

3. Momentum

The first one of the vectorial equations of Table 2 is multiplied with $n_i^{(0)} m_i c_i^{(0)}$ and the summation over i is performed. Since $m_i c_{i\mu} = \frac{1}{\sqrt{3}} m_i c_i^{(0)} \Phi_{i\mu}^{(1)}$ is a collisional invariant, the theorem (4.20) gives

$$\sum_i n_i^{(0)} m_i c_i^{(0)} - \omega_{ij}^{(1k)} = 0 \text{ for } k = 1 \dots \infty. \quad (6.12)$$

Now, the symmetric traceless part of the linearized pressure tensor is given by

$$\overline{p_{\mu\nu}} = \frac{1}{2} k_B T_0 \sum_i n_i^{(0)} a_{i\mu\nu}^{(1)}, \quad (6.13a)$$

and the linearized isotropic part is

$$p = n_0 k_B T_{\text{trans}} + (n - n_0) k_B T_0. \quad (6.13b)$$

With (6.12), (6.13) the first vector equation of Table 2 yields the local balance of linear momentum

in the familiar form

$$\varrho_0 \frac{\partial}{\partial t} v_\mu + \frac{\partial p}{\partial x_\mu} + \frac{\partial \overline{p_{\mu\nu}}}{\partial x_\nu} = 0. \quad (6.14)$$

Because the collision term is local, an antisymmetric part of the pressure tensor does not occur (for a discussion of this problem see Ref.⁹).

The local conservation laws appear as the most simple applications of the special system of transport relaxation equations. Further applications, in particular the treatment of the Senftleben-Beenakker effect of thermal conductivity, viscosity and diffusion for a binary mixture (especially for a mixture of rotating molecules with a noble gas) will be given in a forthcoming paper.

The authors are indebted to Prof. Dr. L. WALDMANN and Dr. S. HESS for stimulating discussions.

Oberflächenspannung und Thermodynamik des perfekten Gases

EBERHARD HILF

Physikalisches Institut der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. 25 a, 1190—1202 [1970]; eingegangen am 9. Januar 1970)

A thermodynamic system of N Fermions or Bosons, bound by an external potential but with almost no additional contribution of the interaction energy between the particles to the binding of the system is called a bound perfect quantum gas. Its single particle energy level density $\varrho(\epsilon)$ depends on the properties of the external potential. This is chosen to be zero inside and infinite outside a given arbitrary simple connected closed shape. Within the leptodermous assumption $N^{1/3} \gg 1$ then $\varrho(\epsilon)$ can be written explicitly as a sum of three terms which are proportional to the volume, surface, curvature tension. Its thermodynamics is developed: 1) one thermodynamic variable can be eliminated, reducing the phase space dimensions; 2) the Gibbs — Duhem relation is disfigured only by surface — and curvature terms, stating that the system is still makroscopically homogenous except in the surface area, where e.g. the particle density falls down to zero smoothly; 3) the Landsberg-definition $p \cdot V = \frac{2}{3} U$ still holds, confirming that our microscopically defined system is macroscopically a perfect gas in the sense of Landsberg, despite the surface phenomena. In the appendix the advantages of an operatorlike shortwriting of the partial derivative notation are demonstrated.

Es wird die Thermodynamik eines räumlich begrenzten perfekten Gases aufgebaut.

In der klassischen Physik wurde ein Gas meist als „ideal“ bezeichnet, wenn es der thermischen Zustandsgleichung $p \cdot v = T$ (Druck p , spezifisches Volumen $v := V/N$. Der Boltzmann-Konstanten ist der Wert 1 zugeordnet. Die Temperatur T kann in erg gemessen werden¹⁾ genügt oder zum mindest die mittlere Energie pro Teilchen $u(T) := U/N$ nur von

der Temperatur abhängt. (In der Zuordnung $B = :A$ sei die unbekannte Größe A durch die als bekannt angenommene Größe B definiert, $B = :A \Leftrightarrow A := B$.) Diese makroskopischen Relationen gelten aber nur für Fermionen- oder Bosonengase hoher Temperatur und großer Verdünnung, falls die thermische Wellenlänge $h/(3mT)^{1/2}$ klein gegen die mittlere Reichweite der Zweiteilchenkräfte geworden ist. Die makroskopische Definitionsrelation $p \cdot v = \frac{2}{3} u$ von

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. HILF, Physikalisches Institut der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Röntgenring 8.

¹ Siehe z. B.: SÜSSMANN, G. u. E. HILF, Thermodynamik, in Vorbereitung.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

LANDSBERG² für nichtrelativistische (und $p \cdot v = \frac{1}{2} u$ für extrem relativistische) Gase schließt eine mögliche Entartung der Gase ein (perfekte Gase).

Die im Labor betrachteten Systeme sind räumlich begrenzt. Wir werden untersuchen, wann und in welchem Sinne sie makroskopisch perfekt genannt werden können und wie die durch die räumliche Begrenzung bedingten Oberflächen die Thermodynamik des Systems beeinflussen. Meist hat man eine recht ausgeprägte Anschauung, von welcher Art das mikroskopische Bild eines „perfekten Gases“ sein sollte. Es gilt dann diejenige makroskopische Relation zu suchen, die genau allen „mikroskopisch perfekten“ Gasen gemeinsam ist.

Wir verstehen mikroskopisch unter einem räumlich begrenzten perfekten Gas ein System von N gleichen Teilchen, deren Wechselwirkung untereinander praktisch keinen Beitrag zur Gesamtenergie des Systems liefert. In die Definition eingeschlossen sind Systeme, deren Teilchen sich z. Tl. speziell relativistisch schnell oder auch in einem äußeren Potential bewegen. Die Bewegungsgleichung des Gesamtsystems zerfällt dann meist in N unabhängige identische Partikelgleichungen, deren Einteilchenspektrum dann allein eine Funktion der Eigenschaften des äußeren Potentials ist.

In dieser Arbeit beschränken wir uns auf nicht-relativistische perfekte Gase in dem einfachsten Potential, das eine räumliche Begrenzung des Gases herbeiführt, nämlich

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{falls } x \in \mathfrak{W} \\ \infty & \text{falls } x \notin \mathfrak{W}. \end{cases}$$

\mathfrak{W} sei ein einfach-zusammenhängendes Gebiet des Raumes mit genügend glatter Oberfläche. Wir gehen also aus von der Eigenwertgleichung

$$(\partial^2/\partial x^2 + \xi_n) \varphi_n(x) = 0 \quad (1)$$

mit (vorgegebener) Randbedingung auf einer geschlossenen Fläche \mathfrak{W} für die Eigenfunktionen $\varphi_n(x)$. Sie dient in der theoretischen Physik unter dem Namen „freie Schwingungsgleichung“ zur Beschreibung der in der Natur so zahlreich auftretenden stationären Schwingungen; sie ist in mehreren Gebieten der Physik Teil des mathematischen Fundaments, auf dem nach Erweiterung durch spezifische Terme das Gebäude der jeweiligen Theorie er-

richtet wird: durch Hinzufügen eines Potentialtermes $(2m/\hbar^2) V(x)$ wird (1) zur zeitunabhängigen Einteilchen-Schrödinger-Gleichung der Quantenmechanik; die Energie dieses Teilchens ist dabei $e_n = (\hbar^2/2m) \xi_n$. In der Akustik, ebenso wie in der Theorie des Hohlleiters, des Strahlungshohlraumes und der Gezeiten, beschreiben die Eigenfunktionen $\varphi_n(x)$ die Ortsverteilung der Amplituden der stehenden Schall- bzw. elektrischen, magnetischen oder Gezeitenwellen; daher werden sie auch Wellenfunktionen genannt.

Lösungen des Randwertproblems (1), d.h. die explizite analytische Angabe aller Wellenfunktionen und Eigenwerte, sind jedoch nur für wenige spezielle Randbedingungen gefunden worden. So für die Fälle, daß auf der Fläche \mathfrak{W} entweder $\varphi_n(x)$ selbst oder aber ihre Ableitung in Normalenrichtung gleich einer vorgegebenen Zahl ist und \mathfrak{W} gerade als Oberfläche eines Quaders, einer Kugel oder eines Zylinders beschrieben werden kann. Wird die Randbedingung dagegen auf einer beliebig gestalteten Fläche ohne solche besonderen Symmetrieeigenschaften vorgegeben, so können Eigenwerte und Eigenfunktionen nur einzeln und numerisch errechnet werden.

Für den Aufbau der Thermodynamik eines in dem von einer Fläche \mathfrak{W} umschlossenen Hohlraums \mathfrak{W} befindlichen perfekten Gases — und damit auch für die speziellen Anwendungen „Fermigas-Modell“ der Kernphysik, Theorie der Metallelektronen und Theorie der Hohlraumstrahlung — werden (mit Ausnahme der Einstein-Kondensation) jedoch nicht die genauen numerischen Werte der Eigenwerte ξ_n und -funktionen $\varphi_n(x)$ benötigt, sondern es muß lediglich der mittlere Verlauf der Zustandsdichte $\varrho(\xi)$ im Phasenraum, — das ist die Zahl der Zustände, deren Eigenwerte im Intervall $(\xi, \xi + d\xi]$ liegen — für große ξ möglichst genau bekannt sein, denn der Aufbau der Thermodynamik aus der Statistik ist erst möglich, nachdem die Zustandssumme, die gewichtet über die Zustände des Systems summiert, approximativ durch ein Integral ersetzt worden ist.

