 0$ gilt, denn $\epsilon_{\text{F}} = \mu_0(T = 0, p)$.

Für Bose-Einstein gilt:

- $\iota = -1$
- $n_{\text{BE}} < \infty$
- $(\epsilon_k - \mu) \rightarrow 0 \Rightarrow n_{\text{BE}} \rightarrow \infty$
- $\mu < 0$, denn mit $\epsilon_k = 0$ als unterstem Eigenzustand und mit $n > 0$ folgt $\exp(\beta(\epsilon_k - \mu)) - 1$ muß positiv sein $\Rightarrow \exp \beta\mu > 1 \Rightarrow \mu < 0$.

Herleitung der Fermi-Jüttner-Integrale

- für die Teilchenzahldichte ν

Ausgangspunkt unserer Betrachtungen sind folgende Beziehungen:

die relativistische Energiegleichung $e^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$,

wobei wir zu den kinetischen Energien übergehen wollen $e = w + mc^2$,

die quantenmechanische Betrachtung des Phasenraumes $\int d\pi$,

sowie die Überlegung, daß sich in einer Phasenraumzelle je nach Gesamtspin mehrere Spinkonfigurationen einstellen können $(2s + 1)$.

Weiterhin benutzen wir die bekannten quantenmechanischen Statistiken $1/(e^{\alpha+\beta w + \iota})$, wobei $\iota = 1$ die Fermi-Dirac, $\iota = -1$ die Bose-Einstein und $\iota = 0$ die Maxwell-Boltzmann Statistik ausdrücken.

Zur Rechnung:

aus

$$\begin{aligned} e^2 &= p^2 c^2 + m^2 c^4 \\ p^2 &= \frac{e^2}{c^2} - m^2 c^2 \\ &= \frac{(w+mc^2)^2}{c^2} - m^2 c^2 \\ &= \frac{w^2}{c^2} + 2wm \\ p &= \sqrt{\frac{w^2}{c^2} + 2wm} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dw} &= \frac{d}{dw} \sqrt{\frac{w^2}{c^2} + 2wm} \\ &= \frac{2w/c^2 + 2m}{2(\dots)^{1/2}} \\ &= \frac{w/c^2 + m}{\sqrt{\frac{w^2}{c^2} + 2wm}} \\ \int d\pi &= \int d^3q \int d^3p \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \int p^2 dp \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \int (w(\frac{w}{c^2} + 2m))^{1/2} (\frac{w}{c^2} + m) dw \end{aligned}$$

sowie mit Spin und quantenmechanischer Statistik erhalten wir:

$$\begin{aligned} N &= \frac{4\pi V(2s+1)}{h^3} \int dw \frac{(w(\frac{w}{c^2} + 2m))^{1/2}}{e^{\alpha+\beta w + \iota}} (\frac{w}{c^2} + m) \\ \nu &= \frac{4\pi(2s+1)}{h^3} \int dw \frac{(w(\frac{w}{c^2} + 2m))^{1/2}}{e^{\alpha+\beta w + \iota}} (\frac{w}{c^2} + m) \end{aligned}$$

$$\nu = B \int_0^\infty dw \frac{(w(w + 2mc^2))^{1/2}}{e^{\alpha+\beta w + \iota}} (w + mc^2) \quad (1)$$

$$B = \frac{4\pi(2s+1)}{c^3 h^3} .$$

- für die Energiedichte ϵ

Während wir ϵ mit $\epsilon = \nu u$ über die makroskopischen Größen errechnen können, soll nun ein Weg der Berechnung durch mikroskopische Größen erfolgen. Ausgangspunkt ist das Fermi-Jüttner-Integral der Teilchenzahldichte ν . Jedoch berücksichtigen wir, daß jedes Teilchen eine mikroskopische Energie w besitzt.

