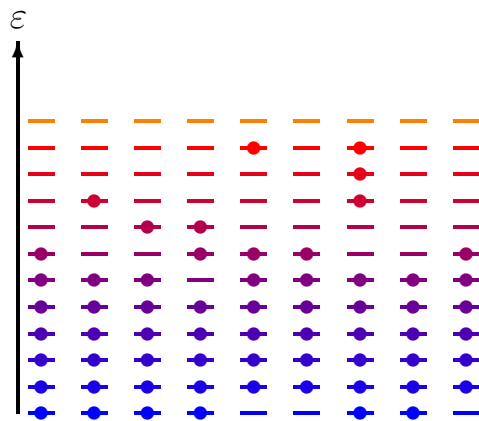


Statistische Thermodynamik I



Urs Wenger

Albert Einstein Center für fundamentale Physik

Institut für theoretische Physik

Universität Bern

Frühlingssemester 2016

Das vorliegende Manuskript dient als Begleittext zur Vorlesung Statistische Thermodynamik I. Bei der Erstellung des Manuskripts konnte ich auf eine Mitschrift zurückgreifen, welche Pascal Leimer während des FS 2011 erstellte. Ich danke ihm ganz herzlich für die Zurverfügungstellung der Notizen in Latexform inklusive einiger Figuren. Zudem danke ich Stefanie Marti, Pascal Stebler und vielen aufmerksamen Studenten und Studentinnen herzlich für die kritische Durchsicht des Manuskripts und die vielen so entdeckten Fehler, welche in der vorliegenden Version korrigiert sind.

Urs Wenger

Bern, Frühlingssemester 2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Inhalt der Vorlesung	1
1.2	Voraussetzungen	1
1.3	Literatur	2
1.4	Motivation und Zusammenfassung	3
1.5	Illustration anhand zweier Modellsysteme	6
1.5.1	Harmonischer Oszillator im Wärmebad	6
1.5.2	Gas von Molekülen	8
2	Begriffe der elementaren Statistik	13
2.1	Zufallsvariable	13
2.2	Parameter einer Verteilung	17
2.3	Spezielle Verteilungen	19
2.3.1	Gleichverteilung in $[a, b]$	19
2.3.2	Normalverteilung $N(x_0, \sigma)$	20
2.3.3	Exponentialverteilung	21
2.3.4	Poissonverteilung	22
2.3.5	Binomialverteilung	24
2.4	Bedeutung der Normalverteilung in der Physik	26
2.5	Mehrere Zufallsvariablen	28
2.5.1	Korrelation	29
2.5.2	Summe von unabhängigen Zufallsvariablen	30
2.6	Der zentrale Grenzwertsatz	32
2.6.1	Herleitung des zentralen Grenzwertsatzes	34
3	Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik	39
3.1	Quantenzustände und Mikrozustände	40
3.1.1	Beispiele quantenmechanischer Mikrozustände	41
3.1.2	Ideales Gas	43
3.2	Makrozustände und Gesamtheiten	46
3.3	Mikrokanonische Gesamtheit und Postulat	48
3.3.1	Grundlegendes Postulat (Hypothese)	48
3.3.2	Eigenschaften der mikrokanonischen Gesamtheit	50
3.4	Die kanonische Gesamtheit	52
3.4.1	Zusammenhang mit der mikrokanonischen Gesamtheit	53
3.4.2	Begründung der kanonischen Zustandsdichte	54

Inhaltsverzeichnis

3.5	Teilchen auf einer Energieleiter	57
3.5.1	Kanonische Zustandssumme für 1 Teilchen	57
3.5.2	Kanonische Zustandssumme für N Teilchen	58
3.5.3	Mikrokanonische Zustandssumme für N Teilchen	59
3.6	Modell eines Wärmebades	62
3.7	Ideales Gas	64
3.7.1	Mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases	65
3.7.2	Kanonische Zustandssumme des idealen Gases	69
3.7.3	Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung	71
4	Information und Entropie	73
4.1	Einführung	73
4.2	Information und Informationsmangel	74
4.2.1	Optimale und suboptimale Fragestellungen	74
4.2.2	Verallgemeinerung	75
4.3	Definition der Entropie	79
4.4	Entropie und freie Energie der kanonischen Gesamtheit	81
4.5	Entropie von N Teilchen auf einer Energieleiter	82
4.5.1	Kanonische Gesamtheit	82
4.5.2	Mikrokanonische Gesamtheit	82
4.6	Entropie des idealen klassischen Gases	84
4.7	Das Paradoxon von Gibbs	86
4.8	Entropie des idealen Gases	87
4.9	Mischentropie	88
4.10	Entropie von schwarzen Löchern	89
4.11	Das Prinzip der maximalen Entropie	92
4.11.1	Mikrokanonische Verteilung	93
4.11.2	Kanonische Verteilung	94
4.12	Zusammenfassung	95
5	Verallgemeinerte Gesamtheiten	97
5.1	Grosskanonische Gesamtheit	97
5.1.1	Zustandsverteilung	98
5.1.2	Grosskanonische Zustandssumme	98
5.1.3	Grosskanonische Gesamtheit für Teilchen auf der Energieleiter	100
5.1.4	Chemisches Potential für Teilchen auf der Energieleiter	102
5.1.5	Grosskanonische Zustandssumme des idealen Gases	103
5.2	Die kanonisch-harmonische Gesamtheit	106
5.2.1	Kanonisch-harmonische Gesamtheit des idealen Gases	108
5.2.2	Druck des idealen Gases	109
5.3	Verallgemeinerte grosskanonische Gesamtheit	112
6	Beziehungen zur klassischen Thermodynamik	113
6.1	Zustandsgrößen und Zustandsänderungen	113

6.2	Wärme, Arbeit und Entropie	113
6.3	Die thermodynamischen Hauptsätze vom statistischen Standpunkt	113
6.4	Thermodynamische Potentiale	113
6.4.1	Thermodynamische Kräfte	113
6.4.2	Maxwellrelationen	113
6.4.3	Chemisches Potential	113
7	Ideale Quantengase	115
7.1	Verdünnte Quantengase	115
7.2	Ideales Bosegas	115
7.2.1	Bose-Verteilung	115
7.2.2	Bose-Einstein Kondensation	115
7.3	Phononengas	115
7.4	Photonengas	115
7.4.1	Strahlungsdruck	115
7.4.2	Schwarzkörperstrahlung	115
7.4.3	Kosmische Mikrowellen-Hintergrundstrahlung	115
7.5	Ideales Fermigas	115
7.5.1	Fermi-Verteilung	115
7.5.2	Fermi-Druck	115
7.5.3	Spezifische Wärme von Metallen und Elektronengasen	115
7.5.4	Weisse Zwergsterne	115
8	Wechselwirkende Systeme	117
8.1	Virial-Entwicklung	117
8.2	Reale Gase und van der Waals-Gleichung	117
8.3	Ising Modell	117
8.3.1	Spontane Magnetisierung	117
9	Phasenübergänge und kritische Phänomene	119
9.1	Molekularfeldnäherung	119
9.1.1	Kritische Exponenten	119
9.2	Ginzburg-Landau-Theorie	119
9.3	*Renormierungsgruppentheorie	119
9.4	Spontane Phänomene	119
9.4.1	Klassifizierung	119
9.4.2	Para- und Ferromagnetismus	119
9.5	*Flüssiges Helium	119
10	Stochastische Prozesse	121
10.1	Monte-Carlo-Simulation und Markov-Ketten	121
10.2	Molekulardynamik	121
10.3	Langevin-Gleichung	121
10.4	Diffusion und Dissipation	121

Inhaltsverzeichnis

10.5 Random walk und Pfadintegrale 121

1 Einleitung

1.1 Inhalt der Vorlesung

Die vorliegende Vorlesung behandelt die Grundlagen der statistischen Thermodynamik, welche ein tieferes Verständnis der wichtigsten Begriffe, Grössen und Zusammenhänge der Thermodynamik liefert, zum Beispiel zwischen der Temperatur, der Energie und der Entropie. Insbesondere werden in einem ersten Teil die Begriffe und Konzepte quantenmechanisch und statistisch begründet und die thermodynamischen Eigenschaften von Systemen aus dem zugrunde liegenden Hamiltonoperator hergeleitet. Zudem werden verschiedene Gesamtheiten (Ensembles) eingeführt, mit welchen die makroskopischen Eigenschaften verschiedenster physikalischer Systeme beschrieben werden können.

Im zweiten Teil der Vorlesung werden die erarbeiteten Konzepte eingesetzt, um spezielle Eigenschaften idealer Quantengase zu analysieren. Die Menge dieser Quantensysteme beinhaltet unter anderem Photonengase mit der daraus abgeleiteten Schwarzkörperstrahlung (Planck'sches Strahlungsgesetz), Phononengase in Festkörper, dichte Bose-Gase bei tiefen Temperaturen (Bose-Einstein-Kondensation), dichte Fermi-Gase bei tiefen Temperaturen, sowie relativistische Quantengase.

Während der Vorlesung werden immer wieder Beispiele aus der Kosmologie beigezogen, in welchen die erarbeiteten Konzepte angewendet werden können, wie zum Beispiel Neutronen- und andere exotische Sterne, schwarze Löcher, aber auch kosmische Mikrowellen- oder Neutrino-Hintergrundstrahlung. Schliesslich werden gegen Ende des zweiten Teils anhand des Ising-Modells Phasenübergänge von wechselwirkenden Systemen behandelt und es wird die in diesem Zusammenhang relevante spontane Symmetriebrechung sowie das zentrale Konzept der Universalität diskutiert.

1.2 Voraussetzungen

Vorausgesetzt werden die Konzepte und Zusammenhänge der klassischen Thermodynamik (ideales Gasgesetz, thermodynamische Hauptsätze, ...), sowie die Grundlagen der Quantenmechanik wie sie etwa in der Vorlesung Quantenmechanik I behandelt werden.

1.3 Literatur

Teile der Vorlesung lehnen sich stark an das Lehrbuch 'Statistische Physik' von T. Fliessbach [1], sowie teilweise an ein älteres Vorlesungsskript von H. Bebie [2] und dasjenige von U. - J. Wiese [3]. Weitere nützliche Lehrbücher sind in der folgenden Liste zusammengefasst [4, 5, 6, 7, 8, 9].

- [1] T. Fliessbach, *Statistische Physik*. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1993.
- [2] H. Bebie, *Statistische Thermodynamik I+II*. Skript zur Vorlesung, Institut für Theoretische Physik, Universität Bern, 1997.
- [3] U.-J. Wiese, *Statistical Mechanics I+II*. Vorlesungsskript, Institut für Theoretische Physik, Universität Bern, 2005.
- [4] C. Kittel und H. Kroemer, *Physik der Wärme*. Oldenbourg, 1984.
- [5] W. Greiner, H. Neise und H. Stoecker, *Theoretische Physik, Band 9: Thermodynamik und statistische Mechanik*. H. Deutsch, Thun, 1987.
- [6] L.D. Landau und E.M. Lifshitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band V: Statistische Physik*. Akademie Verlag, Berlin, 1975.
- [7] S.K. Ma, *Statistical Mechanics*. World Scientific Publishing, 1985.
- [8] K. Huang, *Statistische Mechanik, Bände I-III*. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1963.
- [9] R.K. Pathria und P.D. Beale, *Statistical Mechanics*, 3rd edition. Elsevier, 2011.

1.4 Motivation und Zusammenfassung

In der Quantenmechanik haben wir gelernt, wie einfache, mikroskopische Systeme, zum Beispiel ein quantenmechanisches Teilchen in einem Potentialtopf, quantitativ beschrieben werden können. Mikroskopische Systeme von vielen Teilchen können im Prinzip auf dieselbe Art und Weise innerhalb der Quantenmechanik behandelt werden. Allerdings sind die makroskopischen Eigenschaften häufig von grösserer Bedeutung als die mikroskopischen. Eine makroskopische Menge von Materie kann unter Umständen eine Vielfalt von verschiedenen Phasen aufweisen, deren makroskopischen Eigenschaften völlig unterschiedlich sein können. Ein Material kann beispielsweise in verschiedenen Erscheinungsformen vorkommen, wie etwa als Gas, Flüssigkeit oder als Festkörper. Exotischere Formen von kondensierter Materie beinhalten zum Beispiel nukleare Materie in dichten Neutronensternen, Quark-Materie im Kern solcher Sterne, Quark-Gluon-Plasma einige Mikrosekunden nach dem Urknall, Plasma anderer Elementarteilchen in frühen Stadien unseres Universums.

Die fundamentalen Bestandteile dieser Materieformen sind gut verstanden. Sie werden innerhalb der Quantenmechanik, beziehungsweise der Quantenfeldtheorie, im sogenannten Standardmodell der Elementarteilchen quantitativ und inklusive aller Wechselwirkungen beschrieben, mit Ausnahme der Gravitation. In diesem Modell werden die Materieteilchen durch Fermionen, also Teilchen mit halbzahligem Spin, dargestellt. Die wichtigsten davon sind die Quarks, welche Bestandteile der Protonen und Neutronen, und damit der Atomkerne sind, sowie die Elektronen, welche sich zusammen mit den Atomkernen zu Atomen formen. Daneben gibt es natürlich noch viele andere, exotischere Elementarteilchen wie zum Beispiel kurzlebige Muonen oder schwach wechselwirkende Neutrinos. Die fundamentalen Kräfte der Wechselwirkungen werden durch Bosonen, also Teilchen mit ganzzahligem Spin beschrieben. Das masselose Photon zum Beispiel vermittelt die elektromagnetische Wechselwirkung, während die Gluonen verantwortlich für die starke Wechselwirkungen zwischen den Quarks sind. Die schweren W- und Z-Bosonen vermitteln die schwache Wechselwirkung, beschreiben also zum Beispiel radioaktive Zerfälle. Das kürzlich im Large Hadron Collider (LHC) am CERN in Genf entdeckte Higgs-Teilchen schliesslich erzeugt durch eine spontane Symmetriebrechung (Higgs-Mechanismus) die Masse für einige der elementaren Teilchen des Standardmodells.

Obwohl viele Voraussagen des Standardmodell in den letzten Jahren mit einer enormen Genauigkeit experimentell bestätigt werden konnten, so bleibt die Herleitung von komplexen Eigenschaften der Materie mithilfe der fundamentalen, mikroskopischen Bestandteile extrem schwierig. Betrachten wir zum Beispiel ein Gas aus N Teilchen im dreidimensionalen Raum, so besitzt dieses System $3N$ mikroskopische Freiheitsgrade. Ein Mol eines solchen Gases enthält gemäs der Avogadro-Konstante $N_A \simeq 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ungefähr $N \simeq 6 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Dies führt in einer klassischen mikroskopischen Beschreibung mithilfe der Newton'schen Bewegungsgleichungen zu $3N$ gekoppelten Differentialgleichungen zweiter Ordnung, welche mit entsprechend vielen Randbedingungen

1 Einleitung

als Lösungen die Orts- und Impulskoordinaten $x_i(t), p_i(t)$, $i = 1, \dots, 3N$ liefern. Damit wäre die zeitliche Entwicklung des Gases mikroskopisch exakt beschrieben. In der Praxis ist es allerdings unmöglich, ein solch grosses System von Gleichungen zu lösen, oder schon nur die Randbedingungen anzugeben. Obwohl uns also die fundamentalen Theorien der Physik, klassisch oder quantenmechanisch, eine detaillierte Beschreibung von makroskopischen Systemen erlauben würden, ist eine solche mikroskopische Beschreibung in der Praxis weder möglich noch besonders nützlich.

In der Tat scheint es sehr viel sinnvoller, die makroskopischen Eigenschaften eines Systems zu beschreiben, wie zum Beispiel die Energie oder die Teilchendichte, indem über die vielen mikroskopischen Freiheitsgrade gemittelt wird. Erstaunlicherweise sind genaue Kenntnisse der mikroskopischen Struktur der Materie in vielen Fällen gar nicht nötig. Obwohl die Physiker des 19. Jahrhunderts viel weniger über die fundamentalen Bausteine unserer Materie wussten, konnten sie die Theorie der klassischen Thermodynamik erfolgreich entwickeln, vor allem motiviert durch die Anwendung im Bereich der revolutionären Dampfmaschinen, wo man sich ein besseres Verständnis derer Dynamik versprach. Es wurde zum Beispiel relativ schnell bemerkt, dass die Energieerhaltung in einem System unabhängig von dessen Komplexität gilt, oder dass Wärme einfach einer bestimmten Form von Energie, nämlich kinetischer Energie, entspricht. In diesem Sinne ist die klassische Thermodynamik eigentlich eine Theorie der Wärme. Tatsächlich erscheint die Wärme im 1. Hauptsatz der Thermodynamik, welcher die Energieerhaltung festhält. Aus der Erkenntnis der Tatsache, dass eine komplette Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit trotz Energieerhaltung unmöglich ist, entstand schliesslich auch das 2. Gesetz der Thermodynamik, welches besagt, dass die Unordnung (Entropie) in einem System ständig zunimmt, beziehungsweise dass ein Perpetuum Mobile der 2. Art nicht existieren kann.

