

Muss die Entropie immer zunehmen?

Dierck-E.Liebscher, Leibniz-Institut für Astrophysik Potsdam,
www.aip.de/People/deliebscher/

Zusammenfassung: Entropie ist ein heute viel verwendetes Wort, meist in Metaphern, in denen alles so unbestimmt schwammig bleiben kann. Was aber ist Entropie? Wann und warum nimmt sie immer zu? In diesem Artikel soll ein Zugang geöffnet werden, der nicht nur einfach, sondern auch richtig ist, und der die Fallen des üblichen Gebrauchs durchschauen lässt.

1 Die Entropie muss wachsen

Die Bewegung der Molekel in einem Liter Luft kann man weder theoretisch noch praktisch noch numerisch im Einzelnen erfassen oder verfolgen. Man kann nur versuchen, die Kenntnis einfacherer Bewegung und die Statistik der Bewegungen zur summarischen Beschreibung zu verallgemeinern. Die geschieht in der Wärmelehre und dort müssen wir beginnen.

Wir kennen alle das Phänomen der Temperaturlausgleichs und wissen, dass es eine Mischungsregel für die Temperatur gibt, die auf die spezifischen Wärmen der beteiligten Objekte zurückgreifen muss. Die Temperatur wird mit der spezifischen Wärme gewichtet, damit die Mischungsregel als Erhaltungssatz einer Wärmemenge gelesen werden kann:

$$c_1 T_1 + c_2 T_2 = (c_1 + c_2) T_{\text{end}} \quad (1)$$

Ist $T_1 > T_2$, dann wird Objekt 2 beim Ausgleich die Wärmemenge $\delta Q_2 = c_2(T_{\text{end}} - T_2)$ von Objekt 1 übernehmen ($\delta Q_1 = c_1(T_{\text{end}} - T_1)$ und $\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$).

Diese Wärmemengen sind Ausdruck von Energie und müssen auch im Energiesatz der Mechanik berücksichtigt werden, wenn Reibung oder unelastische Stöße und Verformungen eine Rolle spielen. Es gibt ein mechanisches Wärmeäquivalent, das gestattet, Wärmemengen in mechanischen Energieeinheiten zu beschreiben.

Ein System ist im Gleichgewicht, wenn zwischen seinen Komponenten kein Wärmetransport mehr stattfindet. Solche Zustände werden durch die äußeren Umstände und den Energieinhalt beschrieben. Lage und Impulse der Molekel und ihre mikroskopische Bewegung bleiben dabei offen, wenn man davon absieht, dass die innere Energie in wesentlichen Bewegungsenergie dieser Molekel darstellt. Die Bewegung wird bisweilen als ungeordnet bezeichnet. Das trifft es aber nicht besonders gut. Die Bewegung muss es schaffen, in einer nicht zu langen Zeit eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der Lagen und Impulse der einzelnen Teile und Teilchen zu realisieren. Dann ist diese Wahrscheinlichkeitsverteilung ist der thermodynamische Zustand des Systems.

Nun kann man ein solches System durch Variation der äußeren Bedingungen (Wärmekontakt und Volumenveränderung zuvörderst) ganz vorsichtig durch eine Kette von Zuständen führen und zurückführen. Dann zeigt es sich, dass die Bilanz der zugeführten Wärmemengen ebensowenig aufgeht wie die Bilanz der mechanischen Arbeit. Das wird in den Wärmekraftmaschinen ausgenutzt, die Wärme in mechanische Arbeit umwandeln. Allerdings findet man eine ordentliche Bilanz, wenn man die Wärmemengen geeignet wichtet.

Die Wichtung ist eine Temperatur, wie sich noch herausstellen wird. Ist das System zum Anfangszustand zurückgekehrt, geht die Bilanz der gewichteten Wärmemengen auf:

$$\sum \frac{1}{T} \delta Q = 0 . \quad (2)$$

Ganz vorsichtig heißt dabei, dass das innere Gleichgewicht nie verlassen wird, die Zustandsänderungen auf dem Wege also immer umkehrbar, reversibel bleiben. Das ist eine schöne Idealisierung, denn in der Praxis ist besonders der Wärmetransport im Gleichgewicht heikel. Die gewichtete Wärmemenge heißt Entropie.¹

Entropie ist gewichtete Wärmemenge.

Der Begriff betrifft also zunächst thermodynamische Zustände, nicht die momentanen Zustände der Teile und Teilchen des Systems. Das ist ein anderes Thema, das später noch wichtig wird. Der thermodynamische Zustand schließt notwendig den inneren Prozess, die innere Bewegung ein, die dafür sorgt, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung über die unzugänglichen Detail-Zustände so schnell realisiert wird, dass Messungen und reversible Veränderungen davon nicht berührt werden.

Betrachten wir nun das einfachste Ungleichgewicht, zwei Objekte verschiedener Temperatur. Wenn sich die Temperaturen angleichen, muss die Bilanz der Wärmemengen aufgehen, denn andere Energie spielt dabei nicht mit. Dann kann aber die Bilanz der Entropie nicht aufgehen: Die Entropie wächst beim Ausgleich.

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0 , \quad \delta Q_2 > 0 , \quad T_2 < T_1 \rightarrow \delta S = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} > 0 . \quad (3)$$

Mit dem Wärmekontakt erlauben wir ein neues Gleichgewicht, das sich dann mit einer Erhöhung der Gesamtentropie einstellt.

Nun sieht es so aus, als gäbe es keine Beispiele, wo sich Ungleichgewichte von selbst, ohne äußeren Eingriff einstellen. Warum also nimmt die Entropie immer nur zu? Dazu müssen wir uns die mikroskopische innere Bewegung ansehen. Wenn wir den thermodynamischen Zustand mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung beschreiben, gehört dazu auch eine entsprechende Beschreibung der inneren Bewegung.