Somit ergibt sich

$$\epsilon = B \int_0^\infty dw \frac{(w(w + 2mc^2))^{1/2}}{e^{\alpha + \beta w} + 1} (w + mc^2) w . \quad (2)$$

- für den Druck p

Betrachten wir das Gas mikroskopisch, so entsteht der Druck aus der Anzahl der Teilchen, die innerhalb einer Zeitspanne gegen die 'Gefäßoberfläche' prallen und dabei einen relativistischen Impuls übertragen, der wegen der Richtungsänderung des mikroskopischen Teilchens $2p$ ist. Statistisch sollen $1/6$ der Teilchen im Volumen $dx dA$ während der Zeit dt die Oberfläche des 'Gefäßes' erreichen.

Somit ergibt sich

$$p = \frac{\nu}{6} \frac{dx dA}{dt} 2p$$

$$p = \frac{\nu}{6} v 2p$$

$$p = \frac{\nu}{6} 2 \frac{P^2}{m_{rel}}$$

und

$$p^2 = \frac{w^2 + 2wmc^2}{c^2}$$

$$\frac{p^2}{m_{rel}} = \frac{w^2 + 2wmc^2}{m_{rel}c^2}$$

$$\frac{p^2}{m_{rel}} = \frac{w^2 + 2wmc^2}{w + mc^2}$$

$$p = \frac{1}{3} B \int_0^\infty dw \frac{(w(w + 2mc^2))^{1/2}}{e^{\alpha + \beta w} + 1} (w + 2mc^2) w . \quad (3)$$

Physikalische Annahmen, die wir zu Herleitung der Fermi-Jüttner Integrale machen mußten

- **Ideale nichtvirial wechselwirkende Quantensysteme (Statistik);**
Hier sollen die nichtvirialen Wechselwirkungen als so gering angenommen werden, daß sich ein thermostatisches Gleichgewicht einstellen kann. Viriale Wechselwirkungen sind nicht zugelassen. Das System soll in seiner Homogenität nicht gestört werden, so daß ein störungstheoretischer Ansatz nicht notwendig ist.
- **Ununterscheidbare Teilchen (Statistik);**
- **Verwendung nur einer Teilchensorte;**
Ansonsten wird gegen die Annahme der Ununterscheidbarkeit der Teilchen verstoßen.
- **Teilchenzahl N groß (Statistik);**
Es ergibt sich bei einer Betrachtung einer kleinen Teilchenzahl das Problem des exakten Austestens des Phasenraumes, und der Übergang zur Thermostatik soll eindeutig gemacht werden können.
- **Homogene Verteilung im Ortsraum ($\int d\pi = V \int d^3p$);**
- **Isotrope Verteilung im Raum ($\int d^3p = 4\pi \int dp p^2$);**
Dieses geht auch später bei der thermostatischen Betrachtung wieder als Annahme ein.

Weitere Anmerkungen:

- Es geht jedoch keine direkte mathematische Näherung in die Herleitung der Fermi-Jüttner Integrale ein.
- Keine Verwendung von $pV = NkT$.
- Da wir nur zwei thermostatische Variablen verwenden, muß sich auch hier ein Fermi-Jüttner Integral als Funktion zweier Variablen ausdrücken lassen. Insbesondere muß es im Prinzip möglich sein, p als Funktion von (ν, ϵ) auszudrücken. Dieses habe ich jedoch nicht explizit erreicht.
- Im allgemeinen werden die Fermi-Jüttner Integrale definiert durch:

$$J_\rho = \int dw w^\rho n(\alpha, \beta) . \quad (4)$$

Sie sind sozusagen integrale Momente der Verteilungsfunktion n .

Betrachtung des Übergangs relativistisch - nichtrelativistisch

Der bekannte Zusammenhang zwischen dem Druck p und der Energiedichte ϵ lautet im extrem nichtrelativistischen Grenzfall $p = \frac{2}{3}\epsilon$ und für den extrem relativistischen Grenzfall $p = \frac{1}{3}\epsilon$.