Konsequenterweise ist die klassische Thermodynamik auf die Beschreibung derjenigen Eigenschaften von makroskopischen Systemen beschränkt, welche aus den grundlegenden Prinzipien wie Energieerhaltung und der Entropiezunahme folgen. Die fundamentalen Hauptsätze der Thermodynamik liefern also sozusagen die Grundlagen zur makroskopischen Beschreibung von komplexen Systemen. Auf der mikroskopischen Skala erfolgt die Beschreibung der Systeme aber nach wie vor mithilfe der fundamentalen physikalischen Theorien, wie zum Beispiel der Quantenmechanik oder der Quantenfeldtheorie. Der Zweck der statistischen Thermodynamik ist es nun, eine Brücke zwischen diesen beiden Beschreibungen zu schlagen, beziehungsweise die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems aus einer mikroskopischen, quantenstatistischen Beschreibung herzuleiten. In diesem Sinne ist die statistische Thermodynamik nicht als eine fundamentale Theorie zu verstehen, sondern als eine übergeordnete Struktur, welche prinzipiell auf alle möglichen fundamentalen Theorien angewendet werden kann.

Bei der Umsetzung dieses Programms erwarten uns einige Schwierigkeiten. Falls zum Beispiel die makroskopischen Grössen von der Zeit abhängen, so ist eine statistische Beschreibung in der Regel sehr schwierig. Wir werden uns deshalb im Folgenden auf Systeme beschränken, welche sich im Gleichgewicht befinden, so dass die Mittelwerte

1.4 Motivation und Zusammenfassung

von makroskopischen Grössen konstante Werte annehmen. Schliesslich sind auch wechselwirkende Systeme im allgemeinen sehr schwierig zu handhaben. Wir werden deshalb zuerst nur einfache, nicht wechselwirkende Systeme betrachten, wie zum Beispiel das ideale Gas, und uns erst später wechselwirkenden Systemen zuwenden.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass die klassische Thermodynamik zwar allgemein gültig ist und ohne Kenntnisse der mikroskopischen Struktur der Systeme auskommt, allerdings aber auch keine spezifischen Eigenschaften von speziellen Systemen liefern kann. Die statistische Thermodynamik andererseits leitet spezifische thermische Eigenschaften aus der mikroskopischen Struktur und der Dynamik des zugrundeliegenden Systems her. Zudem ist die statistische Thermodynamik eine Thermodynamik der Gleichgewichtszustände.

1.5 Illustration anhand zweier Modellsysteme

Wir wollen nun die im vorangegangenen Abschnitt angesprochenen Ansätze der statistischen Thermodynamik schon einmal anhand zweier Modellsysteme illustrieren.

Ein physikalisches System kann sich in zahlreichen Zuständen befinden:

- verschiedene Impulse eines freien Teilchens,
- verschiedene energetische Anregungen der Elektronenhülle eines Atoms,
- unterschiedliche Aufteilung der Energie auf die Teilchen eines Systems (z.B. durch unterschiedliche Anregungen der Schwingungen der Gitterpunkte in einem Kristall).

Unter einem äusseren Einfluss (z.B. Wärmebad gegebener Temperatur) durchläuft das System verschiedene Zustände. Dies ist auch im Gleichgewicht der Fall: im Gleichgewicht gibt es mehrere Zustände, die alle 'gleichberechtigt' sind, d.h. gleich wahrscheinlich auftreten. In quantenmechanischer Behandlung hat man unabhängige Zustände, welche in einem endlichen System abzählbar sind ($k = 0, 1, \dots$).

Die statistische Thermodynamik interessiert sich nun für die Wahrscheinlichkeiten p_k , mit welchen man das System in einem bestimmten Zustand k antrifft. Wir illustrieren dieses Konzept anhand eines harmonischen Oszillators im Wärmebad und eines Gases von Molekülen.

1.5.1 Harmonischer Oszillator im Wärmebad

Wir betrachten zuerst einen einzelnen 1-dimensionalen harmonischen Oszillator. In der klassischen Behandlung ist das Energiespektrum $E \geq 0$ kontinuierlich, während in der quantenmechanischen Behandlung die Energieniveaus $E_k, k = 0, 1, \dots$ diskrete Werte annehmen, d.h. quantisiert sind, und wegen der nichtverschwindenden Grundzustandsenergie $E_0 > 0$ gilt. Konkret haben wir

$$E_k = \left(k + \frac{1}{2}\right)\epsilon, \quad \epsilon = h\nu, \quad k = 0, 1, 2, \dots,$$

wobei $h = 4.1 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Schwingungsfrequenz des Oszillators ist.

Beispiel: O_2 -Molekül, Schwingungen längs der Verbindungsachse:

$$\nu = 0.47 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad \Rightarrow \quad h\nu = 3 \times 10^{-20} \text{ J} \approx 0.2 \text{ eV} = 8 \cdot k_B \cdot 300^\circ\text{K},$$

wobei $k_B = 0.9 \times 10^{-14} \text{ eV}/^\circ\text{K}$ die Boltzmann-Konstante ist.

Für unser Modellsystem nehmen wir nun an, dass eine Wechselwirkung zwischen dem Oszillator und einem unendlich grossen Wärmebad stattfindet. Konkret könnte das Wärmebad aus harmonischen Oszillatoren bestehen und die Wechselwirkung findet durch Energieaustausch beim Zusammenstoss unseres Oszillators mit Oszillatoren im Wärmebad in

1.5 Illustration anhand zweier Modellsysteme

festen Zeitabständen statt. Tatsächlich ist der exakte Mechanismus der Wechselwirkung unbedeutend, nur der Energieaustausch mit dem Wärmebad ist relevant.

Der Energieaustausch beim einzelnen Zusammenstoß findet nach folgenden Regeln statt:

$$\begin{array}{lll} \text{mit Wahrscheinlichkeit } q: & k & \rightarrow k + 1 \quad (k = 0, 1, \dots) \\ \text{mit Wahrscheinlichkeit } 1 - q: & k & \rightarrow k - 1 \quad (k = 1, 2, \dots) \\ & (k = 0 & \rightarrow k = 0) \end{array}$$

Diese Regeln könnten etwa so zustande kommen, dass das Wärmebad aus Molekülen mit zwei Zuständen der Energie 0 und ϵ besteht, wobei ein Bruchteil q der Moleküle im Zustand mit der Energie ϵ sind. Demnach beschreibt q also eine Eigenschaft des Wärmebades.

Nun möchten wir die Wahrscheinlichkeiten p_k berechnen, den Oszillator in seinen Zuständen k anzutreffen (im Limes von $n \rightarrow \infty$ Zusammenstößen). Dazu nehmen wir an, dass die Zahl der Übergänge $k \rightarrow k + 1$ im Mittel gleich der Zahl der Übergänge $k + 1 \rightarrow k$ sein muss, damit sich das System im Gleichgewicht befindet. Formal ausgedrückt ergibt dies die **Gleichgewichtsbedingung** oder **Bedingung für Stationarität**:

$$q \cdot p_k = (1 - q) \cdot p_{k+1}, \quad k = 0, 1, \dots$$

Aus der Gleichung wird sofort ersichtlich, dass

$$\frac{p_{k+1}}{p_k} = \frac{q}{(1 - q)} \equiv r,$$

d.h. die Wahrscheinlichkeiten p_k bilden eine geometrische Folge mit $p_k \sim r^k$. Aus der Normierung

$$p_k = N \cdot r^k \quad \Longrightarrow \quad \sum_{k=0}^{\infty} p_k = N \sum_{k=0}^{\infty} r^k = N \frac{1}{1 - r} = 1$$

folgt nun

$$p_k = (1 - r) \cdot r^k.$$

Bei der Herleitung haben wir allerdings angenommen, dass die geometrische Reihe $\sum_k r^k$ konvergiert. Dies bedingt $r < 1$ und damit $q < 1/2$. Das bedeutet für das Wärmebad, dass die Wahrscheinlichkeit Energie an den Oszillator abzugeben kleiner ist als die Wahrscheinlichkeit Energie von ihm aufzunehmen.

Einige Bemerkungen zum Modell:

1 Einleitung

- Das System ist damit statistisch beschrieben. Der Anfangszustand und die exakte Dynamik der Zusammenstöße müssen nicht genau bekannt sein.
- Aus der Quantenmechanik haben wir das diskrete Energiespektrum übernommen. Informationen zu den Zuständen (Wellenfunktionen) sind nicht nötig.
- Die mittlere Energie (makroskopische Grösse) hat einen festen Wert:

$$\begin{aligned}\bar{E} \equiv \langle E \rangle &= \sum_{k=0}^{\infty} p_k \cdot E_k = \sum_{k=0}^{\infty} (1-r)r^k \cdot \left(k + \frac{1}{2}\right)\epsilon \\ &= \frac{1}{2}\epsilon \sum_{k=0}^{\infty} p_k + (1-r)\epsilon \sum_{k=0}^{\infty} r \frac{\partial}{\partial r} r^k \\ &= \frac{1}{2}\epsilon + (1-r)\epsilon \cdot r \frac{\partial}{\partial r} \sum_{k=0}^{\infty} r^k \\ &\quad \vdots \\ &= \left(\frac{1}{2} + \frac{r}{1-r}\right)\epsilon.\end{aligned}$$

- Der momentane Energiewert E fluktuiert um den Mittelwert $\bar{E} \equiv \langle E \rangle$.
- Der Grundzustand $k = 0$ ist der wahrscheinlichste (vgl. $q < 1/2$).
- In unseren Betrachtungen haben wir implizit angenommen, dass die Verteilung der Energie der Moleküle im Wärmebad unabhängig ist vom Zustand des Oszillators. Dies erfordert ein unendlich grosses Wärmebad.
- Ein detailliertes Modell des Wärmebades ist nicht nötig. Die Statistik des Oszillators ist unabhängig von der Natur des Wärmebades.
- Wie schon erwähnt beschreibt der Parameter q (bzw. r) eine Eigenschaft des Wärmebades. Der Wert hängt von der Temperatur T des Wärmebades ab. Den genauen Zusammenhang mit T werden wir später im Detail untersuchen.

1.5.2 Gas von Molekülen

Als Nächstes betrachten wir ein System aus $N \gg 1$ voneinander unterscheidbaren Molekülen, welche wir mit $\alpha = 1, \dots, N$ nummerieren. Jedes der Moleküle hat das selbe diskrete Energiespektrum $E_k = k$, $k = 0, 1, \dots$. Wiederum findet eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen durch Energieaustausch statt. Für ein zufällig gewähltes Paar (α, β) mit Energie (k_α, k_β) gelten die Regeln

$$\begin{aligned}(k_\alpha, k_\beta) &\longrightarrow (k_\alpha - 1, k_\beta + 1), & k_\alpha > 0, \\ (k_\alpha, k_\beta) &\longrightarrow (k_\alpha, k_\beta) & k_\alpha = 0.\end{aligned}$$

Dadurch ist garantiert, dass die Gesamtenergie des Systems erhalten bleibt. Wiederum fragen wir uns, wie die Energiezustände statistisch verteilt sind. In diesem Fall ist eine

1.5 Illustration anhand zweier Modellsysteme

analytische Herleitung der Energieverteilung vorerst nicht möglich, aber eine numerische Simulation des Systems ausgehend von einem beliebigen Anfangszustand (vgl. Abbildungen 1.5.1 und 1.5.2) ergibt eine Exponentialverteilung

$$p_k = a \cdot e^{-\lambda E_k},$$

wobei a durch die Normierung und λ durch die (erhaltene) Gesamtenergie und die Anzahl Moleküle im System bestimmt ist.

Übung: Berechne die Parameter a und λ der Exponentialverteilung $p_k = a \cdot e^{-\lambda E_k}$. Benutze dazu die Energieerhaltung.

Der Parameter a ist durch die Normierung bestimmt. Mit $E_k = k$ haben wir $p_k = a e^{-\lambda k}$ und damit

$$\sum_{k=0}^{\infty} p_k = a \sum_{k=0}^{\infty} (e^{-\lambda})^k = a \frac{1}{1 - e^{-\lambda}} \equiv 1 \quad \Rightarrow \quad a = 1 - e^{-\lambda}.$$

Der Parameter λ kann aus der Energieerhaltung bestimmt werden. Die Gesamtenergie $E_{\text{tot}} = N \cdot \bar{E}$ sei vorgegeben. Dann folgt daraus

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_{k=0}^{\infty} E_k \cdot p_k \\ &= a \sum_{k=0}^{\infty} k (e^{-\lambda})^k = a \sum_{k=0}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial \lambda} \right) e^{-\lambda k} \\ &= a \left(-\frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\lambda k} = a \left(-\frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \frac{1}{1 - e^{-\lambda}} \\ &= a \frac{1}{(1 - e^{-\lambda})^2} e^{-\lambda} = \frac{e^{-\lambda}}{1 - e^{-\lambda}}. \end{aligned}$$

Diese Gleichung können wir nun nach λ auflösen und erhalten so

$$e^{-\lambda} = \frac{\bar{E}}{1 + \bar{E}} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \ln \left[1 + \frac{1}{\bar{E}} \right].$$

Übung: Zeige, dass die Verteilung $p_k \sim e^{-\lambda E_k}$ die Bedingung für Stationarität, d.h. die Gleichgewichtsbedingung, erfüllt.

In den folgenden Kapiteln werden wir uns nun grundlegende Konzepte erarbeiten, welche es uns ermöglichen, die eben hergeleiteten Verteilungen besser zu verstehen und vor allem Verteilungen von realistischeren und allgemeineren physikalischen Systemen herzuleiten. Bevor wir dies tun, wollen wir jedoch in einem Zwischenkapitel zuerst kurz ein paar nützliche Begriffe der elementaren Statistik rekapitulieren.