Wir konstruieren uns ein stochastisches Modell. Es ist zwar plausibel, weil es unsere Unkenntnis der Details darstellt, gewinnt aber seine Berechtigung nur durch seinen Erfolg. Das System sei zu einem bestimmten Zeitpunkt mit der Wahrscheinlichkeiten p_i im Zustand i , $i = 1, \dots, n$. Die Summe der Wahrscheinlichkeiten ist natürlich 1, schließlich sollen die Wahrscheinlichkeiten als relative Häufigkeiten verstanden werden können. Die Mikroprozesse sorgen nun dafür, dass ein System im Zustand k nach der Zeit Δt mit der Wahrscheinlichkeit $P_{ik}[\Delta t]$ im Zustand i ist (wieder muss $\sum_i P_{ik} = 1$ für alle k gelten). Dann gilt

$$p_i[t + dt] = \sum_{k=1}^n P_{ik}[dt] p_k[t] , \quad P_{ik}[dt] = \delta_{ik} + R_{ik} dt . \quad (4)$$

Mit dieser Konstruktion ist der stochastische Prozeß als homogener MARKOV-Prozeß festgelegt. Die Größen P_{ik} heißen Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Unabhängigkeit

¹Oft findet man die Bezeichnung reduzierte Wärmemenge. Das Wort *reduziert* assoziiert aber eine Subtraktion, um die es gerade nicht geht. Denken wir an die Mechanik: dort muss die Geschwindigkeit gewichtet werden, damit die Bilanz aufgeht. Die Entropie verhält sich zur Wärmemenge wie der Impuls zur Geschwindigkeit, hier wird mit der reziproken Temperatur gewichtet, dort mit der trägen Masse.

der P_{ik} von der Zeit t und der Anfangsverteilung $p_i[t]$ sind wichtige Voraussetzungen. Die Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten genügt wegen der Erhaltung der Gesamtwahrscheinlichkeit

$$\sum_i P_{ik} = 1 . \quad (5)$$

Die Verkettung zweier Zeitspannen ergibt für zeitunabhängige Übergangsraten R_{ik} wegen

$$P_{ik}[dt_1 + dt_2] = \sum_l P_{il}[dt_1]P_{lk}[dt_2]$$

das Integral

$$\mathbf{P} = \exp[t\mathbf{R}] \quad (6)$$

Zuerst fragen wir nach einer Verteilung p_{0i} , die sich mit der Zeit nicht ändert (die stationär ist), für die also

$$p_i[t + \Delta t] = \sum_{k=1}^n P_{ik}[\Delta t]p_k[t] = p_i[t] \quad (7)$$

gilt. Eine solche Verteilung ist Lösung der homogenen Gleichung

$$\sum_{k=1}^n R_{ik}p_{0k} = 0 \quad (8)$$

Eine solche Lösung existiert, weil wegen $\sum_i R_{ik} = 0$ die Zeilen der Matrix R linear abhängig voneinander sind.

Im folgenden wird noch eine weitere Voraussetzung gebraucht. Die Bewegung des Systems soll so verlaufen, dass die Zustände nicht in statistisch isolierte Gruppen zerfallen. Zwischen zwei beliebigen Zuständen soll mindestens in einer Richtung eine Kette von Übergängen konstruiert werden können, deren Übergangswahrscheinlichkeiten alle positiv sind. Nur dann können die Mittel über die Wahrscheinlichkeitsverteilung als zeitliche Mittelwerte der Gesamtbewegung realisiert werden. Diese Voraussetzung heißt Ergodenhypothese, deren prinzipielle Bedeutung erst in der Statistik der kontinuierlichen Orts- und Impulszustände richtig zum Tragen kommt. Hier ist die Situation wesentlich einfacher; ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, wird das System neu definiert, d.h., bei gegebenem Anfangszustand werden nur die Zustände gezählt, die nicht vom Anfangszustand statistisch isoliert sind.

Nun endlich kommt die entscheidende Voraussetzung der Symmetrie der Übergangswahrscheinlichkeiten,

$$P_{ik} = P_{ki} \quad (9)$$

Die Begründung dieser Voraussetzung ist die mikroskopische Reversibilität der mechanischen Bewegung. Die beiden Richtungen des Übergangs zwischen zwei Zuständen werden durch die mikroskopische Bewegung nicht unterschieden. In dem Modellsystem kann dieser Sachverhalt durch die Symmetrie der Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten beschrieben werden. Die genauere Analyse dieser Voraussetzung birgt noch viele Feinheiten, auf deren Diskussion wir hier aber verzichten müssen. Das Wesentliche wird durch die Symmetrie (9) erfasst.

In unserem einfachen Modell benötigen wir von dieser Symmetrie nur die schlichte Folge

$$\sum_k P_{ik} = 1 .$$

Das führt zur Gleichung (7) auf die Lösung

$$p_{0i} = \frac{1}{n}. \quad (10)$$

Die Gleichverteilung ist nun stationär. Ist sie auch stabil, ist sie eine Gleichgewichtsverteilung, die bei kleinen Störungen nicht aus der Ruhe kommt und sich von allein wieder einstellt?

Wir sollten eine Größe finden, die für die Gleichverteilung ein Maximum hat und bei allen anderen Verteilungen zunimmt. Eine solche Größe ist

$$H = \sum_i p_i \ln \frac{1}{p_i}. \quad (11)$$

Zuerst ist H so konstruiert, dass jeder Zustand unabhängig von den anderen und strukturgleich mit den anderen einen Beitrag liefert, der nur von seiner Wahrscheinlichkeit p abhängt. Nun ist die Funktion $x \ln \frac{1}{x}$ konkav, ihr Graph ist immer nach unten gebogen, d.h. ihre zweite Ableitung ist immer negativ. Für eine solche Funktion gilt die JENSENSche Ungleichung: Der Funktionswert für ein Mittel ($f[\sum_i q_i x_i]$) verschiedener Stellen x_i ist immer größer als das Mittel der Funktionswerte ($\sum_i q_i f[x_i]$), wenn natürlich die Summe der Koeffizienten q_i gleich 1 ist:

$$f'' < 0 \text{ und } \sum_i q_i = 1 \text{ folgt } \sum_i q_i f[x_i] \leq f[\sum_i q_i x_i]. \quad (12)$$

Setzen wir in dieser Ungleichung $f = x \ln[\frac{1}{x}]$, für $x_i = p_i$ und für $q_i = 1/n$, finden wir

$$\frac{1}{n} \sum_i p_i \ln[\frac{1}{p_i}] \leq \sum_i \frac{p_i}{n} \ln[\frac{1}{\sum_k \frac{p_k}{n}}] \quad (13)$$

und aufgelöst

$$\sum_i p_i \ln[\frac{1}{p_i}] \leq \ln[n] = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \ln[\frac{1}{\frac{1}{n}}]. \quad (14)$$

Die Größe H hat also für die Gleichverteilung ein Maximum, größer als $\ln n$ kann sie nicht werden.