Dieses kann mit Hilfe der Fermi-Jüttner Integrale sehr leicht erkannt werden, wenn daß Integral für den Druck so umgeschrieben wird, daß man es mit dem Integral für die Energiedichte vergleichen kann.

$$\epsilon = B \int_0^\infty dw \frac{(w^2 + 2wmc^2)^{1/2} (w^2 + wmc^2)}{e^{\alpha + \beta w} + 1} \quad (5)$$

$$p = \frac{1}{3} B \int_0^\infty dw \frac{(w^2 + 2wmc^2)^{1/2} (w^2 + 2wmc^2)}{e^{\alpha + \beta w} + 1} \quad (6)$$

Durch einfaches Umformen ergibt sich für den Druck:

$$p = \frac{1}{3} B \int_0^\infty dw \left(\frac{(w^2 + 2wmc^2)^{1/2} (w^2 + wmc^2)}{e^{\alpha + \beta w} + 1} + \frac{(w^2 + 2wmc^2)^{1/2} (w^2 + wmc^2)}{e^{\alpha + \beta w} + 1} - \frac{(w^2 + 2wmc^2)^{1/2} w^2}{e^{\alpha + \beta w} + 1} \right) \quad (7)$$

Wie man somit leicht erkennen kann, wird im extrem nichtrelativistischen Grenzfall ($w \ll mc^2$) der letzte Term im Integral als hinreichend klein angenommen, $\Rightarrow p = \frac{2}{3}\epsilon$.

Für den extrem relativistischen Grenzfall ($w \gg mc^2$) heben sich dann die beiden letzten Terme im Integral auf, $\Rightarrow p = \frac{1}{3}\epsilon$.

- Eine genauere Betrachtung ergibt sich bei Verwendung von Termen höherer Ordnung.

$$\begin{aligned} \nu &= B \int_0^\infty dw \frac{(w^2 + 2wmc^2)^{1/2} (w + mc^2)}{e^{\alpha + \beta w} + 1} \\ &= B \int_0^\infty dw \frac{(w^4 + 4w^3 mc^2 + 5w^2 m^2 c^4 + 2w m^3 c^6)^{1/2}}{e^{\alpha + \beta w} + 1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon &= B \int_0^\infty dw \frac{(w^2 + 2wmc^2)^{1/2} (w^2 + wmc^2)}{e^{\alpha + \beta w} + 1} \\ &= B \int_0^\infty dw \frac{(w^6 + 4w^5 mc^2 + 5w^4 m^2 c^4 + 2w^3 m^3 c^6)^{1/2}}{e^{\alpha + \beta w} + 1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{3} B \int_0^\infty dw \frac{(w^2 + 2wmc^2)^{1/2} (w^2 + 2wmc^2)}{e^{\alpha + \beta w} + 1} \\ &= \frac{1}{3} B \int_0^\infty dw \frac{(w^6 + 6w^5 mc^2 + 12w^4 m^2 c^4 + 8w^3 m^3 c^6)^{1/2}}{e^{\alpha + \beta w} + 1} \end{aligned}$$

für den extrem nichtrelativistischen Fall ergibt die Näherung

$$\epsilon = B \int_0^\infty dw \frac{1}{e^{\alpha + \beta w} + 1} (2m^3 c^6)^{1/2} \left(1 + \underbrace{\frac{5w^4}{mc^2} + \frac{4w^5}{m^2 c^4} + \frac{w^6}{m^3 c^6}}_{\rightarrow 0} \right)^{1/2}$$

$$p = \frac{1}{3} B \int_0^\infty dw \frac{1}{e^{\alpha + \beta w} + 1} (8m^3 c^6)^{1/2} \left(1 + \underbrace{\frac{12w^4}{mc^2} + \frac{6w^5}{m^2 c^4} + \frac{w^6}{m^3 c^6}}_{\rightarrow 0} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow p = \frac{2}{3}\epsilon$$

