

Kapitel 8

Statistik von Quantensystemen

Einige Vorbemerkungen sollen dazu dienen, die Statistik eines Quantensystems besser zu durchdringen. Insbesondere verdient die statistische Interpretation der Quantenmechanik eine tiefergehende Betrachtung.

8.1 Statistischer Operator

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen einem "reinen Zustand" und einem "gemischten Zustand". Der Unterschied wird am einfachsten an einem Beispiel deutlich. Man betrachte ein einzelnes Quantensystem, z.B. ein Atom. Die Elektronen in diesem Atom können verschiedene Eigenzustände $|m\rangle$ annehmen. Nun liege das Atom aber nicht einfach in einem dieser Zustände vor, sondern in einem Zustand $|\psi\rangle = \sum_m a_m |m\rangle$. Eine Messung an diesem Atom wird ergeben, dass jeder Zustand $|m\rangle$ mit Wahrscheinlichkeit $p_m = |a_m|^2$ vorliegt. Hat man nun ein Ensemble aus N gleichen Atomen vorliegen, die alle im gleichen Zustand $|\psi\rangle$ präpariert wurden, so gilt auch hier $p_m = |a_m|^2$ für die Wahrscheinlichkeit, ein Atom im Zustand $|m\rangle$ anzutreffen.

Im Unterschied zu jenem "reinen Zustand" betrachte man nun als "gemischten Zustand" ein System aus N Atomen, von denen manche im Zustand $|1\rangle$ vorliege, andere im Zustand $|2\rangle$ etc. Die entsprechende Häufigkeit sei durch $N \cdot p_m$ gegeben. Auch hier beträgt die Wahrscheinlichkeit, eines der Atome im Zustand $|m\rangle$ anzutreffen, p_m .

Der Unterschied zwischen beiden Systemen (dem im reinen Zustand

und dem im gemischten Zustand) wird im **statistischen Operator** $\hat{\rho}$ bzw. in der **Dichtematrix** ρ_{mn} [=Matrixdarstellung von $\hat{\rho}$ in einer gegebenen Basis; beide Bezeichnungen werden oft synonym verwendet] deutlich. Für ein Ensemble aus Teilchen, das mit Wahrscheinlichkeit q_i im Zustand $|\psi_i\rangle$ vorliegt, ist der statistischen Operator durch

$$\hat{\rho} = \sum_i q_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (8.1)$$

gegeben. Jeder dieser Zustände kann als Linearkombination der Basiszustände, d.h. als $|\psi_i\rangle = \sum_m a_m^{(i)} |m\rangle$, dargestellt werden. Daraus ergibt sich die Dichtematrix zu

$$\rho_{mn} = \langle m | \hat{\rho} | n \rangle = \sum_i q_i \langle m | \psi_i \rangle \langle \psi_i | n \rangle = \sum_i q_i a_m^{(i)} a_n^{(i)*} \quad (8.2)$$

Im oben erwähnten *reinen Zustand* findet man also eine Dichtematrix von

$$\rho_{mn}^{rein} = a_m a_n^* \quad (8.3)$$

während der oben angegebene *gemischte Zustand* eine Dichtematrix von

$$\rho_{mn}^{gemischt} = \sum_{m'} p_{m'} \langle m | m' \rangle \langle m' | n \rangle = p_m \delta_{mn} \quad (8.4)$$

aufweist. Beide Dichtematrizen haben offenbar die gleichen Diagonalelemente (p_m), aber unterschiedliche Nichtdiagonalelemente. Die beiden statistischen Operatoren sind also verschieden. Durch die Angabe des statistischen Operators (bzw. der Dichtematrix) ist der Zustand eines Ensembles vollständig beschrieben, und zwar sowohl in Hinblick auf die quantenmechanischen Zustände, in denen jedes Einzelsystem auftreten kann, als auch in Hinblick auf die Wahrscheinlichkeiten, mit denen solch ein Zustand auftritt (z.B. dadurch, dass viele Atom im thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet werden und einige Atom im Grundzustand, andere in angeregten Zuständen vorkommen).