Setzt man nun

$$f[p_i[t + dt]] = f[\sum_k P_{ik}[dt] p_k[t]]$$

ein, so ergibt sich wegen (10)

$$f[p_i[t + dt]] \geq \sum_k P_{ik}[dt] f[p_k[t]].$$

Nach der Summation über i liefert 5

$$\sum_i f[p_i[t + dt]] \geq \sum_k f[p_k[t]]. \quad (15)$$

Diese Ungleichung enthält die vorangestellte Aussage über die Funktion H . H kann unter der Voraussetzung $\sum_k P_{ik} = 1$ nur zunehmen. Wir nennen nun die Größe H vorsichtig statistische Entropie des Systems. Wir wir noch zeigen müssen, erfüllt sie die Eigenschaften der thermodynamisch definierten Entropie S , so dass wir beide gleichsetzen können.

Vorerst klären wir noch einige wichtige Eigenschaften der statistisch gewonnenen Entropie.

Die Größe S ist unter den anderen über nach dem Schema $H = \sum_i p_i f[p_i]$ konstruierbaren Funktionen, die im Laufe des stochastischen Prozesses nur zunehmen können, dadurch ausgezeichnet, dass sie für ungekoppelte bzw. sehr schwach gekoppelte Systeme additiv ist, die Entropie zweier ungekoppelter Teilsysteme ist gleich der Summe der Entropien dieser Teilsysteme. Das ergibt sich auf folgende Weise.

Zwei Teilsysteme seien beschrieben durch Zustände i , ($i = 1, \dots, n$) und k , ($k = 1, \dots, m$). Die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen seien p_i bzw. q_k . Der Zustand des Gesamtsystems wird gekennzeichnet durch das Indexpaar $[i, k]$, die Wahrscheinlichkeitsverteilung werde mit r_{ik} bezeichnet. Sind die Teilsysteme nicht miteinander gekoppelt, dann kann die Verteilung über die Zustände des einen Systems nicht vom konkreten Zustand des anderen abhängen, es muss gelten

$$r_{ik} = p_i q_k .$$

Setzt man dies in die Formel für die Gesamtentropie ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} H &= \sum_{ik} r_{ik} \ln \frac{1}{r_{ik}} \\ &= \sum_{ik} p_i q_k \left(\ln \frac{1}{p_i} + \ln \frac{1}{q_k} \right) \\ &= \sum_i p_i \ln \frac{1}{p_i} + \sum_k q_k \ln \frac{1}{q_k} \\ &= H_1 + H_2 \end{aligned}$$

Im Fall gekoppelter Systeme ergibt sich

$$H \leq H_1 + H_2 . \quad (16)$$

Erst durch diese Eigenschaft ist die statistische Entropie H (16) vor allen anderen analogen Größen ausgezeichnet. Die Entropie ist also so konstruiert, dass die Entropie eines Systems immer kleiner gleich der Summe der Entropien der Teilsysteme ist, wobei Gleichheit im Falle der Entkopplung der Systeme eintritt.

Das absolute Maximum erreicht die Entropie für die Gleichverteilung aller Zustände: Die Bedingung **S maximal** unter der Nebenbedingung der Normierung impliziert

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \left(\sum_k f[p_k] - \lambda \left(\sum_k p_k - 1 \right) \right) = f'[p_k] - \lambda = 0 ,$$

d.h., die Wahrscheinlichkeiten sind unabhängig von k . Da f konkav ist, liegt ein echtes Maximum vor. Der stationäre Zustand $p_{0k} = \frac{1}{n}$ ist also auch statistisch stabil. Dieser Zustand stellt sich zudem als Grenzzustand ein.

Eine Matrix R_{ik} mit $\sum_k R_{ik} = 0$ und $R_{ik} = R_{ki}$ hat außer dem Eigenwert Null nur negative Eigenwerte. Bei der Berechnung von (6) werden die Komponenten zu den negativen Eigenwerten im Laufe der Zeit immer mehr unterdrückt. Ist der Eigenwert Null einfach, d.h., gibt es nur einen stationären Zustand, dann bleibt übrig:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_{ik} = a_i a_k .$$

Es gilt $a_i \propto p_{i0}$, und wegen der Normierung von a_k also $a_k = \sqrt{n^{-1}}$. Es ergibt sich

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_{ik} = \frac{1}{n}, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} p_i = \frac{1}{n}.$$

Ein abgeschlossenes System entwickelt sich immer auf seinen stationären Zustand hin, hat es diesen Zustand erreicht, so ist die Entropie maximal, und die Verteilung ist stabil. Die Entropie hat dann den Wert

$$H = \ln n \quad (17)$$

Was müssen wir etwa für ein ideales Gas einsetzen? Der Wert von n war in unserer Rechnung die Anzahl der mikroskopischen Zustände. Für das ideale Gase haben wir das räumliche Volumen für jedes einzelne Teilchen und die Oberfläche der Energiefläche

$$\sum_{A=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_A^2 = E$$

im Impulsraum einzusetzen, also

$$H = \ln[V^N \omega_{3N} (2mE)^{\frac{3N-1}{2}}].$$

Das ergibt

$$dH = N \frac{dV}{V} + \frac{3N-1}{2} \frac{dE}{E}$$

Setzen wir $\frac{3N-1}{2E} = \frac{1}{T}$ und $pV = NT$, erhalten wir die bekannte Form des ersten Hauptsatzes, nämlich

$$dE = TdS - pdV$$

mit den Zustandsgleichungen $pV = NT$ und $E = \frac{3N-1}{2}T$. Die statistische Größe H ist tatsächlich die Entropie S , T die absolute Temperatur (in Energieeinheiten). Wir haben also die statistische Begründung der Entropie gefunden haben die Sicherheit gewonnen, dass sie in der von einem Nichtgleichgewicht ausgehenden Prozess von allein nur zunehmen kann.

2 Entropie und Information

Wir kehren noch einmal zur Frage der Unordnung zurück. In der Anordnung einer Menge von Objekten ist keine Unordnung. In der Folge 0123456789 ist nicht mehr und nicht weniger Ordnung als in 0187456329, nur eben eine andere Ordnungsvorschrift (die Folge der natürlichen Zahlen n die eine, $n^3 \bmod 10$ die andere). Fänden wir eine Tastatur, wo die Buchstaben alphabetisch angeordnet sind, würden wir sagen, dass da jemand etwas durcheinandergebracht hat.