für den extrem relativistischen Fall ergibt die Näherung

$$\begin{aligned}\epsilon &= B \int_0^\infty dw \frac{1}{e^{\alpha+\beta w+\iota}} w^3 \underbrace{\left(1 + \frac{4mc^2}{w} + \frac{5m^2c^4}{w^2} + \frac{2m^3c^6}{w^3}\right)^{1/2}}_{\rightarrow 0} . \\ p &= \frac{1}{3} B \int_0^\infty dw \frac{1}{e^{\alpha+\beta w+\iota}} w^3 \underbrace{\left(1 + \frac{6mc^2}{w} + \frac{12m^2c^4}{w^2} + \frac{8m^3c^6}{w^3}\right)^{1/2}}_{\rightarrow 0} . \\ \Rightarrow p &= \frac{1}{3} \epsilon .\end{aligned}$$

Eine weitere Näherungsmöglichkeit für Quantengase wäre die Betrachtung des Übergangs entartet – nichtentartet.

Folgerungen aus den Fermi-Jüttner-Integralen

Neben den thermostatischen Gleichungen, die grundsätzlich aus einer thermostatischen Zustandsfunktion erhalten werden können und auf die ich im weiteren noch eingehen werde, soll nun eine weitere wichtige Gleichung gewonnen werden, die sich in dieser speziellen Betrachtungsweise aus den Fermi-Jüttner-Integralen ergibt.

Es gilt:

$$\partial_\beta^\alpha (3p - \epsilon) = mc^2 \partial_\alpha^\beta (2\epsilon - 3p) , \quad (8)$$

denn, nach Einsetzen der Integrale ergibt sich für die linke Seite

$$\begin{aligned}\partial_\beta^\alpha [B \int dw \frac{(w(w+2mc^2))^{1/2}}{e^{\alpha+\beta w+\iota}} (w+2mc^2)w - B \int dw \frac{(w(w+2mc^2))^{1/2}}{e^{\alpha+\beta w+\iota}} (w+mc^2)w] \\ = B \int dw (w(w+2mc^2))^{1/2} mwc^2 \partial_\beta^\alpha \frac{1}{e^{\alpha+\beta w+\iota}}\end{aligned}$$

sowie auf der rechten Seite

$$\begin{aligned}\partial_\alpha^\beta [B \int dw \frac{(w(w+2mc^2))^{1/2}}{e^{\alpha+\beta w+\iota}} (2w+2mc^2)w - B \int dw \frac{(w(w+2mc^2))^{1/2}}{e^{\alpha+\beta w+\iota}} (w+2mc^2)w] mc^2 \\ = B \int dw (w(w+2mc^2))^{1/2} w^2 \partial_\alpha^\beta \frac{1}{e^{\alpha+\beta w+\iota}}\end{aligned}$$

bei Gleichheit muß somit gelten

$$mc^2 w \partial_\beta^\alpha \frac{1}{e^{\alpha+\beta w+\iota}} = mc^2 w^2 \partial_\alpha^\beta \frac{1}{e^{\alpha+\beta w+\iota}}$$

dieses ist aber erfüllt.

Thermostatische ¹ Potentiale und Zustandsfunktionen

Experimentell werden an einem System im Gleichgewicht die makroskopischen Größen X_i ; $i = 1, \dots, N$ gemessen. Der erste Hauptsatz der Thermostatik besagt, daß es ein Potential $A(X_i)$ gibt, daß sich mit dem vollständigen Satz von Variablen X_i beschreiben läßt und den Zustand des Systems eindeutig charakterisiert.

Weiterhin gibt es eine Menge von Transformationen Ψ , mit Hilfe derer zu einem anderen Potential $B(Y_i)$ übergegangen werden kann, $A(X_i) \xrightarrow{\Psi} B(Y_i)$.

Diese Menge $\{\Psi\}$ besteht aus:

Der Legendre-Transformationen
Multiplikationen mit einem Skalar
Nullpunktverschiebungen
Invertierungen,

also den affinen Transformationen, die Nachbarschaften (Umgebungen) beibehalten ohne daß Abstände definiert sind.