Nun scheint der mittlere Verlauf $\bar{\varrho}(\xi)$ der Zustandsdichte $\varrho(\xi)$ für große ξ bemerkenswert unabhängig von der genauen Gestalt des Hohlraums \mathfrak{W} zu sein. Zunächst hatte Pockels schon 1891 speziell für einen quaderförmigen Hohlraum $\mathfrak{W} = \mathfrak{W}_0$ den Zustandsraum untersucht. Die Zustandspunkte ξ_n bilden das reziproke Gitter. Die Zahl der ξ_n unterhalb einer vorgegebenen Schranke ξ schätzt er

² P. T. LANDSBERG, Thermodynamics, Interscience Publ. New York-London 1961, S. 216, Aufgabe 27.7.

durch das Volumen $\Phi(\xi)$ der Phasenraumkugel vom Radius $\sqrt{\xi}$ ab und fand so als Abschätzung für die Zustandsdichte $\varrho_{\square}(\xi)$ für Teilchen ohne Spin den Ausdruck

$$\bar{\varrho}(\xi) = \Phi'(\xi) = (4\pi^2)^{-1} V \cdot \xi^{1/2} + R(\xi) \quad (2)$$

für \mathfrak{V} = Quader.

Dabei sei V das Volumen des Hohlraums und $R_{\square}(\xi)$ ein Restterm, der jedenfalls für asymptotisch große ξ relativ zum ersten Term verschwindet. Nachdem DEBYE 1908 für einen kugelförmigen Hohlraum das gleiche Ergebnis erhielt, wurde von KLEIN die Hypothese aufgestellt und von WEYL³ bewiesen, daß (2) für beliebige Gestalt des Hohlraums gültig ist.

Der einfache Ansatz für die mittlere Zustandsdichte im Phasenraum (2) wurde zuerst von FOWLER⁴ (1927) für den Aufbau einer quantenstatistisch begründeten Thermodynamik perfekter Gase ausgenutzt. Eine moderne Darstellung der Fowlerschen Theorie ist z. B. von SCHRÖDINGER⁵ gegeben worden. Jeder Eigenwert $e_n := (\hbar^2/2m) \xi_n$ der freien Schrödinger-Gl. (1) wird dabei als im Mittel von $\bar{v}(e)$ Teilchen besetzt betrachtet. Die mittlere Besetzungszahl dichte $\bar{v}(e)$ hängt von der Wahl der Statistik ab, der die Teilchen des betrachteten Gases genügen sollen — d. h. ob es sich um ein Bose-, Fermi- oder ihren klassischen Grenzfall, ein „Boltzmann“-Gas handelt —, sowie von äußeren Parametern des Systems (z. B. der Temperatur T). Die Energie des Systems wird dann im Mittel

$$\bar{E} = \sum_{n=0}^{\infty} e_n \bar{\varrho}_n(e_n) \bar{v}(e_n). \quad (3)$$

Fowler nimmt das perfekte Gas als in ganz \mathfrak{V} homogen an. Die Teilchendichte $n(\mathbf{x})$ sei also überall in \mathfrak{V} konstant und gleich n_0 . Dies wäre zwar mit einer

³ H. WEYL., Dissertation Göttingen 1907. Math. Ann. **66**, 273 [1908]. — Gött. Nachr. (= Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Gött., math. phys. Klasse) **1909**, 37. — Math. Ann. **68**, 220 [1910] (Habilitation). — Gött. Nachr. **1910**, 443. — Math. Ann. **71**, 441 [1912]. — J. rein. angew. Math. **1912**, 1. (Über die Abhängigkeit der Eigenschwingungen einer Membran von deren Begrenzung). — J. rein. angew. Math. **1913**, 177. — Rend. Circ. math. pal. **1915**, 39.

⁴ R. H. FOWLER, Statistische Mechanik, 1927, neu herausgeg. v. O. HALPERN, 1931, orig.: Cambridge Univ. Press.

⁵ E. SCHRÖDINGER, Statistische Thermodynamik, Joh. Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig 1952.

⁶ Dieser Effekt der kinetischen Gesamtenergie kann jedoch durch gegenläufige Effekte einer hinzutretenden potentiellen Gesamtenergie überkompensiert werden; s. a. S. KNAAK, G. SÜSSMANN, E. HILF u. H. BÜTTNER, Phys. Lett. **23** 12 [1966].

komplizierten Randbedingung an die Wellenfunktionen erfüllbar; jedoch allein die Randbedingung $\psi(\mathbf{x}) = 0$ für $\mathbf{x} \in \mathfrak{W}$ — die physikalisch eine ideal reflektierende harte Wand beschreibt — gewährleistet, daß das Gas nicht entweicht (Teilchenstrom durch \mathfrak{W} gleich Null). Unter dieser Randbedingung fällt jede Eigenfunktion $\psi_e(\mathbf{x})$ der freien Schrödinger-Gl. (1) stetig und mit unterschiedlicher Steigung zur Potentialwand hin zu Null ab (und zwar mit $e^{1/2}$, sofern die Krümmung der Potentialfläche klein gegen $(e \cdot 2m/\hbar^2)^{1/2}/(2\pi)$ ist). In einer gewissen Oberflächenschicht ist also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen systematisch um so größer, je energiereicher sie sind, ehe sie Null wird. Daher ist das im Innern homogene Gas in der Oberflächenschicht inhomogen; denn einerseits fällt die Teilchendichte $n(\mathbf{x})$ stetig zu Null ab, andererseits ist dort das Gas (bezogen auf die Teilchendichte) relativ gesehen energiereicher⁶. Verglichen mit dem Fowlerschen Ansatz sollte also die Zustandsdichte $\varrho(e)$ im Mittel kleiner sein und zwar um so mehr, je größer die „benetzte Oberfläche“ W von \mathfrak{V} ist. Es kann vermutet werden, daß sich $\varrho(e)$ von der Fowlerschen Energiedichte um einen zu W proportionalen Summanden unterscheidet. Tatsächlich ist von SWIATECKI⁷ sowie HILL u. WHEELER⁸ für asymptotisch große e (ohne Berücksichtigung der Spin- und Isospin-Entartung) der Ausdruck

$$\frac{\hbar^2}{2m} \bar{\varrho}(e) = (4\pi^2)^{-1} \cdot V \cdot \left(\frac{2me}{\hbar^2} \right)^{1/2} - (16\pi)^{-1} \cdot W + (16\pi^2)^{-1} \cdot L \cdot \left(\frac{2me}{\hbar^2} \right)^{-1/2} \quad (4)$$

vermutet⁹ und von HILF¹⁰ und SÜSSMANN¹¹ numerisch begründet worden¹², L ist die mittlere totale Krümmung von \mathfrak{W} , siehe auch (7).

⁷ W. J. SWIATECKI, Proc. Phys. Soc. London **A64**, 226 [1951]; A **68**, 285 [1955]. — Phys. Rev. **98**, 203 [1955].

⁸ P. J. HILL u. J. A. WHEELER, Phys. Rev. **89**, 1125 [1953].

⁹ Dort werden nur die Integrale $N = \int_0^\infty de' \varrho(e') \Theta(e - e')$ und $E = \int_0^\infty de' \cdot e' \cdot \varrho(e') \cdot \Theta(e - e')$ behandelt. Sie entsprechen Teilchenzahl und Energie eines Fermionensystems mit der Fermi-Energie e und der Temperatur $\dot{T} = 0$. Es ist daher einfach $\varrho(e) = dN/de$.

¹⁰ E. HILF, Diplomarbeit, Frankfurt (Main) 1963.

¹¹ E. HILF u. G. SÜSSMANN, Phys. Lett. **21** (No. 6), 654 [1966].

¹² Die Struktur dieses Ansatzes und der mit ihm gewonnenen Thermodynamik bleibt bis auf andere Konstanten auch bei anderer Wahl der Randbedingungen erhalten; so z. B. für ein geschwindigkeitsabhängiges weiches Woods-Saxon-Potential⁶ für Anwendung in der Kernphysik.

Mit dieser quantenmechanisch genaueren Zustandsdichteformel (4) werden wir, ausgehend von der kanonischen Zustandssumme, die Thermodynamik räumlich begrenzter idealer Bose- und Fermi-Gase sowie ihres Boltzmann-Grenzfalles neu aufbauen. Dabei ist 1. eine genügend große Teilchenzahl N des Systems Voraussetzung: genauer, es muß

$$(6\pi^2 N)^{1/3} \gg 1 \quad (5)$$

gelten. Für Systeme konstanter Innendichte entspricht dies einer Dünnhäutigkeits- oder Leptodermitätsannahme¹³. 2. Auf die genaue Lage einzelner Niveaus soll es nicht ankommen, insbesondere sei die Bose-Einstein-Kondensation ausgeschlossen.

Wesentliche Ergebnisse sind: die perfekten Gase zeigen eine Oberflächenspannung σ ; der numerische Verlauf thermodynamischer Größen (wie z.B. spezifische Wärme, innere Energie, usw.) weicht von dem für das klassische ideale Gas bekannten Verlauf ab.

Diese rein quantenmechanisch bedingten Effekte sind proportional zu

$$(\hbar^2 e / 2m)^{1/2} \cdot W \cdot V^{-1} \quad (6)$$

und meist außerordentlich klein, außer für Teilchen sehr geringer Masse m , sowie für sehr geringe Volumina V und große Oberfläche W .

Die Theorie kann angewendet werden:

1. Zur Vorhersage der Abhängigkeit der Oberflächenspannung schwerer, angeregter Atomkerne von der inneren Anregungsenergie im Rahmen des Fermi-Gasmodells der Atomkerne. Beispiele sind die hochenergetische Kernspaltung oder -Fusion.
2. Zur Bestimmung der oberflächenproportionalen Eigenschaften des Elektronengases in sehr dünnen Metallschichten (Abhängigkeit der Fermi-Kante von Elektronendichte, Temperatur und Oberflächen- zu Volumenverhältnis der Probe).
3. Für die Berechnung der Strahlungsverteilung in sehr kleinen Hohlräumen tiefer Temperatur und für
4. Phononensysteme in Kristallen geringer Ausdehnung ist eine leichte Umformulierung der Theorie erforderlich.

¹³ W. J. SWIATECKI, Conference on Nuclear Reactions with heavy Ions, Heidelberg 1969.

Zugleich gibt die Zustandsdichteformel (4) eine asymptotische Näherung

5. in zwei Dimensionen für die Anzahldichte der „modes“ bei Lasern und
6. in drei Dimensionen für die Anzahl der nicht-harmonischen Obertöne pro Frequenzintervall (vor allem) komplizierter Klangräume.