Ein Prozess allerdings, der auf einer Menge von Zeichen vorgefunden oder eingerichtet wird, kann eine Entropie haben. Wie in der thermodynamischen Sichtweise auch, sollte er eine Wahrscheinlichkeitsverteilung realisieren. Im Fall eines Textes könnte das die Häufigkeit der einzelnen Buchstaben oder Buchstabengruppen sein, im Fall eines Messprotokolls die Häufigkeit der einzelnen Messwerte.

Ein Messergebnis a_i , das dabei überhäufig (große Wahrscheinlichkeit p_i) auftritt, trägt wenig (neue) Information (*Wir haben das doch schon immer gewusst*). Ein Messergebnis,

das selten auftritt, erzeugt dagegen den Aha-Effekt. Die mittlere Information in einem Messprotokoll ist wieder mit

$$S = \sum_i p_i \ln\left[\frac{1}{p_i}\right] \quad (18)$$

brauchbar definiert: Diese Form bewährt sich bei der Beschreibung komplizierterer Objekte und Situationen.²

Die Größe (18) ist immer noch die Entropie eines Prozesses, nicht des Alphabets a_i . Man sieht das am einfachsten, wenn die gleich Folge als Folge von Buchstabenpaaren angesehen wird. Dann haben wir einen anderen Prozess, der sich nun auf die Häufigkeit der Buchstabenpaare bezieht und im Grunde auch ein neues Alphabet, das der Buchstabenpaare, benutzt. Der Wert der Entropie ist dann wieder ein anderer.

Kehren wir zu den einzelnen Buchstaben zurück, sehen wir, dass die Entropie eines Textes nicht größer als $\ln[n]$ sein kann. Ist die Entropie kleiner, kann man eine Codierung mit weniger Buchstaben und kürzerer Textlänge finden.

Die statistische Sicht legt nahe, die Entropie als dimensionslose Größe zu definieren. Dann wäre die Temperatur in Energieeinheiten darzustellen. Der Umrechnungsfaktor ist die BOLTZMANN-Konstante k . Die der Temperatur $T = 300$ K entsprechende Energie ist dann $E = kT \approx \dots\dots\dots$. Das ist unpraktisch klein, deshalb bleibt man bei Kelvin. Wenn man bedenkt, dass in 1 l Luft bei 300 K etwa 10^{26} ?..... mikroskopische Bewegungen unterschieden werden können und jeder dieser Freiheitsgrade $\frac{1}{2}kT$ Energie trägt, dann sind das Ws für 300 K.

3 Fallen

- Ohne den im Einzelnen nicht messbaren, verfolgbar oder präparierbaren Prozess, der die Wahrscheinlichkeiten in nicht zu langen Zeiten realisiert, gibt es keine Entropie.
- Insbesondere hat ein Zustand in einer endlichen Menge keine Entropie und keine Unordnung.³ Entropie findet sich dagegen in einem Prozess, in dem aus dem Elementevorrat einer Menge eine genügend lange Folge herausgegriffen wird, die wie eine zeitliche Folge die Häufigkeiten der Elemente realisiert.
- Nur im ungehemmten Gleichgewicht ist die Entropie gleich dem Logarithmus der Größe der Menge der beteiligten Zustände. Nur dann kann man von einem Maß der Anzahl der Möglichkeiten sprechen. Bereits beim Übergang von einer abzählbaren zu einer kontinuierlichen Menge muss renormiert (Unendliches abgezogen) werden. Wenn Kontakt zu einem Wärmebad in Betracht gezogen wird, gibt es eine ohnehin eine andere Formel.
- Man wählt nicht deshalb den Logarithmus, weil die Zahlen sonst zu groß werden, sondern weil die Entropie sich bei Zusammensetzungen addieren soll.

²Man findet gelegentlich, dass der Logarithmus zur Basis 2 verwendet wird. Ein Wechsel in der Basis des Logarithmus bedeutet jedoch nur die Abspaltung eines konstanten Faktors.

³Auch der Zustand eines Kinderzimmers verdient erst dann den Begriff der Entropie, wenn die Unordnung so schnell wechselt, dass auch die Kinder nichts wiederfinden.

- Auch wenn das Universum expandiert, nimmt seine Entropie dabei nicht wesentlich zu. Die Expansion bringt die einzelnen Materiekomponenten nicht aus dem Gleichgewicht, nur ihre Mischung verliert die gemeinsame Temperatur, wenn die Ausgleichsprozesse (die dann wieder einen kleinen Entropiezuwachs schaffen) zu langsam werden. Auf keinen Fall wächst die Entropie wie der Logarithmus des Volumens.
- Entropie ist keine Be- oder Entwertung (Qualität) der Energie, sondern eine eigenständige Quantität, die man bilanzieren kann.
- Der zweite Hauptsatz (die Entropie kann in einem unbeeinflussten System nicht abnehmen) hängt an der Einsicht, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten symmetrisch sind. Das sind sie auch, wenn, wie vorausgesetzt, der interne Prozessablauf nicht manipulierbar ist. Könnte man die mikroskopische Umkehrbarkeit (Symmetrie der Übergangswahrscheinlichkeiten) brechen, würde auch die Entropie dann von allein abnehmen können. Diese Konstruktionen werden unter dem Stichwort *Maxwell'sche Dämonen* untersucht.

4 Thermodynamik

Wie alle guten Größen ist auch die Entropie durch einen Erhaltungssatz definiert. Wenn Wärme eine Rolle spielt, ist Wärme eine Form der Energie, und für die Energie gibt es einen Erhaltungssatz, der hier **Erster Hauptsatz der Wärmelehre** heißt. Für die Wärmemenge gibt es keinen Erhaltungssatz, sie soll ja gerade mit anderen Energieformen austauschbar sein. Wenn man ein System in Ruhe lässt, stellt sich nach einiger Zeit (Relaxationszeit) ein Zustand ein, der sich von allein nicht mehr ändert. Stört man diesen Zustand kurzzeitig und nicht zu stark, geschieht das erneut. Veränderungen, die langsam gegen die Relaxationszeit sind, heißen quasistatisch und sind reversibel: Der Bereich der Gleichgewichtszustände wird nie verlassen. Für diese reversiblen Veränderungen gibt es einen Faktor, der aus der Wärmemenge eine Erhaltungsgröße macht (wie in der Mechanik, wo die Masse aus der Geschwindigkeit eine Erhaltungsgröße macht, nämlich den Impuls). Die zur Wärmemenge gehörende Erhaltungsgröße ist die Entropie S , der Faktor ist die (absolute) Temperatur T . Zur Erinnerung daran, dass wir nicht über die Energie äußerer Bewegung sprechen, bezeichnet man die innere Energie der Objekte mit dem Buchstaben U .