Der statistische Operator ist von zentraler Bedeutung bei der Bestimmung von Erwartungswerten von Observablen. Diese werden durch hermitesche Operatoren \hat{A} ausgedrückt. Der Erwartungswert bestimmt sich als **Spur**:

$$\langle A \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{A}) \quad (8.5)$$

Falls ein VONS gegeben ist, kann die Spur eines Operators als Summe der Diagonalelemente seiner Matrix-Darstellung B_{mn} berechnet werden:

$$\text{Sp}(\hat{B}) = \text{Sp}(\underline{B}) = \sum_m B_{mm} \quad . \quad (8.6)$$

Beispiel: Erwartungswert des Einheits-Operators.

$$1 = \langle \hat{1} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{1}) = \text{Sp}(\hat{\rho}) \quad . \quad (8.7)$$

Diese "Normierungsvorschrift" für $\hat{\rho}$ ist durch $\hat{\rho} = \sum_i q_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ automatisch erfüllt.

Beispiel: der Erwartungswert der Energie eines Atoms berechnet sich bei dem oben erwähnten reinen Zustand aus dem Operator $\hat{\rho}\hat{H}$, der die Matrixdarstellung $\langle m|\hat{\rho}\hat{H}|n\rangle = a_m a_n^* E_n$ hat. Der Erwartungswert der Energie beträgt also

$$\langle E \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho}\hat{H}) = \sum_m \langle m|\hat{\rho}\hat{H}|m\rangle = \sum_m a_m a_m^* E_m = \sum p_m E_m \quad (8.8)$$

in Einklang mit den bisherigen Erkenntnissen der Quantenmechanik. Bei dem oben erwähnten gemischten Zustand hat $\hat{\rho}\hat{H}$ die Matrixdarstellung $\langle m|\hat{\rho}\hat{H}|n\rangle = p_m E_m \delta_{mn}$, ist also diagonal, und liefert einen Erwartungswert der Energie von

$$\langle E \rangle = \text{Sp}(\langle m|\hat{\rho}\hat{H}|n\rangle) = \sum_m \langle m|\hat{\rho}\hat{H}|m\rangle = \sum_m p_m E_m \quad . \quad (8.9)$$

In beiden Fällen ergibt sich also der gleiche Erwartungswert der Energie. Manche Operatoren werden aber Erwartungswerte aufweisen, die im reinen und gemischten Zustand verschieden sind!

Man zeigt leicht, dass die Spur invariant gegen Basistransformation ist, und dass die Spur eines Produktes aus Operatoren (bzw. Matrizen) invariant ist gegenüber zyklischer Vertauschung der Faktoren:

$$\text{Sp}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}) = \text{Sp}(\hat{B}\hat{C}\hat{A}) \quad (8.10)$$

$$\text{bzw.} \quad \text{Sp}(\underline{ABC}) = \text{Sp}(\underline{BCA}) \quad (8.11)$$

Der statistische Operator ist nicht notwendig zeitlich konstant, sondern unterliegt oft zeitlichen Veränderungen. Diese werden grundsätzlich durch den Hamilton-Operator des Systems getrieben: aus $(\partial/\partial t)|\psi\rangle = 1/(i\hbar)\hat{H}|\psi\rangle$ folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} &= \sum_i q_i \left(\frac{\partial}{\partial t}|\psi_i\rangle \right) \langle\psi_i| + |\psi_i\rangle \left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi_i| \right) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_i q_i \left(\hat{H}|\psi_i\rangle\langle\psi_i| - |\psi_i\rangle\langle\psi_i|\hat{H} \right) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (8.12) \end{aligned}$$

(von Neumann-Gleichung). Thermodynamisches Gleichgewicht setzt also voraus, dass der zugehörige statistische Operator mit dem Hamiltonian kommutiert, damit sich $\hat{\rho}$ zeitlich nicht mehr ändert. Aus dem Statistischen Operator erhält man übrigens sofort auch die Entropie, und zwar als

$$S = -k_B \text{Sp}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \equiv -k_B \langle \ln \hat{\rho} \rangle \quad (8.13)$$