1 Einleitung

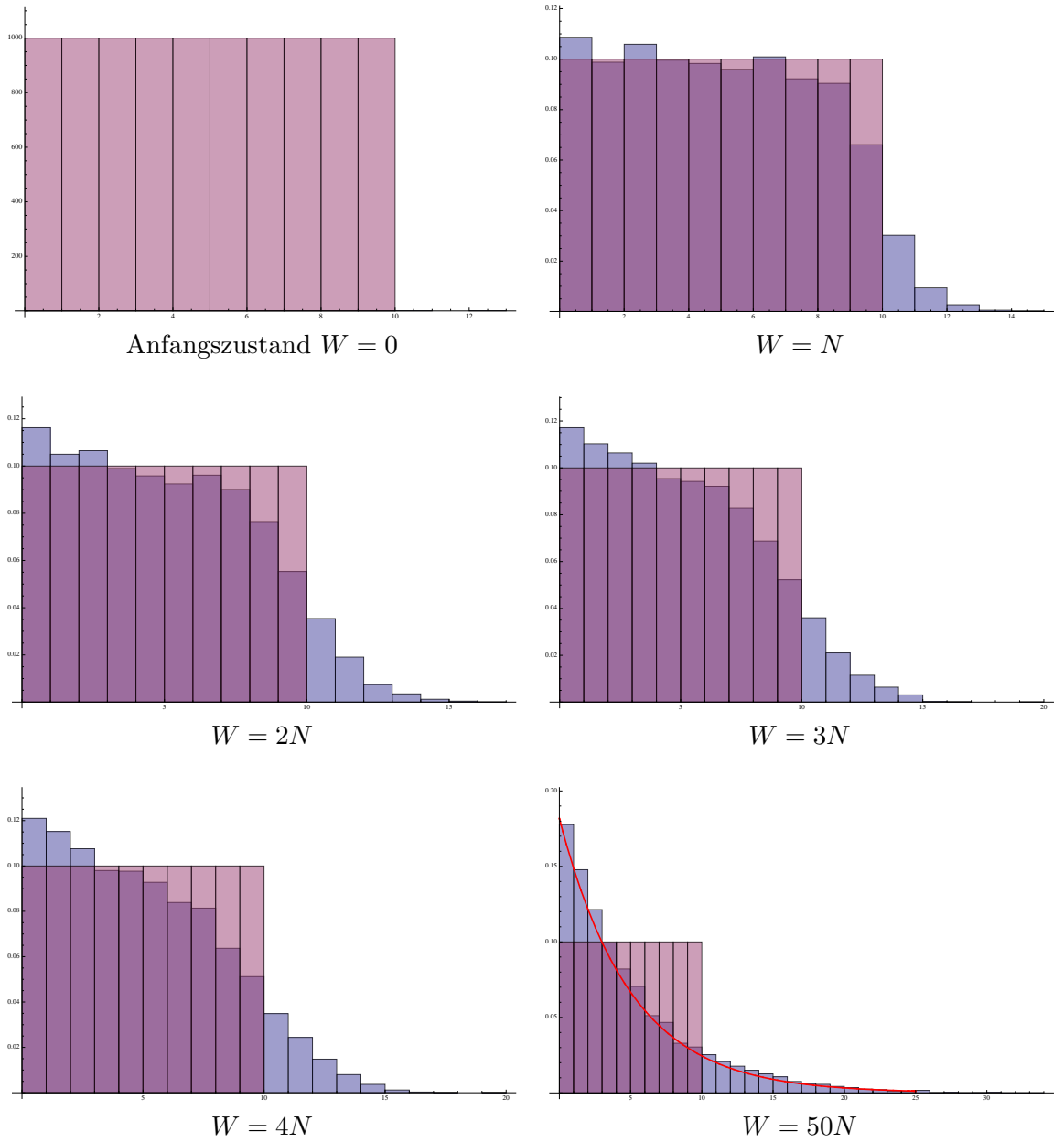


Abbildung 1.5.1: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energiezustände für ein System aus $N = 10000$ Molekülen nach jeweils W Wechselwirkungen pro Molekül. Im Anfangszustand sind die Energien der Teilchen im Bereich $E_k \in [0, 1, \dots, 9]$ gleichverteilt. In der letzten Figur zeigt die Linie die theoretische Exponentialverteilung mit $\lambda = \ln(1 + 1/\bar{E})$, $\bar{E} = 4.5$.

1.5 Illustration anhand zweier Modellsysteme

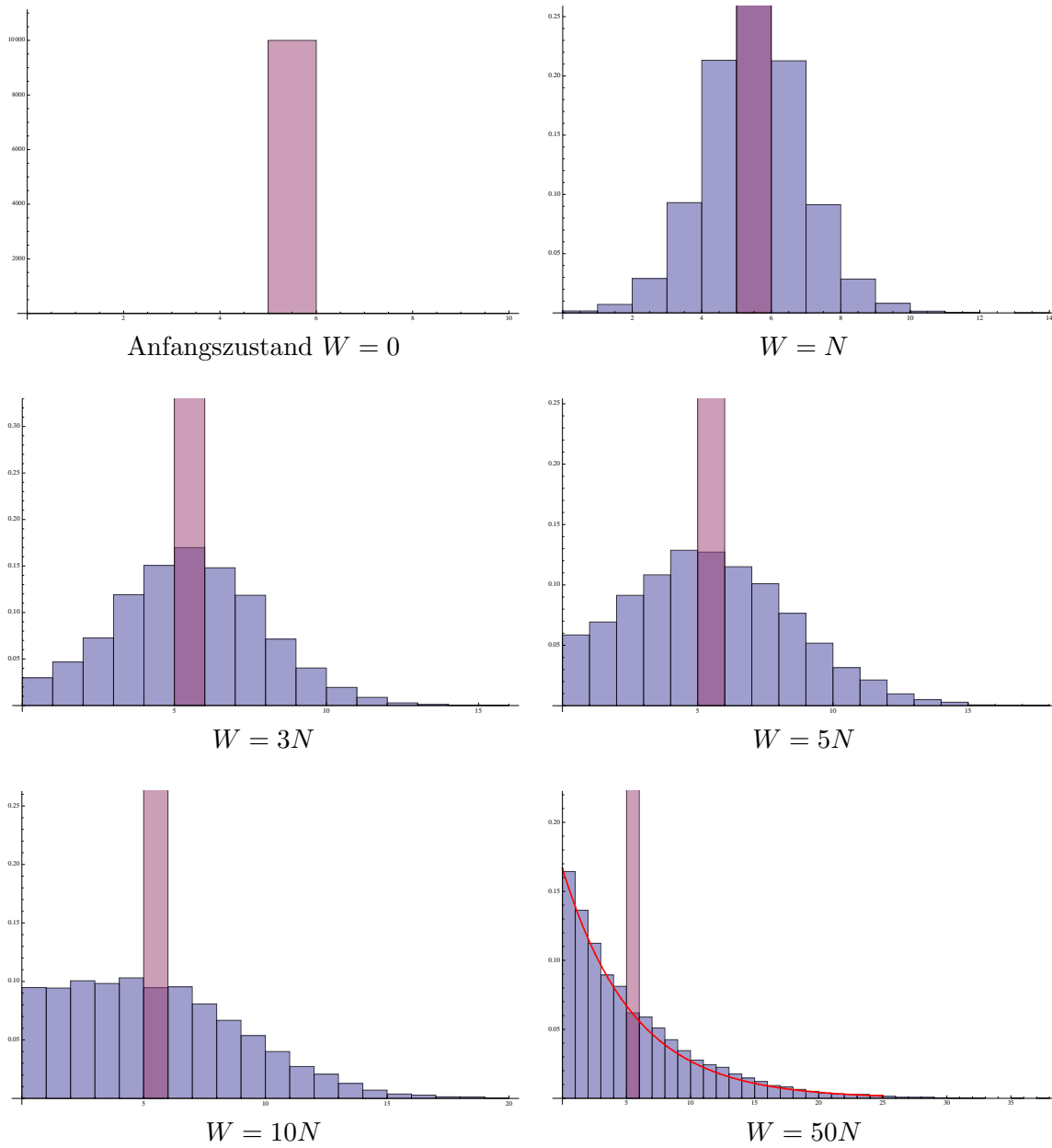


Abbildung 1.5.2: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energiezustände für ein System aus $N = 10000$ Molekülen nach jeweils W Wechselwirkungen pro Molekül. Im Anfangszustand ist die Energie jedes Teilchens genau $E_k = 5$. In der letzten Figur zeigt die Linie die theoretische Exponentialverteilung mit $\lambda = \ln(1 + 1/\bar{E})$, $\bar{E} = 5.0$.

2 Begriffe der elementaren Statistik

In den folgenden Abschnitten rekapitulieren wir kurz einige Begriffe der elementaren Statistik, insbesondere werden wir uns auch mit dem zentralen Grenzwertsatz beschäftigen.

2.1 Zufallsvariable

Wir betrachten zuerst unabhängige Realisierungen gleichartiger Systeme, z.B.

- a) geworfene Münze,
- b) gemischtes Jasskartenset,
- c) kanonische Gesamtheit von Wasserstoff-Atomen, bzw. ein Wasserstoff-Atom im Wärmebad bei gegebener Temperatur.

In jeder Realisierung $i = 1, 2, \dots$ können wir nun eine physikalische Grösse x messen, z.B.

- a) x : Kopf, Zahl,
- b) x : Position der Karte Herz Ass im Jasskartenset,
- c) x : Energie des Wasserstoff-Atoms oder Abstand Elektron-Proton,

so dass sich eine Folge x_i der Messresultate ergibt. Da der Wert von x im einzelnen Fall a priori unbekannt ist, nennt man x eine zufällige Grösse oder Zufallsvariable. Allerdings ist in der Regel die Wertemenge sowie eventuell die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Werte bekannt, z.B.

- a) Münze: Kopf/Zahl sind gleichwahrscheinlich,
- b) Jasskarten: jede Position ist gleichwahrscheinlich,
- c) H-Atom: Wahrscheinlichkeitsverteilung von der Temperatur abhängig.

Bei den Wahrscheinlichkeitsverteilungen unterscheiden wir zwischen kontinuierlichen und diskreten Verteilungen. Eine kontinuierliche Verteilung ist durch eine Dichtefunktion $f(x)$ beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit, die Zufallsvariable x im Intervall $[x, x + dx]$ zu finden, ist dann durch $dx f(x)$ gegeben:

$$dx f(x) \hat{=} \text{Wahrscheinlichkeit } x \in [x, x + dx].$$

2 Begriffe der elementaren Statistik

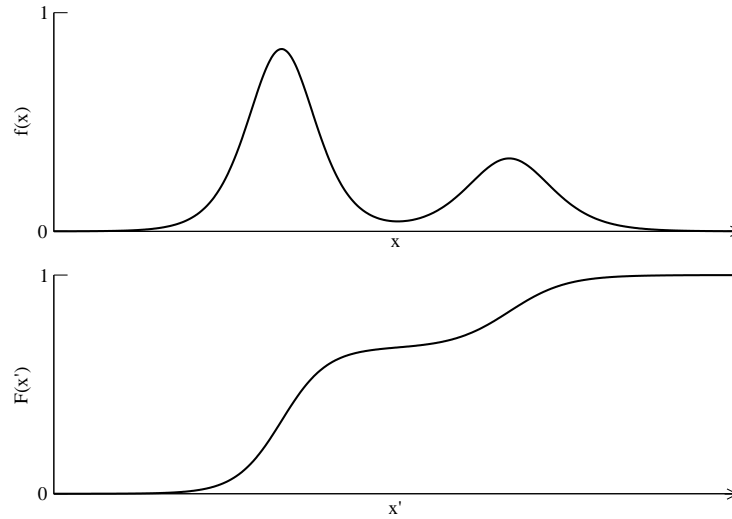


Abbildung 2.1.1: Beispiel einer Dichtefunktion $f(x)$ und der zugehörigen Verteilungsfunktion $F(x')$.

Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, x in $[x_1, x_2]$ zu finden, durch

$$P(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} dx f(x)$$

gegeben. Die Normierung der Verteilung, bzw. der Dichtefunktion, ist durch $\int dx f(x) = 1$ bestimmt, wobei die Integration über den gesamten Wertebereich der Zufallsvariable führt.

Die Dichtefunktion definiert auch die sogenannte Verteilungsfunktion $F_x(x') \equiv F(x')$, im Physik-Jargon meistens kumulierte Wahrscheinlichkeit genannt. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass die Zufallsvariable einen Wert $x < x'$ annimmt, d.h. $P(x < x')$ oder

$$F(x') = \int_{-\infty}^{x'} dx f(x).$$

Für die kumulierte Wahrscheinlichkeit gilt, dass $F(-\infty) = 0$ und $F(\infty) = 1$. Der Zusammenhang zwischen der Dichtefunktion und der Verteilungsfunktion ist in Abbildung 2.1.1 illustriert.

Eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung ist durch die Angabe der möglichen Werte x_k und deren Wahrscheinlichkeiten p_k definiert, d.h. $P(x = x_k) = p_k$. Die Normierung ist durch $\sum_k p_k = 1$ festgelegt. Die Verteilungsfunktion $F(x') = P(x < x')$ ist dann

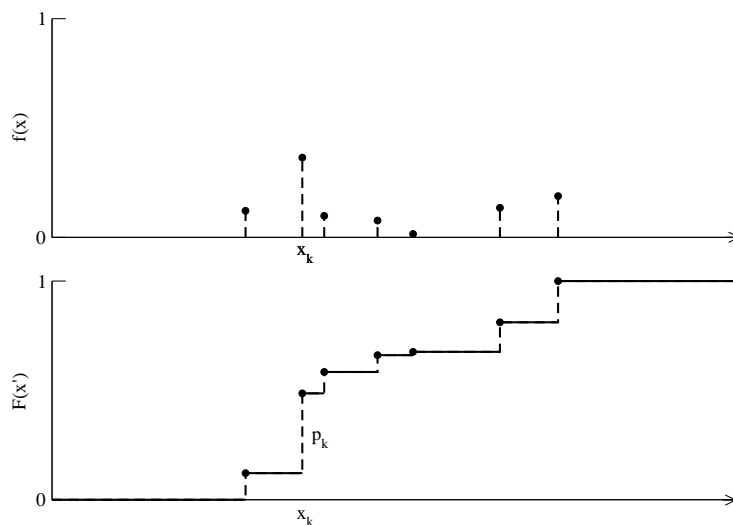


Abbildung 2.1.2: Beispiel einer diskreten Wahrscheinlichkeitsverteilung und der zugehörigen Verteilungsfunktion.

durch

$$F(x') = \sum_{x_k < x'} p_k$$

gegeben. Die Verteilungsfunktion besitzt Unstetigkeitsstellen bei x_k , wo die Funktion jeweils um den Wert p_k springt. Der Zusammenhang ist in Abbildung 2.1.2 illustriert.

Schliesslich halten wir noch fest, dass eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung als ein Spezialfall einer kontinuierlichen betrachtet werden kann. Dabei gilt

$$f(x) = \sum_k p_k \cdot \delta(x - x_k),$$

$$F(x') = \sum_k p_k \cdot \theta(x - x_k).$$

Es folgen noch einige Bemerkungen:

- Wir haben die Sprachregelung aus der Statistik verwendet. In der Physik werden häufig die folgenden Ausdrücke verwendet:

$$f(x) \hat{=} \text{Wahrscheinlichkeitsdichte,}$$

$$F(x') \hat{=} \text{kumulative Verteilung.}$$

- Eine endliche Zahl von Messwerten x_1, x_2, \dots, x_N legt $f(x)$ bzw. $F(x')$ nicht exakt fest. Die Messreihe stellt nur eine Stichprobe dar, aus der die Eigenschaften von $f(x)$ und $F(x')$ geschätzt werden können.

2 Begriffe der elementaren Statistik

- Wir können eine abgeleitete Zufallsgrösse als Funktion einer Zufallsvariablen x definieren, z.B.

$$x_k \rightarrow y_k = \sin x_k .$$

Dann ist die neue Variable y wiederum eine Zufallsvariable, allerdings in der Regel mit einer anderen Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Beispiel: He-Atom in der Luft:

$$\begin{aligned} x &: \text{Geschwindigkeitsbetrag } |\vec{v}|, \\ y &: \text{kinetische Energie } E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m|\vec{v}|^2. \end{aligned}$$

2.2 Parameter einer Verteilung

In diesem Abschnitt rekapitulieren wir kurz die wichtigsten Parameter, welche eine Wahrscheinlichkeitsverteilung beschreiben.

- Erwartungswert oder Mittel von x , erstes Moment der Verteilung:

$$\langle x \rangle = \bar{x} = \int dx f(x) x.$$

Wie üblich läuft das Integral über den gesamten Wertebereich der Zufallsvariable.

- Erwartungswert von x^2 , zweites Moment der Verteilung:

$$\langle x^2 \rangle = \overline{x^2} = \int dx f(x) x^2.$$

- Standardabweichung oder Varianz einer Verteilung (alternativ: Streuung, Fluktuation):

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \int dx f(x) (x - \langle x \rangle)^2 \\ &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \end{aligned}$$

- Für eine diskrete Verteilung wird die Bedeutung der obigen Größen besonders klar:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \sum_k p_k \cdot x_k, \\ \langle x^2 \rangle &= \sum_k p_k \cdot x_k^2, \\ (\Delta x)^2 &= \sum_k p_k \cdot (x_k - \langle x \rangle)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \end{aligned}$$

Damit die Größen überhaupt definiert sind, müssen die Verteilungen gewisse Konvergenzbedingungen erfüllen (d.h. die Integrale/Summen müssen existieren). Die Größen $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$ und Δx können durch eine Stichprobe mit den Messwerten x_1, \dots, x_N abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_S &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \\ \langle x^2 \rangle_S &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2, \\ (\Delta x)_S^2 &= \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle_S)^2. \end{aligned}$$

2 Begriffe der elementaren Statistik

In der letzten Gleichung wird nur durch $N - 1$ dividiert, weil einer der N Freiheitsgrade schon durch die Bildung von $\langle x \rangle_S$ "verbraucht" ist. Die Schätzungen sind erwartungstreu, d.h. bei der Mittelung über (unendlich) viele Schätzwerte konvergieren die Schätzungen gegen $\langle x \rangle, \langle x^2 \rangle, (\Delta x)^2$.