Die Änderung dU der inneren Energie U des System bei quasistatischer Zufuhr δQ_{qs} von Wärme ist einfach

$$dU = \delta Q_{\text{qs}} = TdS \quad (19)$$

Quasistatische Führung ist meist mit Arbeit verbunden, etwa durch Führung des Volumens, dann entsteht die bekannte Form

$$dU = \delta Q_{\text{qs}} + \delta A = TdS - pdV \quad (20)$$

Was geschieht bei schnelleren Prozessen? Da verlässt das System das Gleichgewicht, und nach Abschluss der äußeren Prozessführung wächst die Entropie ganz von allein. Am Ende ist

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (21)$$

Die Begründung liegt, wie wir gesehen haben, im Ablauf der inneren Prozesse, die das Gleichgewicht wieder herstellen.

In jedem physikalisch konkreten System hängt die Anzahl der Zustände eines abgeschlossenen Systems von der konkreten Struktur, d.h. von der Anzahl der Teilchen im System, von der Gesamtenergie des Systems und anderen mechanisch manipulierbaren Parametern (etwa dem Volumen) ab. Der Zusammenhang $n = n[E, N, X]$ (E ist die Energie des Systems, N die Anzahl der Teilchen im System, X symbolisiert die übrigen Strukturparameter) muss sich aus der Kenntnis der Mechanik des Systems ergeben. Zusammen mit (17) ergibt sich die Entropie als Funktion dieser Parameter: $S = S[E, N, X] = \ln n[E, N, X]$.

Stehen zwei Systeme in Kontakt miteinander, so können Prozesse stattfinden, die zwischen diesen Systemen Größen übertragen, die für ein abgeschlossenes System erhalten bleiben müssen (Energie, Teilchenzahlen, Volumen). Bleibt bei dieser Wechselwirkung der Hauptteil der mikroskopischen Prozesse unbeeinflusst, dann entstehen in den einzelnen Systemen voneinander unabhängige Verteilungen, die Entropie des Gesamtsystems ist gleich der Summe der einzelnen Entropien. Ein Beispiel sind zwei Gasvolumina: Energieaustausch kann stattfinden durch den Stoß der Molekel auf eine beiden Systemen gemeinsame elastische Wand, der Hauptteil der Stöße aber findet innerhalb der Systeme statt und wird durch den Kontakt nicht beeinflusst. Ein solcher Kontakt definiert die thermodynamische Wechselwirkung. Für jedes Teilsystem existiert eine Beziehung

$$S_\alpha = S_\alpha[E_\alpha, N_\alpha, X_\alpha] . \quad (22)$$

Die thermodynamische Wechselwirkung bewirkt nun die Veränderlichkeit der einzelnen E_α , N_α und X_α . Zwischen den einzelnen Teilsystemen ist demgemäß ein Prozeß zu berücksichtigen, der diese Größen transportiert. Sind die Strukturparameter X_α additiv (Volumen und ähnliches) so ist der Prozess nur durch die Erhaltungssätze für das Gesamtsystem

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} E_{\alpha} &= E \\ \sum_{\alpha} N_{\alpha} &= N \\ \sum_{\alpha} X_{\alpha} &= X \end{aligned} \quad (23)$$

eingeschränkt. Dieser Prozeß erreicht ein Gleichgewicht, wenn

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1[E_1, N_1, X_1]}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2[E - E_1, N - N_1, X - X_1]}{\partial E_1} &= \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0 , \\ \frac{\partial S_1[E_1, N_1, X_1]}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2[E - E_1, N - N_1, X - X_1]}{\partial N_1} &= \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0 , \\ \frac{\partial S_1[E_1, N_1, X_1]}{\partial X_1} + \frac{\partial S_2[E - E_1, N - N_1, X - X_1]}{\partial X_1} &= \frac{\partial S_1}{\partial X_1} - \frac{\partial S_2}{\partial X_2} = 0 . \end{aligned} \quad (24)$$

Die Ableitungen $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$, $\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}$ und $\frac{\xi}{T} = \frac{\partial S}{\partial X}$ sind charakteristische Parameter der Teilsysteme. Stehen die Teilsysteme in einem Kontakt miteinander, der den Austausch einer additiven Größe erlaubt, für die ein Erhaltungssatz gilt, dann sind im Gleichgewicht

die partiellen Ableitungen der Teilentropien nach diesen Größen für alle Teilsysteme identisch. Können zwei Systeme über eine schwache Wechselwirkung Energie austauschen, dann stellt sich im Gleichgewicht

$$T_1 = T_2, \quad \text{d.h.} \quad \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad (25)$$

ein. Diese partiellen Ableitungen repräsentieren die phänomenologische Temperatur.

In einem abgeschlossenen System haben alle Zustände gleiche Wahrscheinlichkeit, es treten aber nur Zustände einer bestimmten Energie auf. Durch den Kontakt mit anderen Systemen kann sich die Energie ändern, Zustände i mit verschiedenen Energien E_i werden im Prozeß miteinander verbunden, die in einem abgeschlossenen System statistisch isoliert wären. Berücksichtigen wir also nun, dass der im Modellsystem stattfindende stochastische Prozeß Zustände mit verschiedenen Energien einschließt. Das System, durch dessen Anschluß die Energieänderungen möglich werden, sei so groß, dass der Anteil der Energie des Modellsystems an der Gesamtenergie vernachlässigt werden kann und der Differentialquotient $\frac{\partial S_0}{\partial E_0}$ für das große System festliegt. Einer Verteilung p_i im Modellsystem entsprechen eine Teilentropie und eine Teilenergie

$$S = \sum_i p_i \ln \frac{1}{p_i}, \quad E = \sum_i p_i E_i.$$

Ändert sich E im Verlauf des stochastischen Prozesses, dann muss diese Änderung durch das große System ausgeglichen werden, dessen Entropie ändert sich daher um

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta E_0}{T_0} \approx -\Delta \frac{E}{T_0}.$$

Das Maximum der Gesamtentropie wird durch das Maximum von

$$s - \frac{E}{T_0} = \sum_i p_i \ln \frac{1}{p_i} - \frac{1}{T_0} \sum_i p_i E_i \quad (26)$$

unter der Normierungsbedingung $\sum_i p_i = 1$ gegeben, es entsteht eine Exponentialverteilung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p_k} \left(\sum_i p_i \ln \frac{1}{p_i} - \frac{1}{T_0} \sum_i p_i E_i - \lambda (\sum_k p_k - 1) \right) &= \ln \frac{1}{p_k} - 1 - \frac{E_k}{T_0} - \lambda = 0 \\ p_k &= \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_k}{T_0}\right] \end{aligned} \quad (27)$$

Das ist eine Art universeller barometrische Höhenformel: Die Wahrscheinlichkeit eines Zustands nimmt exponentiell mit seiner Energie ab.