Nach einer genauen Analysis der Planck-Fermi-Integrale^{14, 15} ist die explizite Berechnung wichtiger thermodynamischer Größen wie Oberflächenspannung und spezifische Wärme von räumlich begrenzten perfekten Gasen durchgeführt worden¹⁵.

A. Die Zustandsgrößen

a) Einführung und Methodik

Wir betrachten ein perfektes Gas, das in einem Hohlraum eingeschlossen sei.

Die Wahl der *Gestalt* des Hohlraumes \mathfrak{V} ist freigestellt, sofern nur asymptotisch die Zustandsdichteformel (4) gilt. Die Wand des Hohlraumes sei für die Teilchen des Systems ideal reflektierend und hart. Eine genaue hinreichende und notwendige Forderung an die Gestalt von \mathfrak{V} für die Gültigkeit von (4) ist nicht bekannt. Die in der Physik auftretenden Gestalttypen sind jedoch schon in der hinreichenden Forderung enthalten: „Die geschlossene Oberfläche \mathfrak{V} von \mathfrak{V} bestehe aus höchstens endlich vielen stetigen Flächenstücken beschränkter Krümmung λ , $0 \leq \lambda < \infty$, welche mit höchstens endlich großen Flächenwinkeln aneinanderstoßen“; Kugel, Zylinder, Torus und Würfel sind einfache Beispiele für \mathfrak{V} , die diese Bedingung erfüllen.

In die Thermodynamik des perfekten Gases geht die Gestalt von \mathfrak{V} über die Größen Volumen V , Oberflächeninhalt W und mittlere totale Krümmung L ein, welche als Integrale über die Oberfläche \mathfrak{V} von \mathfrak{V} definiert werden können:

$$\begin{aligned} V &:= \frac{1}{3} \int_{\mathfrak{V}} \mathbf{x} dW, \quad W := \int_{\mathfrak{V}} |dW|, \\ L &:= \int_{\mathfrak{V}} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) |dW|. \end{aligned} \quad (7)$$

R_1 und R_2 sind die Hauptkrümmungsradien des Flächenstückes dW .

Die Schrödinger-Gleichung des betrachteten N -Teilchensystems in \mathfrak{V} zerfällt in N Einteilchenglei-

¹⁴ W. BAUER, E. HILF u. G. SÜSSMANN, Die Perfekten Gase, Monographie, in Vorbereitung.

¹⁵ E. HILF, Dissertation, Frankfurt (Main) 1967.

chungen (1), da wegen der Randbedingung einer das System einschließenden ideal reflektierenden Wand \mathfrak{W} der verkoppelnde Wechselwirkungsterm gestrichen werden kann. Bemerkenswerterweise ist nun die freie Schrödinger-Gl. (1) und damit auch ihr Eigenwertspektrum nach Übergang zu der dimensionslosen Variablen $\alpha := \mathbf{x}/V^{1/3}$, nämlich

$$(\partial^2/\partial\alpha^2 + e_n)\varphi_n(\alpha) = 0 \quad \text{mit} \quad e_n := \frac{2m}{\hbar^2} V^{2/3} \cdot e_n \quad (8)$$

invariant gegenüber Ähnlichkeitstransformationen $\mathbf{x}' = \Pi \mathbf{x} =: \alpha \mathbf{x}$ mit $d\mathbf{x}' = \Pi d\mathbf{x} = \alpha d\mathbf{x}$ und wegen $V' = \Pi V = \alpha^3 V$ schließlich

$$\alpha' = \Pi \alpha = \Pi(\mathbf{x}/V^{1/3}) = \alpha. \quad (9)$$

Das e_n -Spektrum $\{e_n \leq e_{n+1} \leq \dots\}$, der Eigenwert jedes Zustandes sei dabei einzeln gezählt, ist nun zwar unabhängig vom Volumen V des Hohlraumes, nicht jedoch von der Gestalt. Als unabhängige Variable zur Beschreibung von \mathfrak{W} benutzen wir daher neben V meist nicht W und L , sondern die dimensionslosen Gestaltparameter

$$w := W/V^{2/3}, \quad l := L/V^{1/3}. \quad (10)$$

Einige Beispiele für Werte von w und l für verschiedene Gestalt gibt Tab. 1.

Eine Ähnlichkeitstransformation Π entspricht nun gerade einer Änderung von \mathfrak{W} bei festgehaltenem w und l , denn $\Pi \mathfrak{W} = \mathfrak{W}', V' = \alpha^3 V \neq V$ falls $\alpha \neq 1$, aber $(w', l') = \Pi(w, l) = (w, l)$. Es ist nun zweckmäßig, für alle thermodynamischen Größen in analoger Weise dimensionslose Größen zu definieren. Es wird sich zeigen, daß diese neuen Größen für ideale Gase ebenfalls Ähnlichkeitsinvarianten sind. Diese Eigenschaft eines perfekten Gases können wir ausnutzen, um den Zustandsraum um eine Variable zu reduzieren. Umgekehrt kann im Zweifelsfalle diese Eigenschaft des Zustandsraumes geradezu zur mikroskopischen Definition des Begriffes „nichtrelativistisches perfektes Gas“ verwendet werden.

Wir schreiben die neuen dimensionslosen Größen stets mit halbfetter Schrift und definieren sie mit

Hilfe der bekannten Größen Temperatur T , innere Energie U , freie Energie F , freie Enthalpie G , Enthalpie H , Druck p , Entropie S , Teilchenzahl N sowie μ , dem chemischen Potential (welches in der Literatur meist mit g oder $T \log \zeta$ bezeichnet wird) wie folgt:

$$\begin{aligned} \frac{2m}{\hbar^2} V^{2/3} &= : \frac{e}{e} = : \frac{T}{T} = : \frac{U}{U} = : \frac{F}{F} = : \frac{G}{G} = : \frac{H}{H} \\ &= : \frac{p}{p} = : \frac{\mu}{\mu} = : \frac{ST}{ST} = : \frac{\Psi T}{\Psi T} = : \frac{\mu N}{\mu N} \end{aligned} \quad (11)$$

also $S = S$, $N = N$ und $\Psi = \Psi$, mit $\Psi := -F/T = \log Z$, wobei Z die kanonische Zustandssumme ist. Sei irgendeine der ursprünglichen energiedimensionalen Größen durch B , die zugehörige dimensionslose Größe durch \mathbf{B} charakterisiert, so gilt:

$$d \log \mathbf{B} = d \log B + \frac{2}{3} d \log V. \quad (12)$$

Das ideale Gas ist damit gegeben durch Angabe der Gestaltparameter V , w und l des einhüllenden Hohlraumes \mathfrak{W} , des e_n -Spektrums (der Eigenwerte der Eigenzustände) und der mittleren Besetzungszahl ν dieser Eigenzustände,

$$\bar{\nu}_t(\zeta, x) = (1/\zeta \exp(x^2) - t)^{-1} \quad (13)$$

mit

$$\zeta := \exp(\mu/T), \quad x := \sqrt{e/T} = \sqrt{e/V}. \quad (14)$$

Es ist $t = +1, -1, 0$ zu wählen, je nachdem ob die Teilchen der Bose-Einstein-Statistik, der Fermi-Dirac-Statistik oder dem klassischen Grenzfall beider, der Maxwell-Boltzmann-Statistik genügen. Die Definitionsbereiche von ζ und $\bar{\nu}$ sind

$$0 \leq \zeta \leq \begin{cases} 1 & \text{und } 0 \leq \bar{\nu} \leq \begin{cases} \infty & \text{für } t = +1 \\ 1 & \text{für } t = -1 \\ \infty & \text{für } t = 0 \end{cases} \end{cases} \quad (15)$$

Bei Kenntnis der Funktionen $\bar{\nu}(\zeta, e)$ und $\bar{\rho}(e)$ [hier z. B. (13), (4)] lassen sich leicht die Gesamtenergie und Gesamtteilchenzahl des Systems bestimmen. Sei mit $M(e)$ die Zahl aller Eigenzustände bezeichnet, deren Eigenwerte e_n kleiner als e sind, dann

	Kugel	Zylinder	Würfel
w	$(36\pi)^{1/3} = 4,84 \dots$	$2 \cdot (\pi/g)^{1/3} \cdot (1+g) \geq 5,52 \dots, (g = \frac{1}{2})$	6
l	$4 \cdot (6\pi^2)^{1/3} = 7,80 \dots$	$2 \cdot (\pi/g)^{2/3} \cdot (1+\pi g/2) \geq 10,9 \dots, (g = 4/\pi)$	$6\pi = 18,9 \dots$

Tab. 1. Die Parameter $w := W/V^{2/3}$, $l := L/V^{1/3}$ für drei Hohlräume verschiedener Gestalt; V := Volumen, W := Oberfläche, L := totale Krümmung. Für den Zylinder gilt: $g = R/H$ das Verhältnis von Radius R zu Höhe H an.

lassen sich N und U als Stieltjes-Integrale schreiben¹⁶

$$N = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{v}(e_n) \Rightarrow \int_{e=0}^{\infty} \bar{v}(e) \cdot dM(e) = \int_{e=0}^{\infty} dN(e). \quad (16)$$

und

$$U = \sum_{n=0}^{\infty} e_n \cdot \bar{v}(e_n) \Rightarrow \int_{e=0}^{\infty} e \cdot \bar{v}(e) \cdot dM(e) = \int_{e=0}^{\infty} e dN(e). \quad (17)$$