Abschließend sei bemerkt, dass der Sinn und Zweck des Statistischen Operators gewissermaßen darin liegt, die statistische Interpretation (bzw. die Wahrscheinlichkeitsrechnungen) innerhalb der Quantenmechanik und der Thermodynamik/Statistik miteinander zu vereinheitlichen. In der Quantenmechanik liegt statistische Interpretation im Rahmen des Konzepts der Wellenfunktionen und Zustände vor (Messprozess etc.). Im Rahmen der statistischen Thermodynamik resultiert statistische Interpretation aus der Unbestimmtheit des Systems, das letztlich nur durch wenige makroskopische Größen (Energie, Volumen etc.) charakterisiert wird und ansonsten in seinen internen Freiheitsgraden völlig freie Hand hat und das auch nutzt. Beide Arten von "Statistik" werden vom Statistischen Operator gleichermaßen erfasst.

8.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Die mikrokanonische Gesamtheit war bereits Gegenstand der Einführungsvorlesung.

Zur Erinnerung: Hier werden (z.B. bei einem Gas) die Energie E , das Volumen V und die Teilchenzahl N vorgegeben (bei anders gearteten Systemen ggf. andere Größen; die Energie ist aber immer dabei).

Man ordnet dem System nun einen Statistischen Operator zu (klassisch oder quantenmechanisch; hier im folgenden quantenmechanisch):

$$\hat{\rho} = \sum_n p(E_n) |n\rangle \langle n| \quad (8.14)$$

mit $|n\rangle =$ Eigenzustände zum Hamiltonian und Wahrscheinlichkeiten

$$p(E_n) = \begin{cases} \frac{1}{M(E)} & \text{für } E \leq E_n \leq E + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (8.15)$$

D.h. Zustände mit zu E passender Energie treten auf (und zwar mit einer Wahrscheinlichkeit $1/M(E)$, wobei $M(E)$ die Zahl der Zustände im Intervall $[E...E+\Delta]$ angibt); Zustände mit nicht passender Energie treten nicht auf. Die Intervalllänge Δ wird willkürlich gewählt; sie ist klein und spielt für die thermodynamischen Eigenschaften letztlich keine Rolle.

Aus diesem Statistischen Operator bestimme man dann die Entropie

$$S = -k_B \text{Sp}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (8.16)$$

als Funktion von E (und V etc.) und verwende sie als thermodynamisches Potenzial, d.h. durch Ableitungen bekommt man alle thermodynamischen Größen; bei einem Gas (oder Flüssigkeit) mit N Teilchen im Volumen V etwa:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad P = T \cdot \frac{\partial S}{\partial V} \quad \mu = -T \cdot \frac{\partial S}{\partial N} \quad (8.17)$$

8.3 Kanonische Gesamtheit

Die kanonische Gesamtheit war ebenfalls bereits Gegenstand der Einführungsvorlesung.

Im Unterschied zur mikrokanonischen Gesamtheit wird hier nicht die Energie E , sondern die Temperatur T des Systems vorgegeben. In der Praxis geschieht dies durch thermischen Kontakt mit einem (wesentlich größeren) Wärmebad, das bei der Temperatur T gehalten wird. Zwischen dem betrachteten System und dem Wärmebad kann Energie ausgetauscht werden; dementsprechend ist die Energie der betrachteten Systems nun keine Konstante mehr, sondern fluktuiert um ihren Mittelwert $\langle E \rangle$. Wenn bei solch einem System von "Energie" die Rede ist, meint man typischerweise ihren Erwartungswert. Übliche Fluktuationen betragen $\langle E \rangle / \sqrt{N}$; d.h. bei genügend großen Systemen spielen die Fluktuationen keine Rolle — wohl aber bei kleinen Systemen, z.B. einem einzelnen Molekül. In diesem Zusammenhang tritt ein anderes thermodynamisches Potenzial in Erscheinung, nämlich die Freie Energie $F(T, \dots)$. Sie kann auf zweierlei Art und Weise bestimmt werden:

1. Legendre-Transformation: man berechne F als $F = E - TS$ (z.B. aus den Ergebnissen des mikrokanonischen Ensembles) und ersetze die funktionale Abhängigkeit von E durch funktionale Abhängigkeit von T .