Die Bedingung (26) ist auch als Maximum der Entropie des Modellsystems unter der Bedingung fester mittlerer Energie E interpretierbar. Dann ist $1/T_0$ der LAGRANGE-Multiplikator der Nebenbedingung. Die Größe Z wird aus der Normierungsbedingung bestimmt:

$$Z = \sum_k \exp\left[-\frac{E_k}{T_0}\right]. \quad (28)$$

Sie heißt Zustandssumme. Aus der Kenntnis der Funktion $Z = Z[T, E_k]$ können alle anderen Größen des Modellsystems bestimmt werden:

$$p_i = -\frac{\partial}{\partial E_k}(T_0 \ln Z), \quad S = \frac{\partial}{\partial T_0}(T_0 \ln Z), \quad E = T_0^2 \frac{\partial}{\partial T_0}(\ln Z). \quad (29)$$

Es ergibt sich

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{E_i \text{ fest}} = \frac{1}{T_0}.$$

d.h. (25) ist realisiert. Die Kombination $F = E - TS$ heißt freie Energie. Bei gegebener Temperatur T und festen Parametern N und X nimmt das System im Gleichgewicht ein Minimum der freien Energie an. Die freie Energie wird direkt aus der Zustandssumme berechnet:

$$F = -T \ln Z \quad (30)$$

Wegen (29) heißt die freie Energie ein thermodynamisches Potential. Die Potentialeigenschaft hat F nur, wenn es als Funktion von T und den N und X entsprechenden Parametern (hier E_i) gegeben ist. Die Entropie hat wegen (24) die Potentialeigenschaft, wenn sie als Funktion von E , N und X entsprechenden Parametern gegeben ist.

Die Energie eines Systems mit der Gleichgewichtsverteilung (27) kann auf zweierlei Arten verändert werden. Einmal durch die Änderung des Parameters T der Verteilung, aber auch durch die Änderung der Energiewerte E_i für die einzelnen Zustände. Letzteres entspricht mechanischer Arbeit am System. Befindet sich das System im Zustand i , ist die zu leistende Arbeit dE_i . Die Beeinflussung der Energie des Systems durch den Parameter T geschieht ohne äußere Arbeit am System, vielmehr müssen dazu die Eigenschaften des Wärmebades verändert werden, denn das Wärmebad bestimmt die mittlere Energie bei festen E_i . Die äußere mechanische Arbeit wird gegeben durch die Differentialform

$$\delta A = \sum_k p_k dE_k. \quad (31)$$

Mit der Wahrscheinlichkeit p_k muss dE_k aufgewendet werden. Die Form der p_k wird entsprechend (29) substituiert:

$$\delta A = \sum_k \frac{\partial F}{\partial E_k} dE_k. \quad (32)$$

Insgesamt ergibt sich

$$dF = \sum_k \frac{\partial F}{\partial E_k} dE_k + \frac{\partial F}{\partial T} dT = \delta A - SdT. \quad (33)$$

Das Differential der Energie des Systems ist daher in der Form

$$dE = d(F + TS) = TdS + \delta A \quad (34)$$

darstellbar. Hier steht: Die Energie des Systems wird auf mechanischem Wege (δA) und über die Kopplung der mikroskopischen Prozesse zwischen System und Wärmebad geändert. Die nicht makroskopisch mechanische Form des Energieaustausches ist der Wärmetransport, die Bezeichnung Wärmebad für das angekoppelte große System ist damit gerechtfertigt. Der statistische Ablauf der mikroskopischen Prozesse impliziert die

Möglichkeit einer makroskopisch nichtmechanischen Energieübertragung, deren Eigenschaften Gegenstand der Thermodynamik sind. Andererseits bedeutet diese Erklärung der thermischen Phänomene ihren Anschluß an die klassische Mechanik. Die übertragene Wärmemenge wird durch $\delta Q = T dS$ gegeben. Die Wärmemenge ist nur infinitesimal definiert. Die Differentialform ist nicht integrierbar, man kann nicht vom Wärmehalt eines Systems sprechen, nur von seinem Energieinhalt U . Von dieser Nichtintegrierbarkeit der Wärmemenge hängt die Existenz periodisch arbeitender Wärmekraftmaschinen ab: Eine solche Maschine durchläuft einen Zyklus von Zuständen, und ist nach einem Umlauf die gesamte aufgenommene Wärme $\oint \delta Q$ von Null verschieden, so ergibt sich die gesamte aufgenommene Arbeit $\oint \delta A$ über

$$\oint \delta Q + \oint \delta A = \oint dU = 0 \quad (35)$$

Eine Maschine, die in einem Zyklus insgesamt Wärme aufnimmt, muss mechanische Arbeit leisten und umgekehrt. Es ist keine periodisch arbeitende Maschine möglich, die nichts an ihrer Umgebung verändert außer durch ihre Arbeit und die Arbeit leistet. Es ist immer ein Wärmelieferant nötig (**1. Hauptsatz der Thermodynamik**).

Ein System, das durch thermische Kopplung an ein Wärmebad mehrere Energiewerte annehmen kann, über die sich dann eine Exponentialverteilung einstellt, heißt kanonisches Ensemble. Eine wichtige Verallgemeinerung entsteht, wenn nicht nur Energieaustausch mit einem Reservoir in Betracht gezogen wird, sondern auch Teilchenaustausch. Den Zuständen des Modellsystems entsprechend im folgenden nicht nur bestimmte Energiewerte E_k , sondern auch bestimmte Teilchenzahlen N_{Ak} (die Sorte ist durch A bezeichnet, im der Zustand des Systems durch k). Auf diese Weise können Diffusionsgleichgewichte und chemische Reaktionen beschrieben werden.