Nun ist $M(e)$ zwar monoton, doch mitnichten stetig. Daher ist eine Ersetzung $dM(e) = \varrho(e) de$ mit $\varrho(e) = dM/de$ ohne Sinn; $\varrho(e)$ ist eine hochgradig singuläre nichtmonotone Funktion: die Funktional-determinante ist nicht erklärt. Wir ersetzen aber $M(e)$ durch seinen mittleren Wert $\bar{M}(e)$ mit $d\bar{M}/de = \bar{\varrho}(e)$ mit der Funktion $\bar{\varrho}(e)$ aus (4), die stetig differenzierbar und monoton ist. Für diese Mittelwerte folgen daher aus (16) und (17) die bekannten Integrale

$$\bar{\varrho} = \frac{d\bar{M}}{de} = \frac{d\bar{M}}{dx} \frac{dx}{de} = \frac{1}{2xT} \left(\frac{x^2 \mathbf{T}^{3/2}}{2\pi^2} - \frac{wx\mathbf{T}}{8\pi} + \frac{l\mathbf{T}^{1/2}}{8\pi^2} \right). \quad (20)$$

Damit können wir wegen (14, 18, 19) Teilchenzahl und Energie als Funktionen von ζ und \mathbf{T} berechnen:

$$\begin{cases} N(\zeta, \mathbf{T}) = \int dx \cdot \bar{v}(\zeta, x) d\bar{M}/dx = \left\{ \frac{\mathbf{T}^{3/2} J_2(\zeta)}{2\pi^2} - \frac{w\mathbf{T}J_1(\zeta)}{8\pi} + \frac{l\mathbf{T}^{1/2} J_0(\zeta)}{8\pi^2} \right\} \\ \mathbf{U}(\zeta, \mathbf{T}) = \int dx \cdot \bar{v}(\zeta, x) \cdot x^2 \cdot d\bar{M}/dx = \mathbf{T} \cdot \left\{ \frac{\mathbf{T}^{3/2} J_4(\zeta)}{2\pi^2} - \frac{w\mathbf{T}J_3(\zeta)}{8\pi} + \frac{l\mathbf{T}^{1/2} J_2(\zeta)}{8\pi^2} \right\}. \end{cases} \quad (21)$$

Als isochor-isothermische Oberflächenspannung bei festgehaltener totaler Krümmung definieren wir nun

$$\sigma_{VT} := \partial_w^{TNVL} U = \frac{\hbar^2}{2m} V^{-4/3} \partial_w^{NTL} \mathbf{U} \quad (22)$$

mit der Kurzschreibweise

$$\partial_x^{yz} a := \left(\frac{\partial a(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y,z} \quad (23)$$

für die partiellen Ableitungen, deren Vorteile und Rechenregeln im Anhang aufgeführt sind. Nach den Kettenregeln (A.7) und (A.5) wird aus (22)

$$\sigma_{VT} = \frac{\hbar^2}{2m} V^{-4/3} \cdot (\partial_w^{T\zeta l} \mathbf{U} - \partial_{\zeta}^{Twl} \mathbf{U} \cdot \partial_w^{T\zeta l} N / \partial_{\zeta}^{Twl} N). \quad (24)$$

Zusammen mit (21) ist damit σ_{VT} als Funktion von ζ und \mathbf{T} mit Hilfe der Planck-Fermi-Integrale (19) dargestellt,

$$\sigma_{VT} = \frac{\hbar^2}{2m} V^{-4/3} \cdot \frac{\mathbf{T}^2}{8\pi} \cdot \left\{ -J_3(\zeta) + J_1(\zeta) \cdot \frac{J'_4(\zeta) - \frac{\pi}{4} w \mathbf{T}^{-1/2} J'_3(\zeta) + \frac{1}{4} l \mathbf{T}^{-1} J'_2(\zeta)}{J'_2(\zeta) - \frac{\pi}{4} w \mathbf{T}^{-1/2} J_1(\zeta) + \frac{1}{4} l \mathbf{T}^{-1} J'_0(\zeta)} \right\}. \quad (25)$$

Neben σ_{VT} sind manchmal auch die isobar-isothermische Oberflächenspannung bzw. die isochor-adiabatische Oberflächenspannung nützlich,

$$\sigma_{PT} := \partial_w^{TNP} U, \quad \sigma_{VS} := \partial_w^{SNVL} U, \quad (26)$$

die in (60) angegeben werden.

$$N = \int_{e=0}^{\infty} de \cdot \bar{v}(e) \cdot \bar{\varrho}(e), \quad U = \int_{e=0}^{\infty} de \cdot \bar{v}(e) \cdot \bar{\varrho}(e) \cdot e. \quad (18)$$

Wegen (4) sind dies Summen von Integralen vom Typ

$$J_n(\zeta, t) = \int_0^{\infty} dx \cdot x^n \cdot \bar{v}_t(\zeta, x). \quad (19)$$

Diese sog. Planck-Fermi-Integrale sind i. a. nicht geschlossen lösbar und im Falle der Fermi-Gasentartung sogar nur in asymptotische Reihen entwickelbar. Wir setzen hier die (etwa in ^{14, 15} gegebene) Analysis dieser Integrale voraus, die die explizite Berechnung jeder thermodynamischen Funktion in Form einer Reihenentwicklung ermöglicht und beschränken uns auf die Darstellung der Ergebnisse als Funktionen der $J_n(\zeta)$.

Zunächst schreiben wir die Zustandsdichte $\bar{\varrho}(e)$ aus (4) mit (11) und (14) in die transformierten Größen um:

¹⁶ In dem Spezialfall ($T = 0$, Fermi-Gas), der in ⁶⁻¹¹ behandelt worden ist, ist $\bar{v} = \Theta(e_f - e)$, folglich $d\bar{M} = dN$, falls $e \leq e_f$ (mit e_f als Fermi-Energie). Dann lässt sich (16) durch partielle Integration direkt auswerten:

$$U = \int_0^{e_f} dN(e) \cdot e = e_f N - \int_0^{\infty} de N(e).$$

b) *Zustandssumme und Oberflächeneffekte*

Für den Aufbau der Thermodynamik des in einem Hohlraum \mathfrak{V} eingeschlossenen quantenmechanisch perfekten Gases denken wir uns N , T , V und die Gestalt von \mathfrak{V} (durch w und l) vorgegeben, gehen also von der kanonischen Zustandssumme

$$Z := \zeta^{-N} \prod_{x_j} (1 - \iota \zeta \exp(-x_j^2))^{-\iota} \quad (27)$$

aus. Ihr Logarithmus

$$\begin{aligned} \Psi &:= \log Z \\ &= -N \log \zeta - \iota \sum_{x_j} \log \{1 - \iota \zeta \exp(-x_j^2)\}^{-\iota}, \end{aligned} \quad (28)$$

die „thermodynamische Funktion“, liefert nach Substitution der Variablen $\zeta(N, V, T)$ durch (21) die freie Energie $F(T, N, V, w, l) = -T\Psi$ in ihren natürlichen Variablen, aus der im Prinzip alle übrigen thermodynamischen Größen gewonnen werden können.

Eine korrekte Ableitung des Ausdrucks (28) für den Logarithmus der Zustandssumme ist z.B. von SCHRÖDINGER¹⁷ gegeben worden.

Er zeigt, daß man zum Ausdruck (28) nur gelangen kann, wenn zwei Terme vernachlässigt werden, von denen bei festgehaltenem ζ der eine proportional zu $\log N$, der andere konstant (in bezug auf N) ist; die Hauptterme von (28) sind proportional zu N (denn Ψ ist bei homogenen Systemen eine extensive Größe). Schrödinger schreibt, daß diese Zusatzterme berücksichtigt werden müssen für ein Studium von „gas bodies so small that their thermodynamical behaviour depends on their size and shape. The peculiar features would be termed ‘surface phenomena’ by the experimentalists“. Diese Meinung werden wir korrigieren. Als Ausdruck für die Zustandsdichte dagegen kennt Schrödinger nur den ersten Summanden von (20).

Wir präzisieren nun unsere Voraussetzung der Leptodermität (5) und der Stetigkeit von $\bar{\varrho}(e)$ zur „quasiklassischen Näherung“. Physikalisch besagt sie, daß wir von dem Einfluß mikroskopischer Feinstruktur und von Phasentrennungen absehen, das System also als „mikroskopisch homogen“ ansehen und nur den Einfluß der durch die räumliche Begrenzung \mathfrak{V} quantenmechanisch bedingten

Der Ausdruck (20) für $\bar{\varrho}(e)$ enthält gestaltabhängige Terme, die sich wegen der Summation in (28) über alle Zustände x_j auf $\log Z$ auswirken; in quasiklassischer Näherung ersetzen wir 1. die Summation durch Integration und 2. $\varrho(e)$ durch $\bar{\varrho}(e)$ nach (20):

$$\begin{aligned} \sum_{x_j} \log(1 - \iota \zeta \exp(-x_j^2)) &\Rightarrow \int_0^\infty d\bar{M}(x) \log(1 - \iota \zeta \exp(-x^2)) = \int_0^\infty dx \bar{\varrho}(x) \cdot 2 \mathbf{T} x \log(1 - \iota \zeta \exp(-x^2)) \\ &= \frac{\mathbf{T}^{3/2}}{2\pi^2} K_2(\zeta) - \frac{w\mathbf{T}}{8\pi} K_1(\zeta) + \frac{l\mathbf{T}^{1/2}}{8\pi^2} K_0(\zeta), \end{aligned} \quad (30)$$

¹⁷ E. SCHRÖDINGER, Statistical Thermodynamics, Cambr. Univ. Press (1964) Kap. VII und S. 46 u.