Schliesslich definieren wir noch die Entropie S einer Verteilung, auf deren Bedeutung wir in Kapitel 4 noch näher eingehen werden:

$$S = - \int dx f(x) \ln f(x),$$
$$S = - \sum_k p_k \ln p_k .$$

2.3 Spezielle Verteilungen

Im Folgenden diskutieren wir einige der bekanntesten Verteilungen und ihre Parameter.

2.3.1 Gleichverteilung in $[a, b]$

Eine Gleichverteilung im Intervall $[a, b]$ (oder auf diskreten Werten) ist in Abbildung 2.3.1 illustriert.

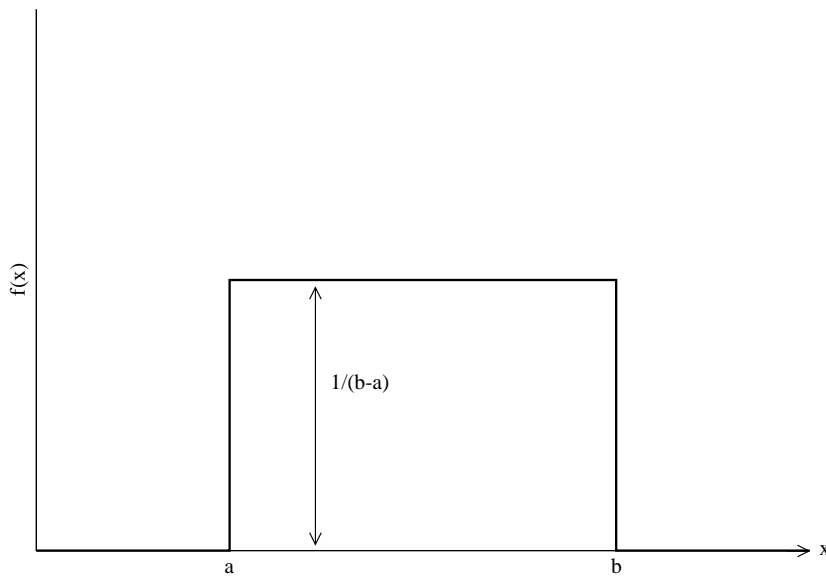


Abbildung 2.3.1: Gleichverteilung im Intervall a, b .

Die Wahrscheinlichkeit

$$f(x) = \frac{1}{b-a} \quad \forall x \in [a, b]$$

eines jeden Wertes im Intervall ist durch die Normierung gegeben:

$$\int_a^b dx \frac{1}{b-a} = \frac{1}{b-a} \cdot x \Big|_a^b = 1. \quad \checkmark$$

Der Mittelwert von x und x^2 sowie die Varianz sind durch

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{1}{2}(a+b), \\ \langle x^2 \rangle &= \frac{1}{3}(a^2 + ab + b^2), \\ (\Delta x)^2 &= \frac{(a-b)^2}{12}. \end{aligned}$$

2 Begriffe der elementaren Statistik

gegeben.

Übung: Leite die oben angegebenen Ausdrücke her.

Beispiele:

- 1) Ort eines Teilchens in einem idealen Gas,
- 2) Augenzahl eines geworfenen Würfels.

2.3.2 Normalverteilung $N(x_0, \sigma)$

Die Normalverteilung ist eine kontinuierliche Verteilung, welche auf der gesamten reellen Achse $[-\infty, \infty]$ definiert ist, siehe Abbildung 2.3.2.

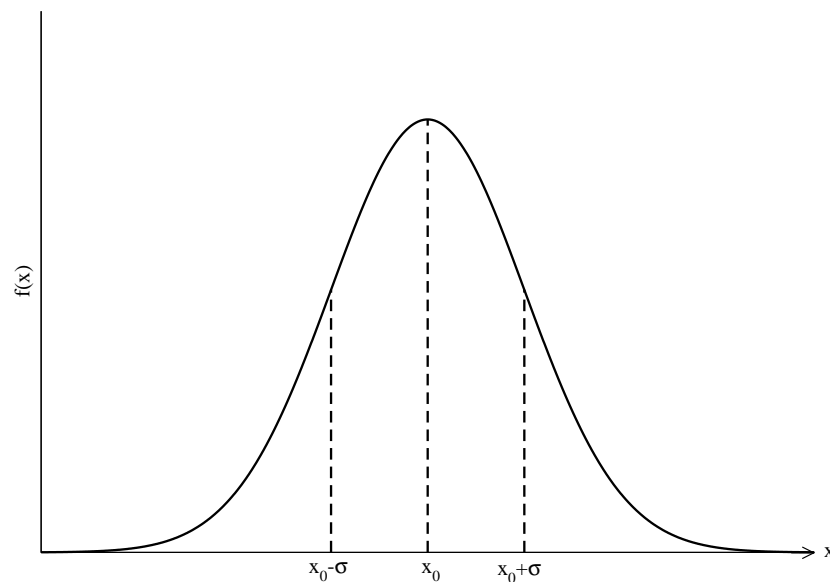


Abbildung 2.3.2: Normalverteilung.

$$\text{Normalverteilung: } f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2} .$$

Es ist einfach zu überprüfen, dass die Verteilung mit dem gegebenen Vorfaktor richtig normiert ist:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) = 1 . \quad \checkmark$$

Der Mittelwert von x und x^2 sowie die Varianz sind durch

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= x_0, \\ \langle x^2 \rangle &= \sigma^2 + x_0^2, \\ (\Delta x)^2 &= \sigma^2\end{aligned}$$

gegeben. Die kumulative Normalverteilung ergibt

$$\begin{aligned}F(x') &= \int_{-\infty}^{x'} dx f(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{(x'-x_0)/\sigma} dz e^{-z^2/2} \\ &\equiv \Phi\left(\frac{x'-x_0}{\sigma}\right),\end{aligned}$$

wobei $\Phi(x)$ die sogenannte Fehler- oder Errorfunktion ist. Fehler werden häufig in Einheiten von σ angegeben. Die Bruchteile normalverteilter Werte innerhalb von symmetrischen Intervallen um x_0 betragen:

$$\begin{aligned}x_0 \pm 1\sigma &: 0.6827 \Leftrightarrow \Phi(1) = 0.84135, \\ x_0 \pm 2\sigma &: 0.9545 \Leftrightarrow \Phi(2) = 0.97725, \\ x_0 \pm 3\sigma &: 0.9973 \Leftrightarrow \Phi(3) = 0.99865.\end{aligned}$$

Die geraden Momente $\langle x^{2n} \rangle$ der Verteilung verschwinden nicht und können einfach berechnet werden:

$$\begin{aligned}\langle x^{2n} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-z^2/2} x^{2n} \\ &= 1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1) = (2n-1)!!\end{aligned}$$

Schliesslich notieren wir noch die folgende nützliche Formel

$$\int dz e^{-Az^2+Bz} = \sqrt{\frac{\pi}{A}} e^{B^2/4A}.$$

2.3.3 Exponentialverteilung

Die Exponentialverteilung ist eine kontinuierliche Verteilung für $x \geq 0$ mit einem Parameter λ .

Exponentialverteilung: $f(x) = \theta(x) \frac{1}{\lambda} e^{-x/\lambda}$.

2 Begriffe der elementaren Statistik

Der Erwartungswert der Verteilung ist

$$\langle x \rangle = \int_0^{+\infty} dx \frac{1}{\lambda} e^{-x/\lambda} x = \lambda$$

und die Varianz beträgt

$$\Delta x = \lambda.$$

Damit ist die relative Schwankung $\Delta x / \langle x \rangle = 1$, also immer gleich gross, d.h. unabhängig von λ .

Beispiele:

- 1) Lebensdauer eines instabilen Teilchens (Zerfall),
- 2) freie Weglänge eines Gas-Moleküls in einem klassischen idealen Gas.

Ganz allgemein gilt für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ereignis im Intervall $[x, x + dx]$ eintritt, falls es bis x noch nicht eingetreten ist,

$$dp = dx/\lambda.$$

Falls λ unabhängig von x ist, dann ist die resultierende Wahrscheinlichkeitsverteilung eine Exponentialverteilung. Zum Beweis berechnen wir zuerst die Wahrscheinlichkeit, dass das Ereignis bis zum Zeitpunkt x nicht eingetreten ist:

$$G(x) = 1 - F(x).$$

Nun können wir folgende Differentialgleichung für $G(x)$ aufschreiben:

$$dG(x) = -\frac{1}{\lambda} dx \cdot G(x) \quad \text{für } x \geq 0.$$

Dabei entspricht der erste Faktor auf der rechten Seite der Wahrscheinlichkeit, dass das Ereignis jetzt im Intervall $[x, x + dx]$ eintritt, und der zweite Faktor der Wahrscheinlichkeit, dass das Ereignis bisher noch nicht eingetreten ist. Mit der Anfangsbedingung $G(0) = 1$, welche aus $F(0) = 0$ folgt, ist die Lösung

$$G(x) = e^{-x/\lambda}$$

eindeutig festgelegt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte berechnet sich schliesslich gemäss

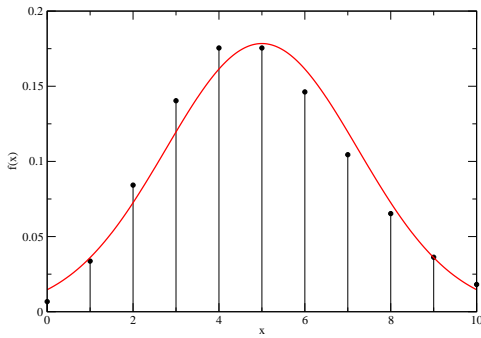
$$f(x) = -\frac{dG(x)}{dx} = \frac{1}{\lambda} e^{-x/\lambda}, \quad x \geq 0.$$

2.3.4 Poissonverteilung

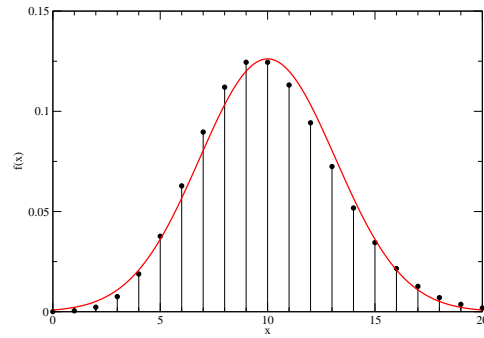
Die Poissonverteilung ist eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung über den Werten $x = 0, 1, \dots$, welche von einem Parameter $q > 0$ abhängt.

$$\text{Poissonverteilung: } p_x = e^{-q} \frac{1}{x!} q^x, \quad x = 0, 1, \dots$$

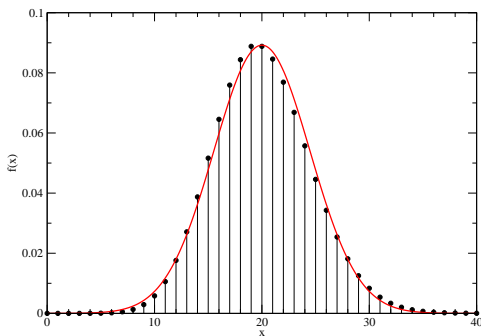
Der Faktor e^{-q} ist der Normierungsfaktor, welcher garantiert, dass $\sum_{x=0}^{\infty} p_x = 1$. Abbildung 2.3.3 illustriert einige Beispiele von Poissonverteilungen.



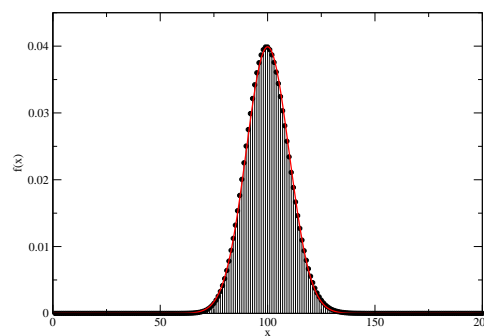
(a) $\langle x \rangle = q = 5, \Delta x / \langle x \rangle = 0.45$



(b) $\langle x \rangle = 10, \Delta x / \langle x \rangle = 0.32$



(c) $\langle x \rangle = 20, \Delta x / \langle x \rangle = 0.22$



(d) $\langle x \rangle = 100, \Delta x / \langle x \rangle = 0.10$

Abbildung 2.3.3: Beispiele von Poissonverteilungen und deren Approximationen durch entsprechende Normalverteilungen.

Erwartungswert und Varianz der Verteilung sind durch

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \sum_{x=0}^{\infty} p_x x = q, \\ (\Delta x)^2 &= \sum_{x=0}^{\infty} p_x (x - q)^2 = q = \langle x \rangle \end{aligned}$$

2 Begriffe der elementaren Statistik

gegeben. Daraus wird ersichtlich, dass die relative Schwankung mit wachsendem Erwartungswert abnimmt:

$$\frac{\Delta x}{\langle x \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle x \rangle}} \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad \langle x \rangle \rightarrow \infty.$$

Die Poissonverteilung kann durch eine Normalverteilung approximiert werden:

$$p_x \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi q}} e^{-(x-q)^2/2q}.$$

Aus Abbildung 2.3.3 wird ersichtlich, dass die Approximation für $q \gtrsim 10$ schon eine relativ gute Näherung an die Poissonverteilung darstellt.

Die Poissonverteilung kommt dann zur Anwendung, wenn die Anzahl unabhängiger Ereignisse in einem Intervall gefragt ist.

Beispiele:

- 1) Gesamtheit von Zerfallspräparaten:
⇒ Anzahl Zerfälle in gegebenem Zeitintervall Δt ,
- 2) Einzelnes Zerfallspräparat:
⇒ Anzahl Zerfälle in aufeinanderfolgenden Zeitintervallen Δt (falls die Quellstärke konstant bleibt),
- 3) Anzahl Teilchen in einem offenen Teilsystem eines dünnen, idealen Gases bei gegebenem chemischen Potential,
- 4) Anzahl Regentropfen pro Sekunde auf ein gegebenes Flächenstück (falls der Regenfluss homogen und stationär ist).

2.3.5 Binomialverteilung

Die Binomialverteilung ist eine diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung, welche durch zwei Parameter N und p beschrieben ist.

Binomialverteilung: $W_N(n) = p^n (1-p)^{N-n} \binom{N}{n}.$

Eine Realisierung dieser Verteilung ist zum Beispiel durch die Wahrscheinlichkeit gegeben, dass bei N -maligem Werfen einer (verbogenen) Münze n -Mal die Zahl auftritt. Der Binomialfaktor zählt entsprechend die Anzahl Möglichkeiten, bei N Würfeln n -mal die Zahl zu haben.

Die richtige Normierung lässt sich einfach mithilfe des Binomialsatzes zeigen:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N W_N(n) &= \sum_{n=0}^N p^n (1-p)^{N-n} \binom{N}{n} \\ &= (p + (1-p))^N = 1. \quad \checkmark \end{aligned}$$

Der Mittelwert lässt sich wie folgt berechnen,

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \sum_{n=0}^N n \cdot W_N(n) = \sum_{n=0}^N \underbrace{np^n}_{p \frac{\partial}{\partial p} p^n} \underbrace{(1-p)^{N-n}}_q \binom{N}{n} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N p^n q^{N-n} \binom{N}{n} \Big|_{q=1-p} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \Big|_{q=1-p} \\ &= pN (p+q)^{N-1} \Big|_{q=1-p} \\ &= pN, \end{aligned}$$

während die Varianz $\sigma^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$ mithilfe von

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle &= \sum_{n=0}^N n^2 \cdot W_N(n) = p \frac{\partial}{\partial p} p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N p^n q^{N-n} \binom{N}{n} \Big|_{q=1-p} \\ &= \dots \\ &= N^2 p^2 + Np(1-p) \end{aligned}$$

den Ausdruck

$$\sigma^2 = Np(1-p)$$

ergibt.