2. Oder aus dem Statistischen Operator

$$\hat{\rho}_K = \frac{1}{Z_K} \exp(-\beta \hat{H}) \quad , \quad (8.18)$$

wobei

$$Z_K = \text{Sp}(\exp(-\beta \hat{H})) \quad (8.19)$$

die kanonische Zustandssumme ist und $\beta = 1/k_B T$. Hieraus gewinnt man mittels

$$F(T, \dots) = -k_B T \ln(Z_K) \quad (8.20)$$

die Freie Energie, und hieraus sämtliche Größen (z.B. bei N Gas-/Flüssigkeitsteilchen in Volumen V):

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial N} \quad (8.21)$$

und z.B. für den Erwartungswert der Energie

$$\langle E \rangle = \langle \hat{H} \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{H}) = \dots = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_K) \quad (8.22)$$

Ein Beispiel, an dem unter anderem deutlich wird, dass die quantenmechanische Vorgehensweise für hohe Temperaturen oft (aber nicht immer) das gleiche Ergebnis liefert wie die klassische Rechnung:

Man betrachte ein freies Teilchen, eingesperrt im Volumen V .

- Im Rahmen der klassischen kanonischen Gesamtheit erhält man als Zustandssumme das Ergebnis $Z_{K,cl} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \equiv V/\lambda^3$ (vgl. Einführungsvorlesung), wobei hier die "thermische Wellenlänge" $\lambda := h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ benutzt wird.
- Im Rahmen der quantenmechanischen kanonischen Gesamtheit überlegt man sich zunächst, dass in einem Kasten der Größe $V = L_1 \times L_2 \times L_3$ (mit unendlich hohen Wänden) die Energie-Eigenzustände durch $E_{n_1, n_2, n_3} = h^2 n_1^2 / (8mL_1^2) + h^2 n_2^2 / (8mL_2^2) + h^2 n_3^2 / (8mL_3^2)$ gegeben sind ($n_j = 1, 2, \dots$) und dass daraus eine Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_{K,qm} &= \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{h^2 n_1^2}{8mL_1^2} - \beta \frac{h^2 n_2^2}{8mL_2^2} - \beta \frac{h^2 n_3^2}{8mL_3^2}\right) \\ &= \left[\sum_{n_1=1}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{h^2 n_1^2}{8mL_1^2}\right) \right] \cdot \dots \end{aligned}$$

resultiert. Für hohe Temperaturen kann man jede der drei Summen durch ein Integral ersetzen und erhält

$$\begin{aligned} Z_{K,qm} &\approx \left[\int_0^\infty dn_1 \exp\left(-\beta \frac{h^2 n_1^2}{(8mL_1^2)}\right) \right] \cdot \dots \\ &= \left[\frac{L_1}{h} \sqrt{2\pi m k_B T} \right] \cdot \dots = \frac{L_1 L_2 L_3}{\lambda^3} = \frac{V}{\lambda^3} \end{aligned}$$

in Einklang mit dem klassischen Ergebnis. Natürlich gilt dies nicht bei niedrigen Temperaturen (genauer: bei solch niedrigen Temperaturen, dass die thermische Wellenlänge mit den Abmessungen L_j vergleichbar ist); in solch einem Fall würden sich Abweichungen ergeben.

Bei manchen Systemen führen klassische und quantenmechanische Rechnungen auch bei hohen Temperaturen zu unterschiedlichen Ergebnissen.