„makroskopischen Inhomogenitäten“ betrachten. Dies führt wegen (4) über die Zustandsraumsummation (28) zu gestaltabhängigen Zusatztermen, die bzgl. der Teilchenzahl proportional zu $N^{2/3}$ bzw. $N^{1/3}$ sind. (Zum Beweis ist der Ausdruck (21) für $N(\zeta, T)$ in dritter Näherung nach \mathbf{T} aufzulösen und in (32) einzusetzen.) Wir setzen also genauer

$$(6\pi^2 N)^{1/3} \gg \log \sqrt{3\pi N} \quad (29)$$

voraus. Damit können wir die Schrödingerschen Zusatsterme vernachlässigen, die zwar das Studium des statistischen Verhaltens von Systemen sehr kleiner Teilchenzahlen ermöglichen, aus denen sich aber keine von der Art der Mittelwertbildung über das statistische Verhalten unabhängige Thermodynamik aufbauen läßt, denn es sind ja genau solche Zusatzterme, um die sich die aus verschiedenen Gesamtheiten gewonnenen makroskopischen Größen unterscheiden; so gilt z.B. für die Entropie:

$$(S_{\text{kanonisch}} - S_{\text{mikrokanonisch}}) \approx \log \sqrt{3\pi N}.$$

Eine Verfeinerung des Näherungstusdruckes für $\log Z$ bis etwa zu Termen $\sim \log N$ ist für räumlich begrenzte Systeme noch aus einem zweiten Grunde nicht sinnvoll. Der Näherungsausdruck $\bar{\varrho}(e)$ [s. Gl. (4)] für den mittleren Verlauf der Zustandsdichte $\varrho(e)$ enthält die von der Gestalt von \mathfrak{V} nur über die Oberflächenintegrale V , W und L abhängigen Terme, soweit sie asymptotisch $\geq e^{-1/2}$ sind. Der mittlere Verlauf der Differenz $R := \varrho(e) - \bar{\varrho}(e)$, der sog. Restterm, hängt dagegen in komplizierter Weise von der genauen Gestalt von \mathfrak{V} und von e ab. Für beliebige Gestalt von \mathfrak{V} gibt es für R bisher nur die Abschätzung $\bar{R} \leq O(e^{-9/28})$; in ¹⁰ ist die Vermutung $\bar{R} = o(1)$ numerisch begründet worden. In (28) wird über alle Eigenwerte $\sim x_j$ summiert; in quasiklassischer Näherung bestimmt daher $\varrho(e) \Rightarrow \bar{\varrho}(e) + \bar{R}$ den Integrationsbereich. Der unbekannte Restterm \bar{R} führt zu einer endgültigen Unkenntnis $O(N^{1/3})$ von $\lim_{N \rightarrow \infty} \log Z$, welche die Schrödinger-Zusatzterme ($\sim \log N, \sim 0(1)$) verdeckt.

Für Systeme endlicher, nicht zu großer Teilchenzahl können die Schrödinger-Zusatzterme relevant werden. Sie können jedoch in erster Näherung als eine Korrektur des Volumterms betrachtet werden; sie beschreiben primär gerade nicht die Korrekturterme an die Thermodynamik homogener Systeme für räumlich begrenzte Systeme großer Teilchenzahl, wie sie in dieser Arbeit behandelt wird, sondern die Korrekturterme für makroskopisch homogene Systeme sehr kleiner Teilchenzahl, wie sie ausführlich auch im Buch von HILL¹⁸ erarbeitet werden.

¹⁸ T. C. HILL, Thermodynamics of Small Systems, W. A. Benjamin Publ., New York 1963.

letzteres mit Hilfe der Integrale

$$K_n(\zeta) := \int_0^\infty dx x^n \cdot \log(1 - \iota \zeta \exp(-x^2)) = \int_0^\infty dx x^n \cdot \log(\zeta \exp(-x^2) \bar{v}^{-1}), \quad \iota = \pm 1, \quad (31)$$

wegen $(1 - \iota \zeta \exp(-x^2)) = \zeta \cdot \exp(-x^2) \bar{v}^{-1}$, falls $\iota = \pm 1$. Für $\iota = 0$ ist $K_n(\zeta) = 0$. Mit der mathematischen Identität $K_n(\zeta) = -\frac{2\iota}{n+1} J_{n+2}(\zeta)$ folgt dann aus (28):

$$\Psi = \log Z = -N \log \zeta + \left\{ \frac{\mathbf{T}^{3/2}}{3\pi^2} \cdot J_4(\zeta) - \frac{w\mathbf{T}^2}{8\pi} J_3(\zeta) + \frac{l\mathbf{T}^{1/2}}{4\pi^2} J_2(\zeta) \right\} =: q(N, \zeta, \mathbf{T}). \quad (32)$$

Wegen

$$\mathbf{F} = -\mathbf{T}\Psi \quad (33)$$

folgt

$$\mathbf{F}(\mathbf{T}, \zeta) = \mathbf{T} \cdot N(\mathbf{T}, \zeta) \cdot \log \zeta - \left\{ \frac{\mathbf{T}^{5/2}}{3\pi^2} J_4(\zeta) - \frac{w\mathbf{T}^2}{8\pi} J_3(\zeta) + \frac{l\mathbf{T}^{3/2}}{4\pi^2} J_2(\zeta) \right\}. \quad (34)$$

Zusammen mit $N(\mathbf{T}, \zeta)$ aus (21) und der Übersetzung (11) ist damit das thermodynamische Potential, die freie Energie $\mathbf{F}(\mathbf{T}, N)$ bzw. $F(T, V, N)$ im Prinzip bekannt.

B. Thermodynamik

Zunächst führen wir in Abschnitt a) über die freie Energie den Druck, die Entropie und das chemische Potential ein, um dann in b) die wichtigsten thermodynamischen Potentiale und ihre totalen Differenziale anzugehen. Dabei wird die besondere Struktur der Thermodynamik des in einem Hohlraum eingeschlossenen quantenmechanisch behandelten perfekten Gases hervortreten:

1. Die thermodynamischen Potentiale hängen nach der Transformation (11) nur noch von zwei (statt drei) unabhängigen Variablen ab; es erweist sich, daß es dann auch nur zwei (statt drei) linear unabhängige thermodynamische Potentiale gibt. Dies ist eine Folge der praktisch fehlenden Zweiteilchenwechselwirkung der Partikel des perfekten Gases.

2. Die Gibbs-Duhem-Relation gilt bis auf je einen in w und l linearen Term. Dies bestätigt, daß das System im Innern homogen und nur in der Oberflächennähe („makroskopisch“) inhomogen ist.

a) *Entropie S, Druck p und chemisches Potential μ*

1. Die partiellen Ableitungen von $\mathbf{F}(\mathbf{T}, N)$.

Die „thermodynamische Funktion“

$$\Psi = \Psi(N, V, T) = \log Z$$

ist in (32) als Funktion von N , ζ und \mathbf{T} angegeben worden, $\Psi = q(N, \zeta, \mathbf{T})$. Es ist aber N nach (21) eine Funktion von ζ und \mathbf{T} allein. Dann hängt Ψ nur von zwei unabhängigen Variablen ab, z. B.

$$\Psi(N, \zeta, \mathbf{T}) = \Psi(N, \zeta(N, \mathbf{T}), \mathbf{T}) = \Psi(N, \mathbf{T})$$

und es gilt $\Psi(N, V, T) = \Psi(N, \mathbf{T})$.

Also ist

$$\partial_V^N \Psi = 0. \quad (35)$$

Wir berechnen nun $\partial_T^N \Psi$ aus (32) und kürzen den dort angegebenen Ausdruck für Ψ mit $q(N, \zeta, \mathbf{T})$ ab, verzichten also vorübergehend darauf, mit Hilfe der Nebenbedingung aus (21), die N , ζ und \mathbf{T} miteinander verknüpft, eine der drei Variablen zu eliminieren. Dann ist nach (A.7) zunächst

$$\partial_T^N \Psi = \partial_T^N q + \partial_\zeta^T q \cdot \partial_T^N \zeta. \quad (36)$$

Wegen der Rekursionsformel für die in (32) auftretenden Integrale,

$$J'_{n+2}(\zeta) = \frac{n+1}{2} \cdot \frac{1}{\zeta} J_n(\zeta) \quad (37)$$

gilt

$$\begin{aligned} \partial_\zeta^T q &= \frac{N}{\zeta} + \frac{1}{\zeta} \\ &\cdot \left\{ \frac{\mathbf{T}^{3/2}}{2\pi^2} J_2(\zeta) - \frac{w\mathbf{T}^2}{8\pi} J_1(\zeta) + \frac{l\mathbf{T}^{1/2}}{8\pi^2} J_0(\zeta) \right\}. \end{aligned} \quad (38)$$

Wegen (21) ist also gerade

$$\partial_\zeta^T q = 0 \quad (39)$$

und damit

$$\begin{aligned} \partial_T^N \Psi &= \partial_T^N q \\ &= \frac{1}{\mathbf{T}^2} \cdot \left\{ \frac{\mathbf{T}^{5/2}}{2\pi^2} J_4(\zeta) - \frac{w\mathbf{T}^2}{8\pi} J_3(\zeta) + \frac{l\mathbf{T}^{3/2}}{8\pi^2} J_2(\zeta) \right\}. \end{aligned} \quad (40)$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit (21), so haben wir die bekannte Relation

$$U = \mathbf{T}^2 \partial_T^N \Psi \quad (41)$$

für unser System bestätigt. Wegen $\mathbf{F} = -\mathbf{T}\Psi$ also folgt daraus

$$\partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{F} = -\Psi - \mathbf{U}/\mathbf{T}. \quad (42)$$

Für $\partial_N^T \Psi$ finden wir wegen (39) und (A.7) $\partial_N^T \Psi = \partial_N^T \zeta q = -\log \zeta$, und daher

$$\partial_N^T \mathbf{F} = \mathbf{T} \log \zeta. \quad (43)$$

Damit können wir nun die Entropie S , der Druck p und das chemische Potential μ als partielle Ableitungen der freien Energie einführen¹⁹,

$$S := -\partial_T^{NV} F, \quad \mu := \partial_N^{TV} F, \quad p := -\partial_V^{NT} F, \quad (44)$$

$$\partial_T^{NV} F = \partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{F}, \quad \partial_N^{TV} F = \frac{\hbar^2}{2m} V^{-2/3} \cdot \partial_N^T \mathbf{F}, \quad \partial_V^{NT} F = \frac{2}{3V} (T \partial_T^{NV} F - F), \quad (46)$$

die zusammen mit (42), (43), (44) und (11) zu lesen sind als

$$\begin{aligned} S &= \Psi + \frac{\mathbf{U}}{\mathbf{T}} = -N(\mathbf{T}, \zeta) \log \zeta + \left| \frac{5}{6\pi^2} \mathbf{T}^{3/2} J_4(\zeta) - \frac{w}{4\pi} \mathbf{T} J_3(\zeta) + \frac{3l}{8\pi^2} \mathbf{T}^{1/2} \cdot J_2(\zeta) \right|, \\ \mu \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \cdot V^{2/3} &= \mu = \mathbf{T} \log \zeta, \quad p \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \cdot V^{5/3} = p = \frac{2}{3} (\mathbf{F} + S \mathbf{T}). \end{aligned} \quad (47)$$

Wegen $\mathbf{F} := -\mathbf{T}\Psi$ folgt hieraus unmittelbar

$$p = \frac{2}{3} \mathbf{U}, \quad \text{also} \quad p V = \frac{2}{3} U. \quad (48)$$

Dies ist die Relation, die LANDSBERG²⁰ als notwendige und hinreichende Bedingung für die Eigenschaft eines Systems, nichtrelativistisches perfektes Gas zu sein, vorgeschlagen hat. Also ist unser System trotz Oberflächen- und Krümmungsspannung und der damit in Oberflächennähe verbundenen Ortsabhängigkeit von Dichte und Energiedichte makroskopisch ein perfektes Gas.