Es ist die gleiche Menge von Transformationen, die auch in der Hamilton-Jacobi Beschreibung der Mechanik benutzt wurde, um von einer Lagrangefunktion zu einer anderen überzugehen. Was dort die Lagrangefunktion war, heißt in unserer jetzigen Betrachtungsweise thermostatisches Potential.

Eine weitere Möglichkeit ist, zu einer Euler Gleichung überzugehen. Man findet für ein beliebiges Potential immer eine Transformation Ω , so daß sich das neue Potential C als Linearkombination seiner Variablen schreiben läßt. Vorher war zwar das totale Differential linear, nicht aber das Potential selber. $A(X_i) \xrightarrow{\Omega} C(Z_i) := \sum \xi_i Z_i$

Dadurch wird erreicht, daß sich eine Variable Z_N linear abhängig von den anderen Z_{N-1} Variablen schreiben läßt. Dieses wird erreicht durch die Bildung des totalen Differentials aus der Euler Gleichung und entsprechendem Koeffizientenvergleich mit dem totalen Differential des Potentials.

$$dB = \sum_{i=1}^N \kappa_i dY_i \text{ und } dB = \sum_{i=1}^N \kappa_i dY_i + Y_i d\kappa_i$$

Somit ergibt sich die Gibbs-Duhem Relation $0 = \sum_{i=1}^N Y_i d\kappa_i$.

Wir nennen ein Potential B , daß diese Eigenschaften erfüllt, homogenes Potential (Funktion) 1. Ordnung in den extensiven Größen Y_i . Die dazu konjugierten Größen κ_i heißen intensive Größen.

Nun soll gezeigt werden, daß es dann immer möglich ist von N Variablen auf $N - 1$ Variablen überzugehen. Dieses ist, einmal erkannt, die Möglichkeit durch eine extensive Variable zu dividieren.

¹Ich werde den von *ter Haar* geprägten Begriff der Thermostatik benutzen, in Anlehnung an die Statik in der klassischen Mechanik.

Ausgehend von der Euler Gleichung

$$C = \sum_{i=1}^N \xi_i Z_i$$

$$\frac{C}{Z_N} = \xi_N + \sum_{i=1}^{N-1} \xi_i \frac{Z_i}{Z_N}$$

$$\xi_N = \frac{C}{Z_N} - \sum_{i=1}^{N-1} \xi_i \frac{Z_i}{Z_N}$$

und aus der Gibbs-Duhem Relation ergibt sich

$$0 = \sum_{i=1}^N Z_i d\xi_i$$

$$Z_N d\xi_N = - \sum_{i=1}^{N-1} Z_i d\xi_i$$

$$d\xi_N = - \frac{1}{Z_N} (\sum_{i=1}^{N-1} Z_i d\xi_i)$$

$$d\xi_N = - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{Z_i}{Z_N} d\xi_i$$

eingesetzt ergibt sich somit

$$d\left(\frac{C}{Z_N} - \sum_{i=1}^{N-1} \xi_i \frac{Z_i}{Z_N}\right) = - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{Z_i}{Z_N} d\xi_i \quad .$$

Die Legendre Transformation N-1 mal als Rücktransformation angewendet ergibt

$$d\left(\frac{C}{Z_N}\right) = \sum_{i=1}^{N-1} \xi_i d\left(\frac{Z_i}{Z_N}\right) \quad . \quad (9)$$

Diese Sichtweise der Thermostatik ist sehr formal und hat den Vorteil nicht an ein Experiment gebunden zu sein. Somit ist sie allgemeingültiger und beschreibt Systeme mit makroskopischen Größen, nicht nur die klassische Wärmelehre.

Eine gute Art diesen Formalismus zu erlernen, stellt die klassische Wärmelehre jedoch dadurch dar (so wie beispielsweise der harmonische Oszillator in der klassischen Mechanik), daß sich in diesem Spezialfall, die uns bekannten Variablen (S, V, N) ergeben.