Es ist nützlich, die folgenden zwei Grenzfälle der Binomialverteilung zu kennen:

- 1) $N \rightarrow \infty, p \rightarrow 0$, wobei der Erwartungswert $q = N \cdot p$ konstant gehalten wird:

$$\implies \text{Poissonverteilung} \quad P(n) = e^{-q} \frac{q^n}{n!}$$

Der Beweis kann wie folgt geführt werden:

$$\begin{aligned} W_N(n) &= \left(\frac{q}{N}\right)^n \left(1 - \frac{q}{N}\right)^{N-n} \binom{N}{n} \\ &= \underbrace{q^n \left(1 - \frac{q}{N}\right)^N}_{\xrightarrow{N \rightarrow \infty} e^{-q}} \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{q}{N}\right)^{-n}}_{\xrightarrow{N \rightarrow \infty} 1} \cdot \underbrace{N^{-n} N(N-1) \dots (N-n+1)}_{\xrightarrow{N \rightarrow \infty} 1} \cdot \frac{1}{n!} \\ &= q^n e^{-q} \frac{1}{n!}. \end{aligned}$$

2 Begriffe der elementaren Statistik

2) $N \gg 1$, p nicht nahe bei 0 oder 1, damit $Np \gg 1$ und $N(1-p) \gg 1$:

$$\implies \text{Normalverteilung} \quad P(n) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(n-\mu)^2/2\sigma^2}$$

wobei $\mu = Np$ und $\sigma^2 = Np(1-p)$.

Übung: Zeichne und vergleiche Binomial-, Poisson- und Normalverteilung für $N = 25$ und $p = 0.25$.

2.4 Bedeutung der Normalverteilung in der Physik

Die Normalverteilung ist in der statistischen Physik von zentraler Bedeutung. Physikalische Größen sind oft normalverteilt.

- Die Komponenten der Geschwindigkeit eines Moleküls im dünnen idealen Gas folgen der Maxwellverteilung.
- Die Anzahl Teilchen in 1 mm^3 Luft folgt der Poissonverteilung, bzw. mit der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Näherung der Normalverteilung.
- Die elektrische Spannung über den Endpunkten eines offenen Widerstandes (Rauschspannung) ist normalverteilt.

Es gibt aber auch viele Beispiele, in denen die auftretenden Wahrscheinlichkeiten nicht normalverteilt sind:

- Die Energie eines Moleküls im Wärmebad bei gegebener Temperatur,
- die Komponenten der Geschwindigkeit von Teilchen eines idealen dichten Gases, z.B. der Leitungselektronen eines Metalles,
- die Verteilung der ersten Ziffer der in der Natur vorkommenden Zahlen (Benford'sche Verteilung), und
- die Wahrscheinlichkeiten von aussergewöhnlichen Ereignissen, z.B. im Finanzsektor.

Trotzdem nimmt die Normalverteilung eine besondere Rolle in der statistischen Thermodynamik ein. Wenn wir Größen betrachten, welche durch eine Summe vieler unabhängiger, zufälliger Beträge zustande kommen, dann sind sie wegen des zentralen Grenzwertsatzes normalverteilt.

Eine weitere, zentrale Eigenschaft der Normalverteilung ist die folgende. Unter allen Verteilungen mit gegebenem $\langle x \rangle$ und Δx ist die Entropie

$$S = - \int dx f(x) \ln f(x)$$

für die Normalverteilung maximal.

2.4 Bedeutung der Normalverteilung in der Physik

Beispiel: Rauschspannung U über einem offenen Widerstand mit $\langle U \rangle = 0$, $\Delta U = \Delta U(T)$. Die Spannung zu verschiedenen Zeitpunkten ist normalverteilt und besitzt maximale Entropie S .

2.5 Mehrere Zufallsvariablen

Häufig hat man es auch mit mehreren Zufallsvariablen zu tun, welche miteinander verknüpft sind. In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns deshalb kurz mit einigen Begriffen, welche in diesem Zusammenhang auftreten.

Beispiele von unter Umständen voneinander abhängigen Zufallsvariablen sind

- die Messung der Teilchenzahl N und der Energie E in einem makrokanonischen Ensemble,
- die Geschwindigkeitskomponenten v_x und v_y eines zufällig gewählten Atomes in flüssigem Helium bei gegebener Temperatur T .

Wie zuvor bildet eine Folge von Paaren von Messwerten

$$(x, y)_1, (x, y)_2, \dots$$

eine Stichprobe der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zufallsvariablen x und y . Dabei bildet das Paar (x, y) eine vektorielle, zweidimensionale Zufallsvariable oder -grösse. Die Wahrscheinlichkeit, das Paar (x, y) in den Intervallen $[x, x+dx]$ bzw. $[y, y+dy]$ zu finden, ist dann durch $f(x, y) dx dy$ gegeben:

$$f(x, y) dx dy \hat{=} \text{Wahrscheinlichkeit } x \in [x, x+dx] \wedge y \in [y, y+dy].$$

Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, x in $[x_1, x_2]$ und y in $[y_1, y_2]$ zu finden durch

$$P(x \in [x_1, x_2] \wedge y \in [y_1, y_2]) = \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{y_1}^{y_2} dy f(x, y)$$

gegeben. Die Normierung der Verteilung, bzw. der Dichtefunktion $f(x, y)$, ist durch $\int dx dy f(x, y) = 1$ bestimmt, wobei die Integration über den gesamten Wertebereich der Zufallsvariablen x und y läuft.

Zwei Zufallsvariablen sind unabhängig voneinander, falls

$$f(x, y) = f_x(x) \cdot f_y(y) \iff x, y \text{ unabhängig.}$$

Es folgen einige Bemerkungen zur Unabhängigkeit zweier Zufallsvariablen:

- Sind zwei Zufallsvariablen unabhängig voneinander, dann gilt

$$\begin{aligned} \langle x \cdot y \rangle &= \int dx dy f(x, y) x \cdot y \\ &= \langle x \rangle \cdot \langle y \rangle. \end{aligned}$$

- Die Maxwellverteilung

$$f(x, y) \sim e^{-(x^2+y^2)/2\sigma^2}$$

ist die einzige kreissymmetrische Verteilung zweier unabhängiger Zufallsvariablen.

- Die Fermi- und Bose-Verteilungen freier Teilchen im idealen Gas bei Temperatur T und chemischem Potential μ in quantenmechanischer Behandlung lauten

$$f(p_x, p_y, p_z) \sim \left[e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} \pm 1 \right]^{-1}, \quad \epsilon = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m.$$

Daraus ist ersichtlich, dass die Impulskomponenten p_x, p_y und p_z nicht unabhängig voneinander sind.

2.5.1 Korrelation

Die Abhängigkeit von Zufallsvariablen wird mithilfe der Korrelation (oder Kovarianz) quantifiziert. Dazu betrachten wir zuerst zwei Zufallsgrößen x, y über einer Gesamtheit (Realisierung einer Verteilung) mit

$$\langle x \rangle = 0, \quad \langle y \rangle = 0.$$

Beispiele:

- 1) Maxwellverteilung in zwei Dimensionen:

$$\implies f(x, y) \sim e^{-(x^2 + y^2)/2\sigma^2}.$$

- 2) Koordinaten eines zufällig auf das zweidimensionale Gebiet $G = \{(x, y); x^2 + y^2 \leq 1\}$ geworfenen Punktes:

$$\implies \text{Variablenpaar } (x, y) \text{ auf } G \text{ gleichverteilt.}$$

- 3) $x, y \in \{-1, +1\} \Rightarrow \{(-1, -1), (-1, +1), (+1, -1), (+1, +1)\}$:

$$\implies p = 1/4 \text{ für jede der vier Kombinationen.}$$

- 4) Wie 3), aber mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten für die Kombinationen:

$$\begin{aligned} p(-1, -1) &= 0.3, \\ p(-1, +1) &= 0.2, \\ p(+1, -1) &= 0.2, \\ p(+1, +1) &= 0.3. \end{aligned}$$

z.B. die z -Komponente des magnetischen Moments zweier benachbarter Atome im Gitter eines Ferromagneten.

Die Kovarianz (in der Physik häufig Korrelation genannt) zweier Zufallsvariablen ist nun wie folgt definiert:

$$\langle x \cdot y \rangle = \int dx dy f(x, y) x \cdot y.$$

2 Begriffe der elementaren Statistik

Zwei Zufallsgrößen x und y sind unkorreliert, falls $\langle x \cdot y \rangle = 0$ (unter der Voraussetzung, dass $\langle x \rangle = \langle y \rangle = 0$).

Es ist dabei zu beachten, dass unkorrelierte Größen nicht unbedingt unabhängig sein müssen:

$$\begin{aligned}x, y \text{ unabhängig} &\Rightarrow \langle xy \rangle = 0 \quad (\text{falls } \langle x \rangle = \langle y \rangle = 0), \\ \langle xy \rangle = 0 &\not\Rightarrow x, y \text{ unabhängig}, \\ \langle xy \rangle \neq 0 &\Rightarrow x, y \text{ nicht unabhängig}.\end{aligned}$$

Beispiele: Wir betrachten die beiden vorhergehenden Beispiele 3) und 4):

$$3) \quad \langle x \rangle = 0, \langle y \rangle = 0, \langle xy \rangle = 0:$$

$$\implies x, y \text{ unkorreliert.}$$

Tatsächlich sind x, y unabhängig:

$$p(x, y) = p_x(x)p_y(y) \quad \text{mit} \quad p_x(x) = \sum_{x_0=\pm 1} \frac{1}{2} \cdot \delta(x - x_0)$$

und $p_y(y)$ analog.

$$4) \quad \langle x \rangle = 0, \langle y \rangle = 0, \text{ aber}$$

$$\begin{aligned}\langle xy \rangle &= 0.3 \cdot (+1) + 0.2 \cdot (-1) + 0.2 \cdot (-1) + 0.3 \cdot (+1) \\ &= 0.2,\end{aligned}$$

weshalb x, y korreliert und voneinander abhängig sind.

2.5.2 Summe von unabhängigen Zufallsvariablen

Es seien zwei unabhängige Zufallsvariablen x, y mit Dichtefunktionen $f_x(x)$ und $f_y(y)$, sowie zwei Konstanten a, b gegeben. Dann ist

$$z = ax + by$$

eine neue Zufallsvariable. Man betrachtet zum Beispiel eine Stichprobe, d.h. eine Folge von Messungen (x_k, y_k) und leitet daraus eine neue Größe

$$z_k = ax_k + by_k$$

ab. Der Erwartungswert der neuen Zufallsvariablen ist durch

$$\langle z \rangle = a\langle x \rangle + b\langle y \rangle,$$

die Varianz durch

$$(\Delta z)^2 = a^2(\Delta x)^2 + b^2(\Delta y)^2$$

und die Dichtefunktion durch

$$f(z) = \int dx dy f_x(x) f_y(y) \delta(z - (ax + by))$$

gegeben.

Beispiele:

- 1) Fehlerfortpflanzung unabhängiger Fehler,
- 2) $z = x - y, \Delta x = \Delta y = 1 \Rightarrow \Delta z = \sqrt{2}$.

2.6 Der zentrale Grenzwertsatz

Wir betrachten im Folgenden eine Reihe s_1, s_2, \dots von unabhängigen Zufallsgrößen mit den Verteilungen $w_i(s_i)$, so dass $\langle s_i \rangle$ und $(\Delta s_i)^2 \neq 0$ existieren. Wir können nun eine neue Zufallsvariable gemäss

$$z = \sum_{i=1}^N s_i \quad \left[\text{oder alternativ } z = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N s_i \right]$$

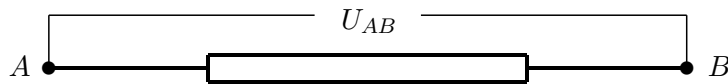
bilden. Der Satz von Lindeberg-Lévy (manchmal auch -Lyapunov oder -Feller) besagt nun:

Für $N \rightarrow \infty$ strebt die Verteilung von z gegen eine Normalverteilung

$$P(z) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} N(\langle z \rangle, \sigma_z),$$

wobei $\langle z \rangle = \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle$ und $\sigma_z^2 = \sum_{i=1}^N (\Delta s_i)^2 \equiv (\Delta z)^2$.

Beispiel: Spannung U_{AB} über einem offenen Widerstand:



Thermische Fluktuationen erzeugen ein elektrisches Feld \vec{E} mit der x -Komponente $E_x(x)$. Stellen wir uns nun die Länge des Widerstandes in viele Abschnitte $\Delta x_i, i = 1, 2, \dots$ unterteilt vor, und bezeichnen mit E_i das Mittel von E_x im Abschnitt i . Dann kann die Rauschspannung als

$$U_{AB} = \int_A^B dx E_x(x) = \sum_i \Delta x_i \cdot E_i$$

geschrieben werden. Der zentrale Grenzwertsatz besagt nun, dass die Spannung U_{AB} normalverteilt ist (solange die E_i voneinander unabhängig sind).

Aus dem zentralen Grenzwertsatz folgt zum Beispiel das Gesetz der grossen Zahl, welches besagt, dass sich die relative Schwankung des Erwartungswerts wie

$$\frac{\Delta z}{\langle z \rangle} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$$

verhält. Die Tatsache folgt aus

$$\langle z \rangle = \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle = \mathcal{O}(N), \quad (\Delta z)^2 = \sum_{i=1}^N (\Delta s_i)^2 = \mathcal{O}(N)$$

und damit

$$\frac{\Delta z}{\langle z \rangle} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (\Delta s_i)^2}}{\sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle} = \frac{\sqrt{\mathcal{O}(N)}}{\mathcal{O}(N)}.$$

Für den Spezialfall $w_i(s) = w(s)$, d.h. gleiche Wahrscheinlichkeitsverteilungen, gilt

$$\langle s_i \rangle = \langle s \rangle, \quad (\Delta s_i)^2 = (\Delta s)^2$$

und damit

$$\langle z \rangle = N \langle s \rangle, \quad \sigma_z^2 = N (\Delta s)^2$$

sowie

$$\frac{\Delta z}{\langle z \rangle} = \frac{\sqrt{N (\Delta s)^2}}{N \langle s \rangle} = \frac{\Delta s}{\langle s \rangle} \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Beispiele:

- 1) Wir betrachten $N = 10^{23}$ Atome eines Gases in einem abgeschlossenen Kasten. Die Energie ϵ_i des i -ten Atoms sei gemäss

$$p(\epsilon_i) \propto e^{-\epsilon_i/k_B T}$$

verteilt. Die Energie eines einzelnen Teilchens ist relativ unbestimmt:

$$\left. \begin{array}{l} \bar{\epsilon} = \mathcal{O}(k_B T) \\ \Delta \epsilon = \mathcal{O}(k_B T) \end{array} \right\} \implies \frac{\Delta \epsilon}{\bar{\epsilon}} = \mathcal{O}(1),$$

während die Gesamtenergie $E = \sum_i \epsilon_i$ sehr scharf definiert ist:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \epsilon}{\bar{\epsilon}} \frac{1}{\sqrt{N}} = \mathcal{O}(10^{-12}).$$

Dieses Resultat kann folgendermassen interpretiert werden. In einem (abgeschlossenen) System mit so vielen Teilchen entspricht die Vorgabe der Temperatur (Wärmebad) der Vorgabe der Energie.

- 2) Wir betrachten die Schwingungen einer Uhr mit Periode \bar{t} und einer Ungenauigkeit von 1%:

$$\implies \frac{\Delta t}{\bar{t}} = 10^{-2},$$

d.h. die einzelne Schwingungsperiode t_i schwankt um \bar{t} mit der Schwankung Δt . Beim Messen eines Zeitintervalls

$$T = \sum_{i=1}^N t_i$$

ergibt sich daraus ein Fehler

$$\Delta T \sim \Delta t \cdot \sqrt{N}.$$

2 Begriffe der elementaren Statistik

Die relative Ungenauigkeit ist dann durch

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta t}{\bar{t}} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

gegeben. Aus diesem Resultat lässt sich ableiten, dass eine Quarzuhr 100 Mal genauer ist als eine Uhr mit Unruhe, da der Quarzkristall 10^4 Mal schneller schwingt als die Unruhe.

2.6.1 Herleitung des zentralen Grenzwertsatzes

In diesem Abschnitt leiten wir den zentralen Grenzwertsatz her. Dazu gehen wir in drei Schritten vor. Zuerst berechnen wir den Mittelwert der im Limes $N \rightarrow \infty$ resultierenden Verteilung, danach die Schwankung und anschliessend die Verteilung selbst. Schliesslich diskutieren wir noch den Gültigkeitsbereich des Satzes.