Aus (21) folgen wegen (37) die Beziehungen

$$\begin{aligned} \partial_{\mathbf{T}}^{\zeta} \mathbf{U} &= \left\{ \frac{5}{4\pi^2} \mathbf{T}^{3/2} \cdot J_4(\zeta) - \frac{w}{4\pi} \mathbf{T} J_3(\zeta) + \frac{3l}{16\pi^2} \mathbf{T}^{1/2} J_2(\zeta) \right\}, \\ \partial_{\zeta}^{\mathbf{T}} \mathbf{U} &= \frac{1}{\zeta} \left\{ \frac{3}{4\pi^2} \mathbf{T}^{5/2} \cdot J_2(\zeta) - \frac{w}{8\pi} \mathbf{T}^2 \cdot J_1(\zeta) + \frac{l}{16\pi^2} \mathbf{T}^{3/2} J_0(\zeta) \right\}. \end{aligned} \quad (51)$$

Mit (A.5) kann $\partial_{\mathbf{T}}^N \zeta$ aus $N(\zeta, \mathbf{T})$ bestimmt werden:

$$\partial_{\mathbf{T}}^N \zeta = -\partial_{\mathbf{T}}^{\zeta} N / \partial_{\zeta}^N N; \quad (52)$$

die partiellen Ableitungen von $N(\zeta, \mathbf{T})$ ergeben sich dabei aus (21) zu

$$\begin{aligned} \partial_{\mathbf{T}}^{\zeta} N &= \frac{1}{\mathbf{T}} \left\{ \frac{3}{4\pi^2} \cdot \mathbf{T}^{3/2} \cdot J_2(\zeta) - \frac{w}{8\pi} \mathbf{T} J_1(\zeta) + \frac{l}{16\pi^2} \mathbf{T}^{1/2} J_0(\zeta) \right\}, \\ \partial_{\zeta}^{\mathbf{T}} N &= \frac{1}{\zeta} \left\{ \frac{1}{4\pi^2} \cdot \mathbf{T}^{3/2} \cdot J_0(\zeta) - \frac{w}{8\pi} \zeta \cdot \mathbf{T} J'_1(\zeta) + \frac{l}{8\pi^2} \zeta \mathbf{T}^{1/2} J'_0(\zeta) \right\}, \end{aligned} \quad (53)$$

¹⁹ Anstelle von $p := -\partial_V^{NT} F$ wird der Druck meist durch $p := T \partial_V^{NT} \Psi$ eingeführt. Wegen $\mathbf{F} = -T\Psi$ sind diese beiden Definitionen jedoch identisch.

²⁰ P. T. LANDSBERG, Thermodynamics, Interscience Publ. New York, London; S. 216, Aufgabe 27.7 [1961].

Für diese partiellen Ableitungen von F leiten wir nun mit Hilfe derjenigen von $\mathbf{F}(\mathbf{T}, N)$ explizit berechenbare Ausdrücke in V , T und ζ ab. Dazu substituieren wir in (45) sowohl dF als auch dT mittels (11) und (12), ordnen nach $d\mathbf{T}$, dN und dV und erhalten durch Vergleich mit $d\mathbf{F}(\mathbf{T}, N) = \partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{F} \cdot d\mathbf{T} + \partial_N^T \mathbf{F} dN$ die gesuchten Beziehungen zwischen den partiellen Ableitungen von $\mathbf{F}(\mathbf{T}, N)$ und $F(T, V, N)$,

$$dF = -S dT + \mu dN - p dV. \quad (45)$$

b) Partielle Ableitungen und Potentiale

1. Spezifische Wärme

Wir berechnen kurz die isochorische spezifische Wärme

$$C_V := \partial_T^{VN} U = \partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{U}. \quad (49)$$

Letzteres gilt, weil das Volumen bei der Ableitung $\partial_T^{VN} U$ festgehalten wird²¹.

$\partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{U}$ lässt sich aus den in (21) angegebenen Ausdrücken für $\mathbf{U}(\mathbf{T}, \zeta)$ bzw. $N(\mathbf{T}, \zeta)$ berechnen. Wegen (A.7) ist zunächst

$$\partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{U} = \partial_{\mathbf{T}}^{\zeta} \mathbf{U} + \partial_{\zeta}^{\mathbf{T}} \mathbf{U} \partial_{\mathbf{T}}^N \zeta. \quad (50)$$

²¹ Ebenso gilt: $\partial_N^{VT} U = \frac{\hbar^2}{2m} V^{-2/3} \cdot \partial_N^T \mathbf{U}$, jedoch $\partial_V^{NT} U = \frac{2}{3V} (T_N^T \partial \mathbf{U} - U)$. Der Beweis ist analog zu dem für (46).

mit den Integralen

$$J_1'(\zeta) := \frac{1}{\zeta^2} \int_0^\infty dx \cdot x \cdot \exp(x^2) \bar{\nu}(\zeta, x), \quad J_0'(\zeta) := \frac{1}{\zeta^2} \int_0^\infty dx \exp(x^2) \bar{\nu}(\zeta, x). \quad (54)$$

Durch die Gl. (49) bis (54) ist damit die spezifische Wärme C_V als Funktion von \mathbf{T} und ζ angegeben. Ein Vergleich von (51) mit (53) liefert die Relation

$$\partial_{\zeta}^T \mathbf{U} = \frac{T^2}{\zeta} \partial_{\zeta}^T N, \quad \partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{U} = \partial_{\zeta}^T \mathbf{U} - \frac{T^1}{\zeta} (\partial_{\zeta}^T N)^2 / \partial_{\zeta}^T N, \quad (55)$$

durch die sich $\partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{U}$ durch $\partial_{\zeta}^T \mathbf{U}$ und Ableitungen von $N(\zeta, \mathbf{T})$ allein bestimmt erweist.

2. Entropie

Als Rüstzeug berechnen wir die partiellen Ableitungen der Funktionen $S(\mathbf{T}, N)$, $S(\zeta, N)$ und $S(\mathbf{T}, \zeta)$ mittels $S = \Psi + \mathbf{U}/\mathbf{T}$ (s. (47)) aus $\mathbf{U}(\zeta, \mathbf{T})$ und $N(\zeta, \mathbf{T})$ mit Hilfe von (A.7) und (A.5). Für $S(\mathbf{T}, N)$ lauten die partiellen Ableitungen

$$\begin{aligned} \partial_N^T S &= \partial_N^T \Psi + \mathbf{T}^{-1} \partial_N^T \mathbf{U}, \\ \partial_{\mathbf{T}}^N S &= \mathbf{T}^{-1} \partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{U}, \end{aligned} \quad (56)$$

denn nach (41) ist $\partial_{\mathbf{T}}^N \Psi = \mathbf{T}^{-2} \mathbf{U}$. Wegen (A.7) und $\partial_N^T \Psi = -\log \zeta$ folgt daraus

$$\begin{aligned} \partial_N^T S &= -\log \zeta + \mathbf{T}^{-1} \partial_{\zeta}^T \mathbf{U} \partial_N^T \zeta, \\ \partial_{\mathbf{T}}^N S &= \mathbf{T}^{-1} (\partial_{\zeta}^T \mathbf{U} + \partial_{\zeta}^T \mathbf{U} \cdot \partial_{\mathbf{T}}^N \zeta), \end{aligned} \quad (57)$$

mit $\partial_{\mathbf{T}}^N \zeta = (\partial_{\zeta}^T N)^{-1}$ und $\partial_{\mathbf{T}}^N \zeta = -\partial_{\zeta}^T N / \partial_{\zeta}^T \mathbf{U}$ (s. (52)). Für die partiellen Ableitungen von $S(\zeta, N)$ erhalten wir aus (47) nach mehrfacher Anwendung von (A.7)

Es gilt wegen (10), (11), (A.7), (A.5)

$$\partial_W^{TNVL} S = V^{-2/3} \cdot \partial_w^{TNVL} S(T V^{2/3}, N, w, l) = V^{-2/3} \cdot \partial_W^{TNL} S = (\partial_w^{T\zeta} S - \partial_{\zeta}^T S \cdot \partial_w^{T\zeta} N / \partial_{\zeta}^T N) \cdot V^{-2/3}, \quad (63)$$

sowie nach (A.5) und (11)

$$\partial_T^{NV} S = \partial_{\mathbf{T}}^N S \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \cdot V^{2/3}. \quad (64)$$

Damit haben wir mit (57)

$$\sigma = \sigma_{VT} - \frac{\hbar^2}{2m} V^{-4/3} \cdot \mathbf{T} \cdot C_V \cdot \frac{\partial_{\zeta}^T N \partial_w^{T\zeta} S - \partial_w^{T\zeta} N \partial_{\zeta}^T S}{\partial_{\zeta}^T N \partial_{\zeta}^T \mathbf{U} - \partial_{\zeta}^T N \partial_{\zeta}^T \mathbf{U}} \quad (65)$$

wegen (59), (55), (21), (11) schließlich als Ergebnis

$$\sigma = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{8\pi} \cdot T^2 \cdot J_3(\zeta). \quad (67)$$