Ein System, dessen Zuständen verschiedene Werte N_A zugeordnet sind, zerfällt in statistisch isolierte Zustandsgruppen, wenn kein entsprechender Teilchenaustausch mit anderen Systemen stattfinden kann, bzw. wenn keine genügend allgemeinen chemischen Reaktionen möglich sind.

Das Modellsystem sei in Kontakt mit einem sehr großen System, gegen dessen Energie und Teilcheninhalt das Modellsystem vernachlässigt werden kann. Analog (26) ist die Änderung der Entropie des Reservoirs bei der Abgabe der Energie ΔE und der Teilchenzahl ΔN an das Modellsystem

$$\Delta S_0 = -\frac{\partial S_0}{\partial E} \Delta E - \frac{\partial S_0}{\partial N} \Delta N .$$

Der Zustand des Reservoirs soll davon nur unwesentlich beeinflusst werden, d.h. $\frac{\partial S_0}{\partial E} = \frac{1}{T}$ und $\frac{\partial S_0}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$ sollen festgelegt sein. Dann wird das Maximum der Gesamtentropie gegeben durch das Maximum von

$$S - \frac{E}{T} + \frac{\mu N}{T} \quad (36)$$

oder das Minimum von

$$\Psi = E - TS - \mu N , \quad (37)$$

wobei diese Größen nur für das System ohne Reservoir berechnet werden. Das Reservoir sichert nur die Konstanz der Parameter T und μ . Es entsteht wieder eine Exponentialver-

teilung

$$p_k = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{1}{T}(E_k - \mu N_k)\right]. \quad (38)$$

Das Potential Ψ ist durch die Zustandssumme gegeben,

$$\Psi[T, \mu, E_k, N_k] = -T \ln Z = -T \ln\left[\sum_k \exp\left[-\frac{1}{T}(E_k - \mu N_k)\right]\right]. \quad (39)$$

und bestimmt alle anderen Größen des Systems analog (29):

$$p_k = \frac{\partial \Psi}{\partial E_k}, \quad S = -\frac{\partial \Psi}{\partial T}, \quad N = -\frac{\partial \Psi}{\partial \mu}, \quad E = \Psi + TS + \mu N. \quad (40)$$

Werden mehrere Teilchensorten A ausgetauscht, dann hat man N und μ mit A zu indizieren und über diesen Index zu summieren, wo das Produkt μN auftritt.

Das so definierte System heißt großkanonisch. Äußere mechanische Arbeit kann am System wieder durch Variation der Energien E_k der einzelnen Zustände modelliert werden. Die Teilchenzahlen N_k dagegen gehören zu den Charakteristiken eines Zustandes, Änderung von N_k bedeutet Übergang zu einem anderen Zustand. Die Folge N_k ist durch Arbeit allein unveränderlich. Die mittlere äußere Arbeit bei einer Änderung dE_k ist

$$\delta A = \sum_k \frac{\partial \Psi}{\partial E_k} dE_k. \quad (41)$$

Damit lautet das Differential von Ψ

$$d\Psi = \delta A - SdT - Nd\mu.$$

Mit der Formel (40) für die Energie des Systems ergibt sich schließlich

$$dE = TdS + \delta A + \mu dN. \quad (42)$$

Die Energie des Systems kann erhöht werden durch Wärmezufuhr ($\delta Q = TdS$), durch Arbeit am System ($\delta A_{\text{mech}} = \sum_i p_i dE_i$) und durch Teilchenzufuhr ($\delta A_{\text{chem}} = \sum_i \mu_i dN_i$). Der Parameter μ bezeichnet den Energiezuwachs pro Teilchen, er heißt chemisches Potential. Der Anteil δA_{chem} an der Energiezufuhr stellt eine chemische Arbeit dar.

5 Systeme aus gleichartigen Teilchen

Die einfachste und zugleich wichtigste Realisierung des großkanonischen Systems wird in einem allgemeinen System aus vielen gleichartigen Teilchen beobachtet, die alle nur schwach miteinander wechselwirken. Dann besitzt jedes Teilchen eine Reihe von Teilchenzuständen α mit der Energie ϵ_α , und der Zustand des Gesamtsystems ist durch eine bestimmte Anordnung der Teilchen in den Teilchenzuständen gekennzeichnet. Betrachten wir das Teilsystem, das aus allen Teilchen besteht, die sich im Teilchenzustand α befinden. Dieses Teilsystem hat die Energie $n\epsilon_\alpha$ und die Teilchenzahl n , wenn es von n Teilchen besetzt ist, d.h., wenn n Teilchen in diesem Zustand sind. Das so definierte Teilsystem steht im Energie- und Teilchenzahlkontakt mit dem Rest des Systems, der ein

Reservoir gegenüber dem Teilsystem darstellt. Die Zustände des Teilsystems werden mit n numeriert. Die Verteilung ist großkanonisch.

$$p_n = \frac{1}{Z} (\exp[-\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{T}])^n \quad (43)$$

ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich n Teilchen im Teilchenzustand α befinden. Im Gleichgewicht haben T und μ für alle Teilchenzustände gleiche Werte.

Die Zustandssumme soll für zwei Fälle berechnet werden. Im ersten Fall können sich beliebig viele Teilchen im gleichen Teilchenzustand befinden, die Zustandssumme ist eine unendliche Reihe:

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\exp[-\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{T}] \right)^k = \left(1 - \exp[-\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{T}] \right)^{-1} \quad (44)$$

Im zweiten Fall können nie zwei Teilchen im gleichen Teilchenzustand sein, jedes Teilchen füllt den Zustand, in dem es sich befindet, formal aus. Die Zustandssumme besteht dann nur aus zwei Summanden:

$$Z = 1 + \exp[-\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{T}] \quad (45)$$

Aus der Zustandssumme ergibt sich die mittlere Teilchenzahl im betrachteten Teilchenzustand, die mittlere Besetzungszahl des Zustands.

$$\bar{n}_\alpha = \sum_n n p_n = \frac{1}{\exp[\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{T}] - 1} \quad (46)$$

falls beliebig viele Teilchen den gleichen Zustand haben können, und

$$\bar{n}_\alpha = \sum_n n p_n = \frac{1}{\exp[\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{T}] + 1} \quad (47)$$

falls zwei Teilchen nicht den gleichen Zustand haben können. Als erste Teilchensorte, für die der zweite Fall eintritt, wurden die Elektronen identifiziert. Nur unter Annahme des PAULI-Prinzips — Elektronen können einen Zustand nur einfach besetzen — kann erklärt werden, weshalb in der Reihe der chemischen Elemente bestimmte Eigenschaften periodisch wiederkehren und keine monotone Veränderung mit der Kernladungszahl beobachtet wird. Die Quantenmechanik begründet auch das Auftreten der zwei Fälle für die Besetzungsmöglichkeit eines Teilchenzustands. Teilchen mit der Eigenschaft, jeden Zustand nur einfach zu besetzen, heißen Fermionen, die anderen heißen Bosonen.