1) Mittelwert:

$$\begin{aligned}\langle z \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 w_1(s_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w_N(s_N) (s_1 + s_2 + \dots + s_N) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} ds_2 w_2(s_2) \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w_N(s_N) (\langle s_1 \rangle + s_2 + \dots + s_N) \\ &\quad \vdots \\ &= \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle\end{aligned}$$

2) Schwankung:

$$\begin{aligned}(\Delta z)^2 &= \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 w_1(s_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w_N(s_N) \left(\sum_{i=1}^N (s_i - \langle s_i \rangle) \right)^2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 w_1(s_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w_N(s_N) \sum_{i=1}^N (s_i - \langle s_i \rangle) \sum_{j=1}^N (s_j - \langle s_j \rangle) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w_N(s_N) \left\{ \sum_{i=1}^N (s_i - \langle s_i \rangle)^2 + \sum_{i \neq j}^N (s_i - \langle s_i \rangle)(s_j - \langle s_j \rangle) \right\}.\end{aligned}$$

Der zweite Term in der geschweiften Klammer verschwindet, da $\int ds_i w_i(s_i) s_i = \langle s_i \rangle$.

Damit bleibt für den ersten Term

$$\begin{aligned} (\Delta z)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w_N(s_N) \{ (s_1 - \langle s_1 \rangle)^2 + \dots (s_N - \langle s_N \rangle)^2 \} \\ &\vdots \text{ wie oben} \\ &= \sum_{i=1}^N (\Delta s_i)^2. \end{aligned}$$

3) Verteilung:

Um die im Limes $N \rightarrow \infty$ resultierende Verteilung herzuleiten nehmen wir an, dass alle Momente $\langle s_i^n \rangle = \int ds_i s_i^n w_i(s_i)$ existieren. Nun schreiben wir zuerst die Wahrscheinlichkeit auf, dass die zusammengesetzte, neue Zufallsvariable genau den Wert z annimmt:

$$P(z) = \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w_N(s_N) \cdot \delta(z - \sum_{i=1}^N s_i).$$

Wegen der δ -Funktion ist diese Wahrscheinlichkeit richtig normiert, $\int dz P(z) = 1$. Unter Benutzung der Darstellung

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx}$$

können wir die Wahrscheinlichkeit $P(z)$ folgendermassen schreiben:

$$\begin{aligned} P(z) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 w_1(s_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w_N(s_N) e^{ik(s_1+\dots+s_N)} e^{-ikz} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} ds_1 w_1(s_1) e^{iks_1} \dots \int_{-\infty}^{\infty} ds_N w_N(s_N) e^{iks_N}}_{\Pi_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} ds_i w_i(s_i) e^{iks_i} \equiv \Pi_{i=1}^N W_i(k)} \cdot e^{-ikz} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikz} \cdot \Pi_{i=1}^N W_i(k), \end{aligned} \quad (*)$$

wobei

$$\begin{aligned} W_i(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} ds_i w_i(s_i) \left(1 + ik s_i + \frac{1}{2!} (ik s_i)^2 + \dots \right) \\ &= 1 + ik \langle s_i \rangle - \frac{1}{2!} k^2 \langle s_i^2 \rangle + \dots \end{aligned}$$

Nun nehmen wir den Logarithmus des Produkts

$$\ln \Pi_i W_i(k) = \sum_{i=1}^N \ln \left[\underbrace{1 + ik \langle s_i \rangle - \frac{1}{2!} k^2 \langle s_i^2 \rangle + \dots}_y \right]$$

2 Begriffe der elementaren Statistik

und benutzen $\ln(1+y) = y - \frac{y^2}{2} + \dots$, so dass

$$\begin{aligned} \ln \prod_i W_i(k) &= ik \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle - \frac{1}{2!} k^2 \sum_{i=1}^N \langle s_i^2 \rangle + \frac{k^2}{2} \sum_{i=1}^N \langle s_i \rangle^2 + \dots \\ &= ik \langle z \rangle - \frac{k^2}{2} \underbrace{\sum_{i=1}^N (\langle s_i^2 \rangle - \langle s_i \rangle^2)}_{(\Delta z)^2} + \dots \end{aligned}$$

Schliesslich setzen wir dieses Resultat in (*) ein und erhalten durch quadratische Ergänzung

$$\begin{aligned} P(z) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(z) - \frac{1}{2}k^2(\Delta z)^2} e^{-ikz} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}(\Delta z)^2} e^{-(z - \langle z \rangle)^2 / 2(\Delta z)^2}, \end{aligned}$$

d.h. die resultierende Verteilung ist tatsächlich eine Normalverteilung mit Mittelwert $\langle z \rangle$ und Schwankung Δz .

4) Gültigkeitsbereich:

Um den Gültigkeitsbereich des Satzes zu diskutieren, müssen wir die Entwicklung $\ln[1+y] = y - \frac{y^2}{2} + \dots$ des Logarithmus

$$\ln \prod_{i=1}^N W_i(k) = \sum_{i=1}^N \ln \left[1 + ik \langle s_i \rangle - \frac{1}{2} k^2 \langle s_i^2 \rangle \pm \dots \right]$$

näher betrachten. Die Entwicklung ist nur dann möglich, wenn $\left| \frac{\langle s_i^{n+1} \rangle k^{n+1}}{\langle s_i^n \rangle k^n} \right| \ll 1$ für $n = 0, 1, \dots$. Für z innerhalb $\langle z \rangle \pm \mathcal{O}(\Delta z)$ sind die k -Werte $k \propto \frac{1}{\Delta z}$ relevant. Dies folgt aus der Tatsache, dass

$$\int dk \exp\{-ik \underbrace{(z - \langle z \rangle)}_{\sim \Delta z}\}.$$

Somit haben wir

$$k \propto \frac{1}{\Delta z} \propto \frac{1}{\sqrt{N} \Delta s_i}$$

und deshalb

$$\frac{\langle s_i^{n+1} \rangle k^{n+1}}{\langle s_i^n \rangle k^n} \approx \frac{\langle s_i^{n+1} \rangle}{\langle s_i^n \rangle} \frac{1}{\sqrt{N} \Delta s_i} \propto \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right).$$

Damit ist klar, dass der Fehler der Approximation im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ gegen 0 geht.

Über den Gültigkeitsbereich des Satzes für grosse (aber endliche) N lässt sich deshalb Folgendes sagen:

- Die Normalverteilung $N(\langle z \rangle, \sigma_z)$ ist über mehrere Standardabweichungen Δz eine gute Approximation zur tatsächlichen Verteilung $P(z)$.
- Für $|z - \langle z \rangle|/\Delta z$ gross ist $P(z) \ll 1$, also absolut gesehen sehr klein, so dass der Fehler der Approximation von $P(z)$ durch $N(\langle z \rangle, \sigma_z)$ absolut sehr klein ist. Damit ist aber über den relativen Fehler nichts gesagt, er muss nicht besonders klein sein.

Schliesslich können wir zum besseren Verständnis der Herleitung in der Approximation des Logarithmus nur den ersten Term betrachten und die Terme höherer Ordnungen in k vernachlässigen:

$$\ln \prod_{i=1}^N W_i(k) \approx ik \langle z \rangle .$$

Damit erhalten wir für die Verteilung

$$P(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp(-ik(z - \langle z \rangle)) = \delta(z - \langle z \rangle) ,$$

d.h. die Verteilung ist eine δ -Funktion genau am Mittelwert $\langle z \rangle$ während andere Werte nicht erlaubt sind. Daraus wird deutlich, dass in dieser Approximation die Schwankung der Verteilung vernachlässigt worden ist. Die höheren Ordnungen sind also wichtig, um die Schwankung der Verteilung richtig zu beschreiben. Für Vielteilchensysteme ist aber auch diese grobe Approximation gar nicht so abwegig. Zum Beispiel ist für ein System aus $N \sim \mathcal{O}(10^{24})$ Teilchen die relative Breite der Verteilung von extensiven Grössen z tatsächlich sehr klein,

$$\frac{\Delta z}{\langle z \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \sim 10^{-12} .$$

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

Im vorliegenden Kapitel werden wir uns unter anderem mit der Temperatur T und der Entropie S beschäftigen und die mikroskopischen Definitionen dieser beiden Grössen systematisch erarbeiten. Historisch gesehen wurden die meisten thermodynamischen Grössen, einschliesslich der Temperatur und der Entropie, allerdings zuerst als makroskopische Messgrössen definiert, während die entsprechenden mikroskopischen Bedeutungen erst viel später verstanden wurden. Als Beispiel mag die mikroskopische Bedeutung der Wärme eines Gases als ungeordnete Bewegung der Atome oder Moleküle dienen.



Im Zusammenhang mit diesen mikroskopischen Definitionen hat insbesondere Ludwig Boltzmann (1844-1906) grosse Beiträge geliefert. Tatsächlich steht auf seinem Grabstein im Wiener Zentralfriedhof die fundamentale Beziehung

$$S = k_B \ln W$$

eingraviert¹. Sie besagt, dass die Entropie S eines Makrozustandes proportional zum natürlichen Logarithmus der Anzahl W der zugänglichen mikroskopischen Zustände ist. Die Proportionalitätskonstante wird zu Boltzmanns Ehren Boltzmann-Konstante k_B genannt.

In der Boltzmann-Formel kommt der in der statistischen Thermodynamik benutzte Ansatz zur Beschreibung von Systemen schön zum Ausdruck. Der Ansatz beruht auf der Hypothese über die Wahrscheinlichkeiten der mikroskopischen Zustände. Ausgehend von

¹Wir werden an Stelle des Buchstabens W häufig Ω verwenden.

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

der Quantenmechanik werden mithilfe der Quantenzustände sogenannte Mikrozustände definiert. Daraus lassen sich dann Makrozustände ableiten, welche zu Gesamtheiten oder Ensembles mit gegebener Energie E , Volumen V und Teilchenzahl N , z.B. $W \equiv \Omega = \Omega(E, V, N)$, zusammengefasst werden können. Über $S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N)$ kann schliesslich der Zusammenhang zwischen der Entropie und den Grössen E, V und N hergestellt werden. Zudem ist damit auch eine Definition der makroskopischen Grössen S bzw. E durch die mikroskopischen Quantenzustände gegeben.

Diese Bemerkungen sollen uns für den Moment als Zusammenfassung und Übersicht genügen und wir wenden uns nun im Detail den einzelnen erwähnten Begriffen zu.

3.1 Quantenzustände und Mikrozustände

Wir klären zuerst den Begriff des Mikrozustandes. Später wird dann die Abzählung der Mikrozustände wichtig sein. Unter einem Mikrozustand versteht man eine vollständige Beschreibung eines Zustandes eines Systems.

Beispiel: Betrachte ein System bestehend aus N Spielwürfeln. Der Mikrozustand r ist durch die Angabe der N Augenzahlen bestimmt:

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_N), \quad n_i = 1, 2, \dots, 6.$$

Für unterscheidbare Würfel hat man 6^N verschiedene Mikrozustände r , während die Anzahl Mikrozustände für ununterscheidbare Würfel kleiner ist.

Übung: Berechne die Anzahl Mikrozustände eines Systems aus N ununterscheidbaren Würfeln.

Es gibt sowohl klassische wie auch quantenmechanische Beschreibungen von Mikrozuständen. Zur Beschreibung der Mikrozustände von Quantensystemen kann man die Quantenzustände benutzen, d.h. die Eigenzustände des entsprechenden Hamiltonoperators \mathcal{H} . Für ein System mit f Freiheitsgraden braucht man f Quantenzahlen n_k , um den Mikrozustand vollständig zu beschreiben. Der Mikrozustand ist dann durch Angabe der f Quantenzahlen n_k gegeben,

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_f),$$

wobei gilt, dass

$$\mathcal{H} |r\rangle = E_r |r\rangle \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{H}(p, q)\psi_r(q, t) = E_r \cdot \psi_r(q, t).$$

Dadurch ist eine vollständige Beschreibung des Systems durch die Wellenfunktionen $\psi_r(q, t)$ gegeben. Wir werden später sehen, dass die Kenntnis der Wellenfunktionen in der Regel gar nicht nötig ist, sondern es reicht, das Energiespektrum E_r und dessen Entartung zu kennen.

3.1.1 Beispiele quantenmechanischer Mikrozustände

Beispiele:

- 1) Elektron im Coulombfeld:

Wir nehmen an, dass das Coulombfeld durch eine festgehaltene positive Elementarladung e erzeugt wird, wobei wir den Spin des Elektrons vernachlässigen wollen. Die Mikrozustände r mit definierter Energie sind durch die Quantenzahlen $n = 1, 2, \dots$; $l = 0, 1, \dots, (n - 1)$; $m = -l, \dots, l$ gegeben,

$$r = (n, l, m).$$

Die Energie des Mikrozustandes r ist $E_r = E_{nlm} = \frac{E_0}{n^2}$, wobei $E_0 = -13.6$ eV ist. Die Mikrozustände sind in der folgenden Tabelle indiziert, wobei wir eine durchgehende Indizierung durch einen einzigen Index r benutzen.

n	l	m	r	E_i [eV]
1	0	0	0	-13.6
2	0	0	1	-3.4
2	1	-1	2	-3.4
2	1	0	3	-3.4
2	1	1	4	-3.4
\vdots			\vdots	

Bei diesem Beispiel handelt es sich um ein einfaches Modell eines Wasserstoffatoms, in dem der Elektronenspin und die Kernbewegung vernachlässigt werden.

- 2) Eindimensionaler harmonischer Oszillator:

Wir betrachten einen eindimensionalen harmonischen Oszillator mit dem Potential $V(x) = Dx^2/2$ und der klassischen Frequenz $\nu = \sqrt{D/m}/2\pi$. Das Energiespektrum lautet dann

$$E_i = \left(i + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad i = 0, 1, \dots,$$

und der Mikrozustand r ist durch Angabe der Quantenzahl i vollständig definiert.

- 3)
- N
- Oszillatoren: Wir betrachten ein System bestehend aus
- N
- voneinander unterscheidbaren Oszillatoren, welche nicht miteinander wechselwirken und alle dieselbe Frequenz
- ν
- besitzen. Die Zustände des Systems sind durch

$$r = (i_1, \dots, i_N)$$

indiziert und die Energie des Mikrozustandes r ist durch

$$E_r = h\nu \left(\frac{N}{2} + i_1 + \dots + i_N \right) = h\nu \left(\frac{N}{2} + \sum_{j=1}^N i_j \right)$$

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

gegeben. Beachte, dass dieselbe Energie E auf viele verschiedene Arten auf die Komponenten des Systems verteilt werden kann.

3) Freies Teilchen:

Wir betrachten einen Massenpunkt m ohne Spin, welcher in einem Würfelvolumen $V = L^3$ eingeschlossen ist und an den Wänden reflektiert wird. Wir werden Einzelheiten dazu später noch eingehender diskutieren. Die Zustände mit definierter Energie lassen sich durch die drei Quantenzahlen n_x, n_y, n_z beschreiben:

$$n_x = 1, 2, \dots, \quad n_y = 1, 2, \dots, \quad n_z = 1, 2, \dots \quad \Rightarrow \quad r \equiv \vec{n} = (n_x, n_y, n_z).$$

Das Energiespektrum lautet dann

$$E_{\vec{n}} = \left(\frac{h}{L}\right)^2 \frac{\vec{n}^2}{8m}$$

und die Energien sind im Prinzip in einer durchgehenden Nummerierung $r = \vec{n}$ bekannt.

In diesem Beispiel treten einige wichtige Merkmale besonders hervor.

- (1) Wegen des endlichen Volumens haben wir eine diskrete Indizierung.
- (2) Das Energiespektrum ist entartet.
- (3) Das Volumen V kommt im Spektrum vor.
- (4) Unterhalb einer gegebenen Energie gibt es nur eine endliche Anzahl von Zuständen.

4) 2-Teilchen-System:

Wir betrachten zwei Teilchen der Masse m ohne Spin unter dem Einfluss eines gegebenen äusseren Potentials $V(x)$, z.B. $V(x) = m\omega^2 x^2/2$. Die Einteilchenzustände $i = 0, 1, \dots$ seien bekannt und es wirken keine Kräfte zwischen den Teilchen. Welches sind die Mikrozustände des 2-Teilchen-Systems?