Analog ist die *thermodynamische Krümmungsspannung*

$$\lambda := \partial_L^{SNVW} U = \partial_L^{TNVW} F = \partial_L^{TNpW} G = \dots \quad (68)$$

Einsetzen und Ordnen aller Terme in (65) ergibt

$$\partial_w^{T\zeta} S = -\partial_w^{T\zeta} N \cdot \log \zeta - \frac{1}{4\pi} \mathbf{T} J_3(\zeta). \quad (66)$$

wegen (41), (43)

$$\begin{aligned} \partial_{\zeta}^N S &= -\log \zeta + \mathbf{T}^{-1} \partial_{\zeta}^T \mathbf{U} \cdot \partial_{\zeta}^N \mathbf{T}, \\ \partial_{\zeta}^T S &= \mathbf{T}^{-1} (\partial_{\zeta}^T \mathbf{U} + \partial_{\zeta}^T \mathbf{U} \partial_{\zeta}^N \mathbf{T}). \end{aligned} \quad (58)$$

Schließlich ergeben sich in analoger Weise die partiellen Ableitungen von $S(\mathbf{T}, \zeta)$, nämlich

$$\begin{aligned} \partial_{\mathbf{T}}^{\zeta} S &= -\log \zeta \cdot \partial_{\mathbf{T}}^{\zeta} N + \mathbf{T}^{-1} \partial_{\mathbf{T}}^{\zeta} \mathbf{U}, \\ \partial_{\zeta}^{\mathbf{T}} S &= -\log \zeta \cdot \partial_{\zeta}^{\mathbf{T}} N + \mathbf{T}^{-1} \partial_{\zeta}^{\mathbf{T}} \mathbf{U}. \end{aligned} \quad (59)$$

3. Spannungen

Entsprechend zu (25) lassen sich nun die (explizit mit Hilfe der Planck-Fermi-Integrale auswertbaren) Ausdrücke für die thermodynamische Oberflächen- bzw. Krümmungsspannung angeben.

Mit σ bezeichnen wir die *thermodynamische Oberflächenspannung*, gegen die dynamische Arbeit aufzubringen ist, wenn die Oberfläche des Systems um dW vergrößert werden soll bei konstanten S, N, V, L ; es gilt:

$$\sigma := \partial_W^{SNVL} U = \partial_W^{TNVL} F = \partial_W^{TNpL} G = \dots \quad (60)$$

Zunächst folgt aus (A.7) mit (22) und (49)

$$\sigma = \sigma_{VT} + C_V \cdot \partial_W^{SNVL} T. \quad (61)$$

Aus (A.5) folgt

$$\partial_W^{SNVL} T = -\partial_W^{TNVL} S / \partial_T^{NVWL} S. \quad (62)$$

σ durch die bereits angegebenen Ausdrücke für σ_{VT} , C_V und die partiellen Ableitungen von $S(\mathbf{T}, \zeta)$, $N(\mathbf{T}, \zeta)$, $\mathbf{U}(\mathbf{T}, \zeta)$ angegeben, siehe (49)–(55), (22) sowie nach (47)

$$\partial_w^{T\zeta} S = -\partial_w^{T\zeta} N \cdot \log \zeta - \frac{1}{4\pi} \mathbf{T} J_3(\zeta). \quad (66)$$

zu definieren. Wegen (10), (11), (A.7) ist zunächst

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m} V^{-1} \cdot \partial_l^{SNVw} \mathbf{U} = \frac{\hbar^2}{2m} V^{-1} \cdot (\partial_l^{TN} \mathbf{U} + \partial_T^{NV} \mathbf{U} \cdot \partial_l^{SNV} T) \quad (69)$$

und nach Anwendung von (A.7), (A.5) auf den ersten Summanden und (11), (49) sowie (A.5), (11) auf den zweiten Summanden ergibt sich daraus wegen $\partial_T^V \mathbf{T} = \frac{2m}{\hbar^2} V^{2/3}$

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot [(\partial_l^{Tz} \mathbf{U} - \partial_z^T \mathbf{U} \cdot \partial_l^{Tz} N / \partial_z^T N) - C_V \cdot \partial_l^{TN} S / \partial_T^N S]. \quad (70)$$

Wegen (A.7), (A.5) ist zunächst

$$\partial_l^{TN} S = \partial_l^{Tz} S - \partial_z^T S \cdot \partial_l^{Tz} N / \partial_z^T N$$

und damit wegen (56) in Funktionaldeterminantenschreibweise

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot (V \cdot \partial_z^T N)^{-1} \left\{ \frac{\partial(\mathbf{U}, N, \mathbf{T})}{\partial(l, z, \mathbf{T})} - \mathbf{T} \cdot \frac{\partial(S, N, \mathbf{T})}{\partial(l, z, \mathbf{T})} \right\}. \quad (71)$$

Nun ist nach (47) und (21)

$$\partial_l^{Tz} S = -\log \zeta \cdot \partial_l^{Tz} N + \frac{3}{8\pi^2} \mathbf{T}^{1/2} \cdot J_2(\zeta) \quad (72)$$

sowie

$$\partial_l^{Tz} \mathbf{U} = \frac{1}{8\pi^2} \mathbf{T}^{3/2} J_2(\zeta), \quad \partial_l^{Tz} N = \frac{1}{8\pi^2} \mathbf{T}^{1/2} J_0(\zeta). \quad (73)$$

Aus (11) folgt daher mit (59) und (55) schließlich als Ergebnis

$$\lambda = -\frac{1}{4\pi^2} \cdot \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \cdot T^{3/2} \cdot J_2(\zeta). \quad (74)$$

c) Die thermodynamischen Potentiale

Unter den vier bekanntesten Potentialen Energie $U(S, V, N)$, Freie Energie $F(T, V, N)$, Enthalpie $H(S, p, N)$ und Freie Enthalpie $G(T, p, N)$ mit

$$U := F + TS, \quad H := U + pV, \quad G := H - TS \quad (75)$$

gibt es wegen

$$(G + U) - (H + F) = 0 \quad (76)$$

nur drei unabhängige Potentiale bzw. thermodynamische Variable. Speziell für ein nichtrelativistisch perfektes Gas gibt es wegen $pV = \frac{2}{3}U$ und damit

$$H = \frac{5}{3}U \quad \text{sowie} \quad G = F + \frac{2}{3}U \quad (77)$$

nur zwei unabhängige Größen. Die Potentiale hängen nach der Transformation (11) nur noch von zwei transformierten Größen und nicht mehr explizit vom Volumen ab z.B. $\mathbf{U}(S, N)$, welches sich aus $\mathbf{U}(\mathbf{T}, \zeta)$ mit den Umkehrungen von $S(\mathbf{T}, \zeta)$ und $N(\mathbf{T}, \zeta)$ ergibt.

Diese Reduktion der Thermodynamik in den transformierten Größen kann als makroskopische Definition des Begriffes „nichtrelativistisch-perfektes Gas“ verwendet werden.

1. Für das totale Differential der freien Energie $F(T, V, N)$ folgt aus (44), (45) mit (11)

$$d\mathbf{F} = -S d\mathbf{T} + \boldsymbol{\mu} dN \quad (78)$$

mit

$$\partial_T^N \mathbf{F} = -S, \quad \partial_N^T \mathbf{F} = \boldsymbol{\mu}. \quad (79)$$

2. Das totale Differential der Energie ergibt sich aus (45) und (75) in bekannter Weise zu $dU = dF + d(TS)$, also

$$dU = T dS - p dV + \mu dN. \quad (80)$$

Aus (12) folgt für dU nach Einsetzen von (48) und mit (11) andererseits

$$dU = \frac{\hbar^2}{2m} V^{-2/3} \cdot d\mathbf{U} - p dV. \quad (81)$$

Vergleich mit (80) und Transformieren gemäß (11) liefert schließlich

$$d\mathbf{U} = \mathbf{T} dS + \boldsymbol{\mu} dN \quad (82)$$

mit

$$\partial_S^N \mathbf{U} = \mathbf{T}, \quad \partial_N^S \mathbf{U} = \boldsymbol{\mu}. \quad (83)$$

3. Für das totale Differential der Enthalpie ergibt sich aus (75) und (80)

$$dH = T dS + V dp + \mu dN.$$

Aus (77) und (82) folgt

$$d\mathbf{H} = \frac{5}{3} \mathbf{T} \cdot dS + \frac{5}{3} \boldsymbol{\mu} \cdot dN = \frac{5}{3} d\mathbf{U}. \quad (84)$$

In den transformierten Variablen sind also $d\mathbf{H}$ und $d\mathbf{U}$ parallel und haben die gleichen natürlichen Variablen im Gegensatz zu dH und dU .

4. Das totale Differential der freien Enthalpie ist nach (75) gleich $dG = -S dT + V dp + \mu dN$.

Andererseits wird für das Differential $d\mathbf{G}$ wegen (77), (79)

$$d\mathbf{G} = \left(-S + \frac{2}{3}\partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{U}\right) d\mathbf{T} + (\boldsymbol{\mu} + \frac{2}{3}\partial_N^T \mathbf{U}) dN, \quad (85)$$

mithin

$$\partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{G} = -S + \frac{2}{3}\partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{U}, \quad \partial_N^T \mathbf{G} = \boldsymbol{\mu} + \frac{2}{3}\partial_N^T \mathbf{U}. \quad (86)$$

Die Funktion $C_V := \partial_{\mathbf{T}}^N \mathbf{U}$ wurde durch (50) bis (54) als Funktion der Integrale $J_\nu(\zeta)$ angegeben.