Beispiel: Ausrichtung eines Elektronenspins im Magnetfeld (entlang z -Achse) bei hoher Temperatur, zu bestimmen aus der Freien Energie $F(T, B_z)$ mittels "Magnetisierung" $M = -\partial F / \partial B_z$.

Quantenmechanische Rechnung: mittels $\hat{H} = g\mu_B B_z \hat{S}_z$

Klassische Rechnung: mittels $E = -\vec{\mu} \vec{B}$, wobei die Norm des magnetischen Dipols $|\vec{\mu}| = \mu_B$ beträgt.

8.4 Großkanonische Gesamtheit

Hier wird nicht die Teilchenzahl N vorgegeben, sondern man nimmt an, dass das betrachtete System sich im Teilchenaustausch-Gleichgewicht mit einem Reservoir befindet (z.B. durch eine teilchendurchlässige Membran hindurch), welches ein "chemisches Potenzial" μ vorgibt. Durch den Teilchenaustausch mit dem Reservoir ist von N streng genommen nur der Mittelwert/Erwartungswert $\langle N \rangle$ bekannt, der einer Schwankung ΔN unterliegt. Das chemische Potenzial spielt eine ähnliche Rolle wie die Temperatur bei der Energie: wenn z.B. im Reservoir μ erhöht wird (z.B. dadurch, dass dort die Teilchendichte steigt), so werden Teilchen durch die Membran ins betrachtete System hineingetrieben, d.h. $\langle N \rangle$ steigt.

Praktisches Beispiel: bei einem Gas oder bei der Konzentration von Ionen in einer Flüssigkeit o.ä. hängt das chemische Potenzial mit der Teilchendichte zusammen, $\mu \sim \ln \rho$, d.h. je mehr Teilchen vorhanden sind, desto höher ist das chemische Potenzial. Teilchenstrom

durch eine Membran hindurch erfolgt vom höheren zum niedrigeren chemischen Potenzial, d.h. von höherer Teilchenkonzentration zu niedrigerer Teilchenkonzentration.

Die Unterscheidung zwischen N (d.h. bekannt) und $\langle N \rangle$ (d.h. nur Erwartungswert bekannt) ist oft müßig, vor allem bei makroskopischen Systemen, da dort $\Delta N \sim \sqrt{\langle N \rangle}$, also relative Schwankung $\Delta N / \langle N \rangle \sim 1 / \sqrt{\langle N \rangle} =$ unmessbar klein.

Das gilt aber nicht immer. Man betrachte etwa einen einzelnen Adsorptionsplatz auf einer Festkörperoberfläche, z.B. den Adsorptionsplatz eines Wassermoleküls, im Gleichgewicht mit der Atmosphäre darüber. Je nach Wasserkonzentration in der Atmosphäre wird der Adsorptionsplatz besetzt sein oder auch nicht, bzw. genauer: er wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit besetzt sein ($N=1$) oder unbesetzt sein ($N=0$), und die Wahrscheinlichkeit q für Besetzung wird von mit steigender Wasserkonzentration in der Atmosphäre (also mit steigendem chemischen Potenzial) zunehmen. Hier gilt offenbar $\langle N \rangle = q$, und ΔN wird von gleicher Größenordnung sein [$\mathcal{O}(1)$], d.h. hier muss zwischen N und $\langle N \rangle$ sauber unterschieden werden.

Da die Möglichkeit des Teilchenaustauschs praktisch immer auch die Möglichkeit des Energieaustauschs mit sich bringt, ist es nur logisch, dass man auch die Temperatur vorgibt. Folgerichtig arbeitet man im großkanonischen Ensemble mit der Temperatur und dem chemischen Potenzial und definiert als entsprechendes thermodynamisches Potenzial das "Großkanonische Potenzial" $\Phi(T, V, \mu)$. Ähnlich wie beim Übergang vom mikrokanonischen zum kanonischen Ensemble kann man es über eine Legendre-Transformation erhalten, d.h. $\Phi = F - \mu N$ ($F =$ Freie Energie), und sämtliche Funktionen werden durch (T, V, μ) ausgedrückt.