Wir erhalten somit in der homogenen Gastheorie unendlich ausgedehnter Systeme die thermostatischen Potentiale: $U = U(S, V, N)$ und nach Transformation auf ein anderes Potential $H = H(S, p, N)$; $F = F(T, V, N)$ und $G = G(T, p, N)$, sowie die Euler Gleichung $U = TS - pV + \mu N$ mit der sich ergebenden Gibbs-Duhem Relation $0 = SdT - Vdp + Nd\mu$.

Wie wir der Gleichung (9) entnehmen können, ist es möglich, von N Variablen auf $N-1$ Variablen überzugehen, indem wir durch eine extensive Größe dividieren.

Somit ergibt sich eine teilchenzahlunabhängige Darstellung

$$du = Tds - pdv \quad , \quad (10)$$

Eine volumenunabhängige Darstellung (Übergang zu Dichten)

$$d\epsilon = Td\zeta + \mu d\nu \quad , \quad (11)$$

Und eine entropieunabhängig Darstellung

$$d\left(\frac{U}{S}\right) = -pd\left(\frac{V}{S}\right) + \nu d\left(\frac{N}{S}\right) . \quad (12)$$

- Herleitung des thermostatischen Potentials und der Zustandsgleichung der Volumenaustauschvariablen γ und der Entropiedichte ζ , sowie der dazugehörigen Eulergleichung.

Mit Verwendung der Gleichgewichtsvariablen

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad \gamma = \frac{p}{kT}$$

können wir nun schreiben (mit $k = 1$):

Ausgangszustandsgleichung $dU = TdS - pdV + \nu dN$	Eulergleichung $U = TS - pV + \mu N$	Gibbs-Duhem Relation $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$
für die Entropie gilt: $dS = \beta dU + \gamma dV + \alpha dN$	$S = \beta U + \gamma V + \alpha N$	$Ud\beta + Vd\gamma + Nd\alpha = 0$
somit ergeben sich $d\zeta = \beta d\epsilon + \alpha d\nu$	$\zeta = \beta\epsilon + \alpha\nu + \gamma$	$d\gamma = -\nu d\alpha - \epsilon d\beta$

Der Vorteil dieser Schreibweise liegt darin, daß die Größen ν, ϵ, p sich am einfachsten durch die Fermi-Jüttner Integrale ausdrücken lassen, in denen α, β die Variablen sind.

Nun sollen für die homogene volumenunabhängige Zustandsgleichung

$$d\gamma = -\nu d\alpha - \epsilon d\beta \quad (13)$$

noch die Maxwell Relationen angegeben werden.

$$\begin{aligned} \partial_\alpha^\beta \gamma = -\nu \quad ; \quad \partial_\beta^\alpha \gamma = -\epsilon \quad \text{und wegen } \partial_{\alpha\beta} \gamma = \partial_{\beta\alpha} \gamma &\Rightarrow \partial_\beta^\alpha \nu = \partial_\alpha^\beta \epsilon \\ \partial_\beta^\alpha \gamma = -\epsilon \quad \Rightarrow \quad \partial_\beta^\alpha \frac{p}{kT} = -\epsilon \quad \text{und wegen } \partial_\beta^\alpha p(\alpha\beta) \beta = -\epsilon \quad \Rightarrow \quad p(\alpha\beta) + \beta \partial_\beta^\alpha (\beta) = -\epsilon \\ \partial_\alpha^\beta \gamma = -\nu \quad \Rightarrow \quad \partial_\alpha^\beta \frac{p}{kT} = -\nu \quad \text{und wegen } \beta \partial_\alpha^\beta p + \nu = 0 \end{aligned}$$

Referenzen:

- 1.) G. Stüssmann und E. R. Hilf; *Pure and Appl. Chem.* **22**, 243 (1970)
- 2.) W. D. Bauer, E. R. Hilf, K. Koebe und F. Schmitz; *Modern Developments in Thermodynamics*; editiert von B. Gal-or (Wiley, New York, 1974), pp. 371.
- 3.) E. R. Hilf; *Mitschrift der Vorlesung, gehalten WS 1987/88*