1. Fall: Teilchen sind unterscheidbar

Wir spezifizieren den Zustand i_1 und i_2 des ersten und zweiten Teilchens und zählen die Zustände des 2-Teilchen-Systems (2TS) mit $E_i = \hbar\omega(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + i_1 + i_2)$ auf:

i_1	i_2	i_{2TS}	E_i
0	0	0	$1 \cdot \hbar\omega$
0	1	1	$2 \cdot \hbar\omega$
1	0	2	$2 \cdot \hbar\omega$
0	2	3	$3 \cdot \hbar\omega$
1	1	4	$3 \cdot \hbar\omega$
2	0	5	$3 \cdot \hbar\omega$
\vdots			\vdots

3.1 Quantenzustände und Mikrozustände

Die Mikrozustände sind hier durch

$$r = \{i_1, i_2\}$$

gegeben. Bereits mit dieser kleinen Aufzählung sieht man, dass die Entartung mit zunehmender Energie wächst.

2. Fall: Teilchen sind nicht unterscheidbar

In diesem Fall müssen wir nun beachten, dass nicht vom 'ersten' und 'zweiten' Teilchen gesprochen wird, sondern wir geben zur Beschreibung eines 2-Teilchen-Zustandes (2TZ) zu jedem 1-Teilchen-Zustand i im gegebenen Potential einfach an, wie viele Teilchen n_i in diesem Zustand sind:

Nummerierung i des 2TZ	Beschreibung des 2TZ	E_i
0	$\{2, 0, 0, 0, \dots\}$	$1 \cdot \hbar\omega$
1	$\{1, 1, 0, 0, \dots\}$	$2 \cdot \hbar\omega$
2	$\{1, 0, 1, 0, \dots\}$	$3 \cdot \hbar\omega$
3	$\{0, 2, 0, 0, \dots\}$	$3 \cdot \hbar\omega$
\vdots	\vdots	\vdots

Im 2TZ $i = 0$ haben wir also 2 Teilchen im 1-Teilchen-Zustand 0, im 2TZ $i = 1$ 1 Teilchen im Zustand 0 und 1 Teilchen im Zustand 1, usw. Die Mikrozustände sind in diesem Fall deshalb durch

$$r = \{n_0, n_1, \dots\} \quad \text{mit} \quad \sum_{j=0}^{\infty} n_j = 2$$

vollständig beschrieben. Im Vergleich zum Fall von unterscheidbaren Teilchen wirkt sich hier die Ununterscheidbarkeit der Teilchen auf das Energiespektrum des 2-Teilchen-Systems aus.

3.1.2 Ideales Gas

Quantenmechanische Beschreibung

Wir betrachten N Atome oder Moleküle eines Gases in einem Volumen V zwischen denen keine Wechselwirkung besteht. Der Impuls des ν -ten Teilchens sei durch \vec{p}_ν bzw. die kartesischen Impulskomponenten $p_{3\nu-2}, p_{3\nu-1}, p_{3\nu}$ gegeben. Damit haben wir insgesamt $3N$ kartesische Impulskomponenten,

$$(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) = (p_1, p_2, \dots, p_{3\nu+j-3}, \dots, p_{3N}).$$

Dabei ist $\nu = 1, \dots, N$ und $j = 1, 2, 3$. Die Teilchen können sich in einem kubischen Volumen $V = L^3$ frei bewegen, wobei die Wellenfunktionen aber am Rand verschwinden müssen. Dadurch erhalten wir für die Impulskomponenten

$$p_k = \frac{\pi\hbar}{L} n_k, \quad k = 3\nu + j - 3 = 1, \dots, 3N$$

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

mit $n_k = 1, 2, \dots$ und ein Mikrozustand des Systems ist durch Angabe der n_k vollständig beschrieben,

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_{3N}) \quad n_k = 1, 2, \dots$$

Wir bemerken, dass es zwar unendlich viele Mikrozustände r gibt, welche aber abzählbar sind. Zudem gibt es bei vorgegebener Energie nur endlich viele Mikrozustände.

Klassische Beschreibung

Der quantenmechanischen Beschreibung möchten wir jetzt noch kurz die klassische Beschreibung gegenüberstellen und die Beziehung zwischen ihnen klären.

Falls die quantenmechanischen Effekte irrelevant sind, erlaubt uns dies eine klassische Behandlung des Systems. Dies bedeutet einfach, dass anstelle der quantenmechanischen Mikrozustände nun die klassischen Mikrozustände betrachtet werden. In der klassischen Mechanik benutzt man zur Beschreibung der Bewegung eines Teilchens idealerweise verallgemeinerte Koordinaten q_1, \dots, q_f mit den $2f$ Werten q_1, \dots, q_f und $\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f$, oder äquivalent dazu die verallgemeinerten Impulse p_1, \dots, p_f . Ein klassischer Mikrozustand ist dann durch die Angabe dieser $2f$ Werte $r = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ für jedes Teilchen vollständig definiert. Für ein ideales Gas aus N Teilchen haben wir also

$$r = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \quad \text{bzw. } f = 3N.$$

Die klassischen Mikrozustände sind im Prinzip nicht abzählbar. Mit Hilfe des Phasenraums können die Zustände jedoch trotzdem abgezählt und so der Zusammenhang mit der quantenmechanischen Beschreibung hergestellt werden. Der Phasenraum ist ein abstrakter $2f$ -dimensionaler Raum, welcher durch $2f$ kartesische Koordinatenachsen für die Größen q_i und p_i aufgespannt wird. Im Phasenraum entspricht jeder Punkt einem klassischen Zustand r , vgl. Abbildung 3.1.1. Für das ideale Gas bestehend aus N Teilchen ist der Phasenraum also ein $6N$ -dimensionaler Raum.

Für die Abzählung der Zustände ist die Angabe der exakten Werte von q_i und p_i weder möglich noch nötig, da der Impuls p und die Ortskoordinate q wegen der Unschärferelation sowieso nicht genauer als

$$\Delta p \cdot \Delta q \geq \frac{\hbar}{2}$$

festgelegt werden können. Diese quantenmechanische Unschärfe kann im klassischen Phasenraum mit der Annahme umgesetzt werden, dass ein quantenmechanischer Zustand im Phasenraum eine Fläche der Grösse $\mathcal{O}(\hbar)$ einnimmt. Aus einer eingehenderen Betrachtung folgt, dass die Phasenraumfläche Φ eines quantenmechanischen Zustandes gerade $\Phi = 2\pi\hbar$ beträgt:

$$\text{Phasenraumfläche } \Phi = 2\pi\hbar \text{ pro q.m. Freiheitsgrad } f$$

3.1 Quantenzustände und Mikrozustände

Dies ergibt sich zum Beispiel aus dem Vergleich zwischen der Anzahl M quantenmechanischer Zustände mit Energie $E' < E$ und dem entsprechenden klassischen Phasenraumvolumen:

$$M = \frac{\text{eingeschl. Fläche}}{2\pi\hbar} = \frac{\Phi(E' < E)}{2\pi\hbar}.$$

Vergleiche dazu auch die Illustration in Abbildung 3.1.1.

In einem $2f$ -dimensionalen Phasenraum entspricht also 1 Zustand gerade einem $2f$ -dimensionalen Volumen der Grösse $(2\pi\hbar)^f$. Damit sind die klassischen Zustände mithilfe der Quantenmechanik abzählbar und klassische Mikrozustände dadurch definierbar.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass der Begriff des Phasenraums natürlich schon vor der Quantenmechanik bekannt war, der Zusammenhang mit dem Faktor $2\pi\hbar$ aber erst mit der Entwicklung der Quantentheorie geklärt wurde.

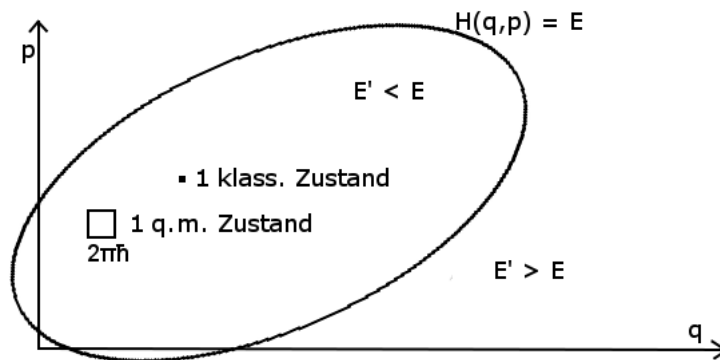


Abbildung 3.1.1: Graphische Darstellung des Phasenraums für ein eindimensionales System.

3.2 Makrozustände und Gesamtheiten

Im Allgemeinen ist es praktisch unmöglich, den Mikrozustand eines Systems anzugeben, in welchem es sich zu einem bestimmten Zeitpunkt gerade befindet. Die Übergänge $r \rightarrow r'$ zwischen Mikrozuständen gleicher Energie $E_r = E_{r'}$ sind zahlreich und finden in einem System im Gleichgewicht andauernd statt. Andererseits sind die einzelnen Mikrozustände auch gar nicht so interessant. Relevant ist nur, welche Mikrozustände überhaupt auftreten und mit welcher Wahrscheinlichkeit das passiert.

Um den Zustand eines Systems zu beschreiben, reicht es deshalb, die Wahrscheinlichkeiten P_r für das Auftreten der Mikrozustände r anzugeben. Die Angabe dieser Wahrscheinlichkeiten definiert den sogenannten Makrozustand eines Systems,

Makrozustand: $\{P_r\} = (P_1, P_2, \dots)$.

Diese Wahrscheinlichkeiten sind konkret durch M gleichartige Systeme gegeben, von denen M_r im Mikrozustand r sind. Damit haben wir

$$P_r = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_r}{M} \approx \frac{M_r}{M}.$$

Die M gleichartigen Systeme bilden eine sogenannte Gesamtheit oder ein Ensemble, und der Makrozustand P_r wird durch die entsprechende statistische Gesamtheit bzw. durch das statistische Ensemble repräsentiert.

Eine Gesamtheit kann also auf zwei verschiedene Arten betrachtet werden:

- 1) ein System durchläuft mit der Zeit alle möglichen Mikrozustände, so dass die M Systeme einem einzigen System zu M verschiedenen Zeitpunkten entsprechen,
- 2) M gleichartige Systeme sind gleichzeitig vorhanden.

Die Unterscheidung liegt also darin, wie über die verschiedenen Zustände gemittelt wird. Im ersten Fall haben wir ein Zeitmittel und im zweiten ein Ensemblemittel. Beide Betrachtungen sind äquivalent zueinander, und die Unterscheidung ist einzig begrifflicher Natur, jedoch hilfreich um die Wahrscheinlichkeiten P_r zu definieren.

Beispiele:

- 1) Wir betrachten ein System von z.B. $N = 10$ unterscheidbaren Spielwürfeln. Die Anzahl verschiedener Mikrozustände beträgt für dieses System 6^N . Wir bilden nun eine Gesamtheit bestehend aus einer grossen Anzahl M von 10er-Gruppen von Würfeln. Die Anzahl muss gross genug sein, um die Wahrscheinlichkeiten P_r definieren zu können, d.h. es sind $M \gg 6^N$ gleichartige Systeme nötig, damit das Ensemblemittel verlässlich gebildet werden kann. Das Zeitmittel wird durch M -faches Werfen der N Würfel realisiert.

- 2) Wir betrachten ein System bestehend aus einem Kasten gefüllt mit Gas (Gaskasten) und bilden ein Ensemble aus M gleichen Gaskästen, d.h. mit gleichem Volumen, gleicher Gasmenge und gleicher Gesamtenergie. Das einzelne System kann sehr viele verschiedene Mikrozustände annehmen und M muss entsprechend gross sein.

Im Zeitmittel durchläuft ein einzelner Gaskasten alle diese verschiedenen Mikrozustände nacheinander.

Aus diesen Beispielen, insbesondere dem zweiten, wird klar, dass ein Ensemble oder eine Gesamtheit nur begrifflich gedacht ist und dass nur ein Zeitmittel praktisch realisierbar ist: ein einzelner Gaskasten 'würfelt' sich von Mikrozustand zu Mikrozustand. Das Zeitmittel makroskopischer Grössen macht allerdings nur dann einen Sinn, wenn dieses Zeitmittel im Verlauf der Zeit konstant bleibt. Das führt uns schliesslich noch zum Begriff des Gleichgewichtszustandes: einen Makrozustand, in welchem alle makroskopischen Grössen zeitlich konstante Werte annehmen, bezeichnet man als Gleichgewichtszustand.

Wir fassen die in den vorangegangenen Abschnitten eingeführten Begriffe noch einmal zusammen.

Zusammenfassung:

Mikrozustand:	mikroskopisch vollständig definierter Zustand,
Makrozustand:	Wahrscheinlichkeiten, mit welchen die einzelnen Mikrozustände auftreten,
Gleichgewichtszustand :	Makrozustand, in welchem alle makroskopischen Grössen zeitlich konstante Werte annehmen.

3.3 Mikrokanonische Gesamtheit und Postulat

In diesem Abschnitt definieren wir die mikrokanonische Gesamtheit, welche uns erlaubt, ein grundlegendes Postulat bzw. Hypothese zu formulieren. Dieses Postulat bildet die Ausgangslage um weitere Gesamtheiten zu definieren, wie z.B. die kanonische und die grosskanonische Gesamtheit, mithilfe derer wir dann das Verhalten vieler makroskopischer Eigenschaften physikalischer Systeme unter Veränderung von äusseren Parametern wie der Temperatur, des Drucks oder des chemischen Potentials beschreiben können.

Zur Definition der mikrokanonischen Gesamtheit betrachten wir ein abgeschlossenes Vielteilchen-System ohne jede Wechselwirkung nach aussen. Dadurch sind alle makroskopischen Grössen zeitlich konstant, z.B. Druck, Temperatur, Dichte, Energie, Magnetisierung, ..., und das System befindet sich im Gleichgewichtszustand. Die mikrokanonische Gesamtheit besteht nun aus allen mikroskopischen Zuständen des abgeschlossenen Systems mit derselben vorgegebenen Energie E . Das mikroskopische Ensemble entspricht also der Gesamtheit aller Mikrozustände r mit der Energie $E_r = E$. (In der Quantentheorie sind dies alle unabhängigen Eigenzustände des Hamiltonoperators mit Energie-Eigenwert E .)

3.3.1 Grundlegendes Postulat (Hypothese)

Ein abgeschlossenes System ist ein System, das keine Wechselwirkung mit anderen Systemen hat. Überlässt man ein solches abgeschlossenes Vielteilchensystem sich selbst, so streben die makroskopischen Grössen gegen zeitlich konstante Werte. Haben die makroskopischen Grössen konstante Werte angenommen, so bezeichnet man diesen speziellen Makrozustand als Gleichgewichtszustand. Für den Gleichgewichtszustand des abgeschlossenen Systems kann folgendes grundlegendes Postulat aufgestellt werden:

Ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht ist gleichwahrscheinlich in jedem seiner zugänglichen Mikrozustände,

$$P_r = \frac{1}{\Omega},$$

wobei Ω die Anzahl dieser Mikrozustände ist.

Das Postulat stellt also eine Verbindung zwischen der mikroskopischen Struktur eines Systems (Mikrozustände r) und den makroskopischen Grössen des Gleichgewichtszustandes (Makrozustand) her.

Beispiele:

1) Gruppe von N Würfeln, 6^N Resultate (für unterscheidbare Würfel)

$$\Rightarrow P_r = \frac{1}{6^N} \quad \text{für } r = (n_1, \dots, n_N), \quad n_i = 1, \dots, 6.$$

3.3 Mikrokanonische Gesamtheit und Postulat

- 2) Spineinstellungen $s_{z,i}$ von 4 Elektronen mit magnetischem Moment μ_B im Magnetfeld B , Energie $E_r = -2\mu_B \cdot B \cdot \sum_{i=1}^4 s_{z,i}$. Im Gleichgewichtszustand sei

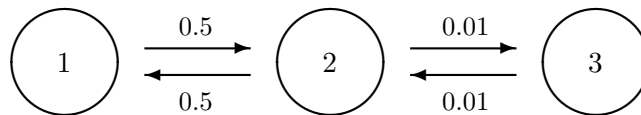
$$E = -2\mu_B \cdot B = \text{konst.}, \text{ also } \sum_{i=1}^4 s_{z,i} = 1.$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow r &= (\uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow), (\uparrow, \uparrow, \downarrow, \uparrow), (\uparrow, \downarrow, \uparrow, \uparrow), (\downarrow, \uparrow, \uparrow, \uparrow), \\ P_r &= \frac{1}{4}. \end{aligned}$$

Es folgen einige Bemerkungen:

- Die Hypothese ist weder selbstverständlich noch aus der Quantentheorie begründet. Es ist zum Beispiel a priori nicht klar, dass der Zustand $(nlm) = (200)$ eines H -Atoms bei gegebener Energie E gleichwahrscheinlich sein soll wie $(nml) = (210)$.
- Das grundlegende Postulat ist eine Annahme, auf der die statistische Thermodynamik aufgebaut wird. Diese Hypothese kann nicht direkt überprüft oder bewiesen werden, es lassen sich aber empirisch nachprüfbar Aussagen ableiten.
- Die Gleichwahrscheinlichkeit aller Mikrozustände entspricht der maximalen Unordnung des Systems (maximale Entropie).
- Ein abgeschlossenes System durchläuft im Laufe der Zeit alle Zustände. Die Übergänge von Zustand i nach k treten mit der Wahrscheinlichkeit $p_{i \rightarrow k}$ auf. Aus der mikroskopischen Reversibilität $p_{i \rightarrow k} = p_{k \rightarrow i}$ folgt die Gleichwahrscheinlichkeit aller Zustände.