Zusammen mit der Kenntnis des Spektrums der Teilchenzustände liefern die Formeln (46) und (47) die Physik der Gleichgewichtszustände in einem Vielteilchensystem. Ist die Temperatur T und die Gesamtteilchenzahl des Systems gegeben, dann hat man das chemische Potential über die Bedingung

$$N = \sum_\alpha \frac{1}{\exp[\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{T}] \pm 1}$$

zu berechnen.

Die Statistik des BOSE-Teilchens erfordert die Existenz eines Teilchenzustands niedrigster Energie, das chemische Potential liegt immer unter diesem Energiewert. Für sehr

tiefe Temperaturen (T gegen 0) wird die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustands mit $\epsilon_\alpha > \mu$ immer kleiner. In der Grenze sind alle diese Zustände unbesetzt. Bei Erhaltung der Teilchenzahl sammeln sich alle Teilchen im Zustand niedrigster Energie (das man dann BOSE-Kondensat nennt). Das chemische Potential konvergiert dann gegen diesen Wert.

In der Statistik der FERMI-Teilchen trennt der Wert des chemischen Potentials die Zustände hoher Besetzungszahl ($\epsilon_\alpha < \mu$) von den Zuständen niedriger Besetzungszahl ($\epsilon_\alpha > \mu$). Das chemische Potential heißt deshalb auch FERMI-Grenze. Für sehr tiefe Temperaturen sammeln sich alle Teilchen in den Teilchenzuständen unterhalb dieser FERMI-Grenze. In diesem Fall wird der Wert der Grenzenergie durch das Teilchenzustandsspektrum und die Gesamtteilchenzahl bestimmt: μ ist dann der Wert, für den gerade N Teilchenzustände mit einer Energie kleiner μ existieren.

$$N = \sum_{\substack{\alpha \\ \epsilon_\alpha < \mu}} 1 \quad (48)$$

Die Sprungfunktion

$$\lim n = \Theta[\mu - \epsilon] = \begin{cases} 0 & \text{für } \mu < \epsilon \\ 1 & \text{für } \mu > \epsilon \end{cases}$$

wird bei Temperaturen ungleich Null verwischt. Das Energieintervall, in dem n wesentlich von 0 bzw. 1 verschieden ist, hat die Breite

$$\Delta E \approx 2T. \quad (49)$$

In der Herleitung der Formeln (46) und (47) wird der Teilchenzustand α als thermodynamisches Teilsystem betrachtet. Untersucht man nun das einzelne Teilchen als Teilsystem, so findet man (46) und (47) nicht bestätigt. Das einzelne Teilchen ist ein kanonisches System, es steht im Energiekontakt zu allen anderen Teilchen. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Teilchen im Zustand α befindet, ist

$$p_\alpha = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{\epsilon_\alpha}{T}\right] \quad (50)$$

Die mittlere Anzahl von Teilchen im Zustand α ist gleich $\bar{n}_\alpha = Np_\alpha$, was sich in der Form

$$\bar{n}_\alpha = \exp\left[-\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{T}\right] \quad (51)$$

darstellen läßt. Allerdings gilt die Formel (50) nur, wenn das einzelne Teilchen auch prinzipiell verfolgt werden kann. Deshalb finden wir hier eine dritte Form neben (46) und (47). Wenn jetzt jedes einzelne Teilchen als individuelles wohldefiniertes System angesehen wird, charakterisiert die Besetzungszahl n den Zustand des Teilsystems α , das in der Ableitung von (46) und (47) betrachtet wurde, nicht vollständig. Zustände von α mit gleichem n können sich dadurch unterscheiden, dass die Besetzungszahl n von verschiedenen Teilchen realisiert wird. Die Formeln (46) und (47) setzen aber (vorhin stillschweigend) voraus, dass es nicht darauf ankommt, welche Teilchen im System sind, sondern nur wie viele Teilchen im System sind. Im Gegensatz zu (51) werden dort die Teilchen also nicht unterschieden.

Die Quantenmechanik klärt, wieso gleichartige Teilchen als prinzipiell ununterscheidbar angesehen werden müssen, wieso also die Besetzungszahlen (46) und (47) beobachtet werden und (51) nur als Grenzfall für sehr kleine Besetzungszahlen realisiert wird.

Bei sehr großen Energien ϵ_α wird $\exp[\frac{\epsilon_\alpha - \mu}{T}]$ sehr viel größer als Eins, die drei Formeln sind dann nahezu gleich. Für solch niedrige Besetzungszahlen kommt eben auf sehr viele Teilchenzustände nur ein Teilchen, so dass die durch Teilchenpermutation entstehende Vielfachheit hier vernachlässigbar gegen die Unterschiede ist, die sich bei höheren Besetzungszahlen ergeben.

Sind die Teilchenzustände diskret und ist der Zustand niedrigster Energie eindeutig, dann sammeln sich bei niedrigen Temperaturen Bosonen nur in diesem Zustand. Das Gesamtsystem ist dann mit Sicherheit in einem bestimmten Zustand, die Entropie ist Null. Für $T \rightarrow 0$ hängt die Verteilung auch nicht davon ab, welche speziellen Werte ϵ_α die einzelnen Teilchenzustände haben, die Entropie ist für $T \rightarrow 0$ also auch unabhängig von den Arbeitsparametern ϵ_α . Ähnliches gilt für Fermionen. Am Punkt $T \rightarrow 0$ sind alle Zustände α unterhalb einer Grenze (der FERMI-Grenze) besetzt, alle Zustände darüber unbesetzt. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen ist das Gesamtsystem wieder sicher in einem bestimmten Zustand, die Entropie wird Null.