Alternativ erfolgt die Bestimmung von $\Phi(T, V, \mu)$ mittels der großkanonischen Zustandssumme, d.h. $\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_{GK}$, wobei die Zustandssumme durch

$$Z_{GK} = \text{Sp}(\exp(-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N})) \quad (8.23)$$

gegeben ist. Während der erste Term, $\exp(-\beta \hat{H})$, aus dem kanonischen Ensemble bekannt ist, tritt der zweite Term, $\exp(\beta \mu \hat{N})$, neu auf. Hier bedeutet \hat{N} den Operator der Teilchenzahl im betrachteten System. Der zugehörige statistische Operator lautet dann

natürlich

$$\hat{\rho}_{GK} = \frac{1}{Z_{GK}} \exp(-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}) \quad (8.24)$$

Diese Formulierung ist stark an die Quantenmechanik angelehnt; für klassische Systeme ersetze man die Operatoren durch die entsprechenden Funktionen und ggf. die Zustandssummen durch Zustandsintegrale; somit lautet etwa die Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$\rho_{GK} = \frac{1}{N! h^{3N} Z_{GK}} \exp(-\beta H(q, p) + \beta \mu N) \quad (8.25)$$

In beiden Fällen resultiert der zweite Term in der Exponentialfunktion (analog zur Einführung des kanonischen Ensembles) aus der Maximierung der Gesamtentropie des Gesamtsystems aus dem betrachteten System und dem Reservoir.

Als Beispiel für ein klassisches System betrachte man das klassische ideale Gas im Volumen V (für die Details vergleiche man mit den Ergebnissen für ein Gas aus N Teilchen im kanonischen Ensemble):

$$\begin{aligned} Z_{GK} &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \cdot \underbrace{\frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d^3 q_1 \dots \int_V d^3 q_N \int d^3 p_1 \dots \int d^3 p_N e^{-\beta \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}}}_{=Z_{K,N} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \text{ kanon. Zust.-Summe } N \text{ Teilchen}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\beta \mu N} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} = e^{zV/\lambda^3} \end{aligned} \quad (8.26)$$

Hierin wurden als Abkürzungen die "thermische Wellenlänge" $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ sowie die "Fugazität" $z = e^{\beta \mu} = e^{\mu/k_B T}$ benutzt. Die Bedeutung der thermischen Wellenlänge liegt unter anderem in der Abschätzung, ob z.B. intermolekulare Wechselwirkungen für die Thermodynamik wichtig sind. Vereinfacht ausgedrückt: befindet sich im Umkreis der thermischen Wellenlänge um ein Teilchen herum nichts, was der freien Bewegung des Teilchens widerspricht, so ist die Thermodynamik die eines freien Teilchens.

Aus der großkanonischen Zustandssumme bekommt man sofort das großkanonische Potenzial zu

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_{GK} = -k_B T z \frac{V}{\lambda^3} = -k_B T e^{\mu/k_B T} \frac{V}{\lambda^3} \quad (8.27)$$

Man erhält hieraus folgende thermodynamische Beziehungen:

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = z \frac{V}{\lambda^3} \quad (8.28)$$

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = \dots = \langle N \rangle k_B \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{\langle N \rangle \lambda^3} \right) \quad (8.29)$$

$$p = -\frac{\partial\Phi}{\partial V} = k_B T z \frac{1}{\lambda^3} = \frac{\langle N \rangle k_B T}{V} \quad (8.30)$$

$$\langle E \rangle = \Phi + TS + \mu \langle N \rangle = \dots = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T \quad (8.31)$$

d.h. nichts, was man nicht schon über das ideale Gas wüsste; offenbar liefert das großkanonische Ensemble die gleiche Thermodynamik.

Völlig neue Effekte werden im nächsten Abschnitt auftreten, und zwar bei den idealen Quantengasen.

Vorher werden allerdings einige Aspekte der Vielteilchen-Quantenmechanik behandelt werden müssen.