Die Funktion $d_V := \partial_N^T \mathbf{U}$ ergibt sich analog wegen (A.5) aus

$$\partial_N^T \mathbf{U} = \partial_\zeta^T \mathbf{U} : \partial_\zeta^T N \quad (87)$$

zusammen mit (51) und (53) als Funktion der $J_\nu(\zeta)$

$$\partial_N^T \mathbf{U} = \frac{3J_2(\zeta) - (\pi/2)w\mathbf{T}^{-1/2}J_1(\zeta) + (l/4)\mathbf{T}^{-1}J_0(\zeta)}{J_0(\zeta) - (\pi/2)w\zeta\mathbf{T}^{-1/2}J'_1(\zeta) + (l/2)\zeta\mathbf{T}^{-1}J'_0(\zeta)}. \quad (88)$$

Für die Zustandsgröße G selbst ergibt sich aus (75, 77) $\mathbf{G} = \mathbf{H} - \mathbf{T}S = \frac{5}{3}\mathbf{U} - \mathbf{T}S$, mit (47) und (12) und (67, 74) schließlich

$$G = \mu N + \frac{1}{3}\sigma W + \frac{2}{3}\lambda L. \quad (89)$$

Im Unterschied zur integralen Gibbs-Duhem-Relation für homogene Systeme $G_{hom} = \mu N$ treten hier für das räumlich begrenzte perfekte Gas zwei Terme hinzu, die jedoch linear im Inhalt, bzw. der Krümmung der Oberfläche des Gefäßes sind. Das System ist also nach Ausweis von (89) nicht *global homogen*. Es gilt jedoch ebenso wie alle übrigen thermodynamischen Relationen die differentielle Gibbs-Duhem-Relation $\partial_N^{PTWL} G = \boldsymbol{\mu}$; das System ist makroskopisch im Gleichgewicht, es ist *lokal-homogen*, auch in der Oberflächenschicht.

Damit sind alle wichtigen thermodynamischen Relationen eines räumlich begrenzten nichtrelativistisch-perfekten Gases großer Teilchenzahl auf die Abhängigkeit von der räumlichen Gestalt der Begrenzung untersucht worden.

Der Zustandsraum kann stets so geeignet erweitert werden, daß in dessen erweiterter Basis das System auch global homogen ist, also wieder eine integrale Gibbs-Duhem Relation gilt. Die geeigneten zusätzlichen Variablen sind durch die Forderungen

$$\frac{1}{3}\sigma W = \frac{1}{3}W\partial_W^{SVNL} U = : \sigma \bar{W} = : \bar{W}\partial_{\bar{W}}^{SVNL} U \quad (90)$$

und

$$\frac{2}{3}\lambda L = \frac{2}{3}L\partial_L^{SVWN} U = : \bar{\lambda} \bar{L} = : \bar{L}\partial_{\bar{L}}^{SVWN} U \quad (91)$$

festgelegt. Die Lösungen

$$\bar{W} = W^3, \quad \bar{L} = L^{3/2} \quad (92)$$

übernehmen daher in der Thermodynamik die Rolle der extensiven Oberflächen- und Krümmungsvariablen und es gilt die integrale G. D.-Relation für dieses erweiterte System $G = \mu N + \sigma \bar{W} + \lambda \bar{L}$.

Meinen herzlichen Dank sage ich Herrn Professor Dr. G. SÜSSMANN für seine Geduld, für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und Anregungen (insbesondere auch zum Anhang), sowie Herrn Professor Dr. R. EBERT für seine großzügige Unterstützung und ihm und Herrn Dr. R. GöBEL, für einige wertvolle Hinweise. Den Herren Dr. W. OCHS und Professor Dr. H. BILZ danke ich für klärende Gespräche.

Anhang

Operatorschreibweise partieller Ableitungen

In diesem Anhang werden auch zur Einübung in das Arbeiten mit der Kurzschreibweise der partiellen Ableitungen die nützlichen Relationen zwischen partiellen Differentialen zusammengestellt.

1. Substitutionsregeln für partielle Ableitungen

In einem zweidimensionalen Zustandsraum läßt sich jede thermodynamische Größe a, b, c, \dots als Funktion irgend-zweier den Raum aufspannender Zustandsgrößen, etwa (x, y) oder (a, b) schreiben. Die Transformation $(x, y) \Rightarrow (a, b)$ kann differentiell vermittelt werden durch die totale Ableitung, die, operativ geschrieben, in den beiden Systemen die Formen

$$d := dx \cdot \partial_x^y + dy \cdot \partial_y^x = da \partial_a^b + db \partial_b^a \quad (A.1)$$

annimmt.

Die partiellen Ableitungen haben wir dabei in der durch (23) definierten Kurzform²²

$$\partial_\beta^\alpha k := \left(\frac{\partial k(x, \beta)}{\partial \beta} \right)_{\alpha = \text{const}} \quad (H.23)$$

geschrieben. Sie haben die Eigenschaften der Existenz einer Null

$$\partial_b^a a = 0, \quad (A.2)$$

einer Eins

$$\partial_a^b a = 1, \quad (A.3)$$

²² Diese Kurzschreibweise will den Operatorcharakter der Ableitung betonen und doch die bisher übliche, aber hier unhandliche Bezeichnungsweise anknüpfen lassen. Buchdahl²⁴ verwendet $(a, y)_x$. Andere mögliche Bezeichnungsweisen wären: y^a_x s. HILF¹⁵ oder in Anlehnung an die Relativitätstheorie $x^a|y$. Doch sollte dem begrifflichen Unterschied zwischen Bild, Abbildung und Urbild Rechnung getragen werden, indem nicht dem Bild, sondern der Abbildung ein eigenständiges Symbol zugeordnet wird, was dann z.B. reine Abbildungsgleichungen ermöglicht²⁵.

eines Inversen,

$$\partial_b^a x \cdot \partial_x^a b = 1; \quad (\text{A.4})$$

bei zyklischer Vertauschung gilt

$$\partial_b^a c \cdot \partial_a^c b \cdot \partial_c^b a = -1. \quad (\text{A.5})$$

(Die „Entartung“ ∂_a^a ist in diesem Formalismus ein Symbol ohne Sinn, da die Art des Grenzüberganges nicht ersichtlich ist.) Für den Übergang zu einem anderen Koordinatennetz $(x, y) \rightarrow (a, b)$ wenden wir den ersten Teil von (A.1) auf a und b an, setzen die so erhaltenen Ausdrücke für $da(x, y)$ und $db(x, y)$ in den zweiten Teil von (A.1) ein und erhalten durch Koeffizientenvergleich aus (A.1) die Substitutionsregeln

$$\partial_x^y = \partial_x^y a \partial_a^b + \partial_x^y b \partial_b^a \quad (\text{A.6})$$

und eine analoge Gleichung, in der x und y vertauscht erscheinen. Identifiziert man hier a mit x , also

$(x, y) \rightarrow (x, b)$, so ergibt sich wegen (A.3) die „Substitutionsregel für die festzuhaltende Variable“

$$\partial_x^y = \partial_x^b + \partial_x^y b \partial_y^x. \quad (\text{A.7})$$

wird stattdessen analog in (A.6) a mit y identifiziert, so folgt wegen (A.2) die „eindimensionale Kettenregel“ (Substitutionsregel für die Ableitungsvariable)

$$\partial_x^y = \partial_x^y b \partial_b^y \quad (\text{A.8})$$

die auf x angewandt gerade die Inversionsregel (A.4) beweist. Wird (A.7) auf y angewendet, so ist wegen (A.4) und (A.2) auch die Vertauschungsregel (A.5) bewiesen. Anwendung von ∂_x^y auf x ergibt wegen (A.6) schließlich die symmetrische Beziehung

$$\partial_x^y a \partial_a^b x + \partial_x^y b \partial_b^a x = 1. \quad (\text{A.9})$$

²⁴ Nach H. A. BUCHDAHL, The Concepts of Classical Thermodynamics. At the University Press, Cambridge 1966, § 80, S. 165.

²⁵ Für diesen Hinweis danke ich Herrn Dr. R. Göbel.

Ein einfaches statistisches Modell für Transportvorgänge mit beschränkter Ausbreitungsgeschwindigkeit. I.

J. U. KELLER

Institut für Theoretische Physik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1202—1206 [1970]; eingegangen am 23. Mai 1970)

A simple statistical model for transport-processes in material systems like heat conduction, diffusion and Brownian motion is given. The model consists of a one-dimensional unrestricted random walk process. The jump-probabilities of the random-walk-particle generally depend on the history of the particle. The transport equations following from this model describe, contrary to the equations given by Fick, Fourier, Smoluchowski and Fokker-Planck always transport-processes with bounded velocity of propagation.

Einleitung

Ein einfaches statistisches Modell für Transportvorgänge in Materie wie z. B. Wärmeleitung, Diffusion oder Brownsche Bewegung ist der klassische Irrflug-Prozeß¹.

Dieses Modell besteht im einfachsten Fall aus einem oder vielen Teilchen, welche unabhängig voneinander jeweils zu den Zeitpunkten

$$N\tau \quad (N=0, 1, 2, \dots, \tau = \text{const})$$

auf einem unbeschränkten eindimensionalen Gitter mit den Plätzen $n a$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, a = \text{const}$) statistisch verteilte Sprünge ausführen. Um von dieser mikroskopischen zu einer makroskopischen Beschreibung zu gelangen, muß man vom diskreten Modell zum Kontinuum übergehen:

$$a \rightarrow 0, \quad \tau \rightarrow 0; \quad N \rightarrow \infty, \quad n \rightarrow \infty, \\ n a = x, \quad N \tau = t. \quad (\text{E.1})$$

Hier bedeuten x und t makroskopische Orts- und Zeitparameter. Aus dem Satz von der totalen Wahr-

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. U. KELLER, Institut für Theoret. Physik der Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Templergraben 55.

¹ S. CHANDRASEKHAR, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 [1943]. — M. KAC, in: Selected Papers on Noise and Stochastic Processes, N. WAX (Ed.), Dover, N. Y. 1954, S. 295. — A. H. REIF, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill, New York 1969, Chap. 1.