Beispiel:



\Rightarrow alle drei Zustände sind im Langzeitmittel gleichwahrscheinlich.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, entspricht das mikrokanonische Ensemble der Gesamtheit aller Mikrozustände r mit Energie $E_r = E$:

$$\text{mikrokanonische Gesamtheit} \hat{=} \{\text{Mikrozustände } r \text{ mit Energie } E_r = E\}.$$

In der Quantentheorie sind dies alle unabhängigen Eigenzustände des Hamiltonoperators mit Energie-Eigenwert E . Gemäss dem Postulat wird die mikrokanonische Gesamtheit durch den Makrozustand

$$\{P_r\} = (P_1, P_2, \dots) \quad \text{mit} \quad P_r = P = \Omega^{-1}$$

beschrieben. Hier bedeutet Ω die Zahl der Mikrozustände oder auch **mikrokanonische Zustandssumme** Z :

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

$$\text{Zustandssumme } \Omega \implies P = \frac{1}{\Omega}.$$

Die mikrokanonische Zustandssumme ist von der vorgegebenen Energie E abhängig:

$$\Omega = \Omega(E) \quad \text{bzw.} \quad Z = Z(E).$$

Der Sachverhalt des Postulats lässt sich mithilfe der Zustandsdichte auch folgendermaßen schreiben:

mikrokanonische Zustandsdichte:	$\rho(x, p) = \frac{1}{Z(E)} \cdot \underbrace{\delta(\mathcal{H}(x, p) - E)}_{\substack{\text{zählt die Anzahl} \\ \text{Normierung Zustände mit Energie } E}}$
mikrokanonische Zustandssumme:	$Z(E) = \underbrace{\int Dx Dp}_{\text{Integration über Phasenraum}} \delta(\mathcal{H}(x, p) - E)$

Hier bedeutet \mathcal{H} der Hamiltonoperator des Systems und die Integration über $\int Dx Dp$ ist über den Phasenraum. Der Hamiltonoperator und die entsprechende Phasenraumintegration kann sowohl klassisch als auch quantenmechanisch interpretiert werden. Damit erschliesst sich uns auch eine quantenmechanische Formulierung des Postulats.

Beachte schliesslich noch die verschiedenen gebräuchlichen Notationen:

Wahrscheinlichkeitsverteilung,	
Zustandsdichte, Makrozustand:	$\{P_r\}, \rho, \dots,$
Zustandssumme, Anzahl Zustände:	Ω, Z, W, \dots

3.3.2 Eigenschaften der mikrokanonischen Gesamtheit

Mithilfe der Zustandsdichte können wir nun schon einige Eigenschaften der mikrokanonischen Gesamtheit herleiten.

Der Erwartungswert der Energie berechnet sich wie folgt:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \mathcal{H} \rangle = \int Dx Dp \mathcal{H}(x, p) \rho(x, p) \\ &= \int Dx Dp \mathcal{H}(x, p) \frac{1}{Z(E)} \delta(\mathcal{H}(x, p) - E) \end{aligned}$$

3.3 Mikrokanonische Gesamtheit und Postulat

$$\begin{aligned} &= E \int Dx Dp \frac{1}{Z(E)} \delta(\mathcal{H}(x, p) - E) \\ &= E \int Dx Dp \rho(x, p) \\ &= E, \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt verwendet haben, dass die Zustandsdichte auf 1 normiert ist. Das Resultate ist insofern nicht erstaunlich, als dass die Energie des Systems vorgegeben ist und sich wegen der Abgeschlossenheit des Systems nicht ändern kann.

Für die Varianz der Energie erhalten wir entsprechend

$$\begin{aligned} (\Delta E)^2 &= (\Delta \mathcal{H})^2 = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 \\ &= (E^2) - (E)^2 \\ &= 0, \end{aligned}$$

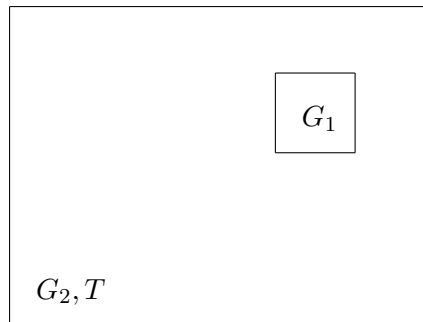
d.h. die Energie hat tatsächlich einen konstanten Wert und fluktuiert nicht. Andere makroskopische Grössen hingegen haben im Allgemeinen eine nicht-verschwindende Varianz.

3.4 Die kanonische Gesamtheit

Die mikrokanonische Gesamtheit liefert uns eine statistische Beschreibung von abgeschlossenen Systemen. Viele interessante physikalische Systeme sind in der Regel jedoch nicht vom Rest der Welt isoliert, sondern stehen in Wechselwirkung mit anderen Systemen.

Beispiele:

- 1) Flasche Bier in einem See. Der See stellt das Wärmebad (oder Kältebad) dar.
- 2) Gaskasten G_1 in einem grossen Gasreservoir G_2 bei Temperatur T (Wärmebad):



Wir betrachten nun ein allgemeines solches System \mathcal{S}_1 in einem Wärmebad \mathcal{S}_2 . Das Gesamtsystem, bestehend aus \mathcal{S}_1 und \mathcal{S}_2 , weist folgende Eigenschaften auf:

- Energieaustausch zwischen den beiden Systemen ist möglich,
- es findet kein Teilchenaustausch statt,
- das kleine System \mathcal{S}_1 ist im thermischen Gleichgewicht mit dem Wärmebad \mathcal{S}_2 ,
- beide Systeme besitzen dieselbe Temperatur T ,
- das Wärmebad ist so gross, dass Energie unlimitiert und ohne Änderung von T ausgetauscht werden kann.

Ein solches System im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur T bildet eine sogenannte kanonische Gesamtheit. In der kanonischen Gesamtheit ist die Energie im Gegensatz zur mikrokanonischen nicht mehr konstant, $\Delta E \neq 0$. Die Zustandsdichte lässt sich wie folgt schreiben:

Zustandsdichte der kanonischen Gesamtheit:

$$\rho(x, p) = \frac{1}{\underbrace{Z(\beta)}_{\text{Normierung}}} e^{-\beta \mathcal{H}(x, p)} \quad \text{mit} \quad \beta = 1/k_B T$$

Der neu eingeführte Parameter $\beta = 1/k_B T$ entspricht der inversen Temperatur ausgedrückt in Einheiten der Boltzmann-Konstante k_B . Die kanonische Zustandsdichte ist hier vorerst ohne weitere Begründung angegeben – sie wird in den nächsten Abschnitten näher begründet und kann sogar aus der mikrokanonischen Zustandsdichte (siehe Abschnitt 3.4.2) oder mithilfe eines Entropie-Prinzips (siehe Abschnitt 4.11.2) hergeleitet werden.

Der Normierungsfaktor wird analog zur Normierung in der mikrokanonischen Gesamtheit kanonische Zustandssumme genannt:

kanonische Zustandssumme:	$Z(\beta) = \underbrace{\int Dx Dp e^{-\beta \mathcal{H}(x,p)}}_{\text{Integration über Phasenraum}}$
---------------------------	---

Das thermische Mittel einer physikalischen (makroskopischen) Grösse lässt sich nun wie folgt berechnen:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \int Dx Dp e^{-\beta \mathcal{H}(x,p)} \mathcal{O}(x,p).$$

Entsprechend erhalten wir für das thermische Mittel der Energie in der kanonischen Gesamtheit

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = \langle \mathcal{H} \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \\ &= -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} Z(\beta) \\ &= \frac{1}{Z(\beta)} \int Dx Dp e^{-\beta \mathcal{H}} H(x,p), \end{aligned}$$

und für die Varianz

$$\begin{aligned} (\Delta E)^2 &= \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 \\ &= \underbrace{\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z(\beta)}_{\langle \mathcal{H}^2 \rangle} - \underbrace{\frac{1}{Z(\beta)^2} \left(\frac{\partial Z(\beta)}{\partial \beta} \right)^2}_{\langle \mathcal{H} \rangle^2} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta). \end{aligned}$$

3.4.1 Zusammenhang mit der mikrokanonischen Gesamtheit

Ein erster Zusammenhang zwischen der mikrokanonischen und der kanonischen Gesamtheit lässt sich über eine Laplace-Transformation der Zustandssumme bezüglich der Ener-

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

gie herstellen:

$$\begin{aligned}
 Z(\beta) &= \int Dx Dp e^{-\beta \mathcal{H}(x,p)} \\
 &= \int Dx Dp \int_{-\infty}^{\infty} dE \delta(\mathcal{H}(x,p) - E) e^{-\beta E} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dE \underbrace{\int Dx Dp \delta(\mathcal{H}(x,p) - E) e^{-\beta E}}_{Z(E)} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dE Z(E) e^{-\beta E} .
 \end{aligned}$$

Die kanonische Zustandssumme ist also nichts weiter als eine gewichtete Summe aller mikrokanonischen Zustandssummen.

Andererseits lässt sich die mikrokanonische Zustandssumme mithilfe einer Fouriertransformation durch die kanonische ausdrücken. Dazu setzt man die inverse Temperatur β analytisch auf rein imaginäre Werte $\beta = i \cdot t$ fort,

$$Z(it) = \int_{-\infty}^{\infty} dE Z(E) e^{-iEt} .$$

Dann erhält man durch Anwendung der inversen Fouriertransformation

$$Z(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt Z(it) e^{iEt}$$

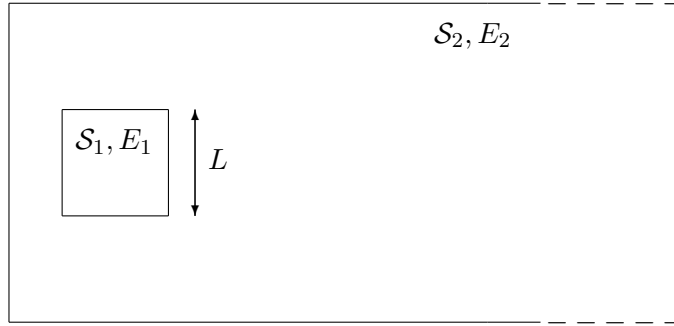
und mithilfe von $\delta(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-iEt}$ die inverse Laplace-Transformation

$$\begin{aligned}
 Z(E) &= \int Dx Dp \delta(\mathcal{H}(x,p) - E) \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int Dx Dp e^{-i(\mathcal{H}(x,p) - E)t} \\
 &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\beta \underbrace{\int Dx Dp e^{-\mathcal{H}(x,p)\beta} e^{E\beta}}_{Z(\beta)} \\
 &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\beta Z(\beta) e^{\beta E} .
 \end{aligned}$$

Somit ist die mikrokanonische Zustandssumme mit der kanonischen Zustandssumme über die (inverse) Laplace-Transformation verknüpft.

3.4.2 Begründung der kanonischen Zustandsdichte

Wir betrachten ein gekoppeltes System mit Energieaustausch. Ein kleines System \mathcal{S}_1 mit Energie E_1 ist in einem grossen System \mathcal{S}_2 mit Energie E_2 eingebettet.



Die Energie des Gesamtsystems lautet

$$E_{12} = E_1 + E_2 + E_{WW} ,$$

wobei die Wechselwirkungsenergie E_{WW} zwischen den beiden Systemen für ein genügend grosses System \mathcal{S}_1 mit (linearer) Ausdehnung L vernachlässigt werden kann:

$$\left. \begin{array}{l} E_{WW} \propto L^2 \quad (\text{Oberfläche}) \\ E_1 \propto L^3 \quad (\text{Volumen}) \end{array} \right\} \frac{E_{WW}}{E_1} \propto \frac{L^2}{L^3} \propto \frac{1}{L} \xrightarrow{L \rightarrow \infty} 0 .$$

Im Gesamtsystem ist die Energie erhalten und es kann deshalb durch die mikrokanonische Gesamtheit beschrieben werden:

$$\rho_{12}(E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & E \leq E_{12} \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Die Zustandsdichte im kleinen System ist durch

$$\rho_1(E_1) = \sum_j \rho_{12}(E_{12})$$

gegeben, wobei die Summe über alle Zustände von \mathcal{S}_2 läuft, so dass bei gegebener Energie E_1 die Gesamtenergie E_{12} konstant ist. Damit wird gerade der Entartungsgrad des kleinen Systems innerhalb des grossen abgezählt und die Zustandsdichte lässt sich schreiben als

$$\rho_1(E_1) = \frac{\Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)} .$$

Hier zählt $\Omega(E)$ die Anzahl Zustände mit $E_{12} = E$ und $\Omega_2(E - E_1)$ die Anzahl Zustände mit $E_2 = E - E_1$:

$$\begin{array}{ll} \Omega(E) : & \text{Anz. Zustände mit } E \leq E_{12} \leq E + \Delta E , \\ \Omega_2(E - E_1) : & \text{Anz. Zustände mit } E - E_1 \leq E_2 \leq E - E_1 + \Delta E . \end{array}$$

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

Da das grosse System sehr viel grösser als das kleine ist, gilt für die Energie als extensive Grösse $E_2 \gg E_1$. Damit lässt sich Ω_2 bzw. $\ln \Omega_2$ in Potenzen von E_1/E um E entwickeln:

$$\ln \Omega_2(E - E_1) = \ln \Omega_2(E) + \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} (-E_1) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega_2(E)}{\partial E^2} (-E_1)^2 \dots$$

Bei gegebener Energie pro Teilchen, $E/N = \text{const.}$, wächst $\ln \Omega_2(E) = \ln \Omega_2(E/N, N) \propto N$. Damit haben wir

$$\begin{aligned} \ln \Omega_2(E) &= \ln \Omega_2(E/N, N) = \mathcal{O}(N), \\ E_2 &\sim E = \mathcal{O}(N), \\ E_1 &= \mathcal{O}(1), \\ \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} &= \mathcal{O}(1), \\ \frac{\partial^2 \ln \Omega_2(E)}{\partial E^2} &= \mathcal{O}\left(\frac{N}{N^2}\right) \end{aligned}$$

und wir können die Entwicklung nach dem zweiten Term abbrechen lassen. Wir erhalten damit

$$\Omega_2(E - E_1) = \Omega_2(E) \cdot \exp\left\{- \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_2(E)\right)}_{\equiv \beta} E_1\right\}$$

und

$$\rho_1(E_1) = \underbrace{\frac{\Omega_2(E)}{\Omega(E)}}_{\sim 1} \cdot \exp\{-\beta E_1\},$$

wobei wir die Identifikation

$$\beta = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega_2(E) = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E)$$

gemacht haben.

Eine alternative, heuristische Begründung der kanonischen Zustandsdichte ist wie folgt gegeben. Unter der Annahme, dass die beiden Systeme (bzw. ihre Wahrscheinlichkeitsverteilungen) voneinander unabhängig sind, lässt sich die Zustandsdichte ρ_{12} des Gesamtsystems als Produkt der einzelnen Zustandsdichten schreiben,

$$\rho_{12}(E_1 + E_2) = \rho_1(E_1) \cdot \rho_2(E_2).$$

Da die beiden Systeme gleichartig sind, haben die Zustandsdichten dieselbe funktionale Abhängigkeit, d.h. $\rho_1 = \rho_2 = \rho_{12}$, und müssen deshalb die Gleichung

$$\rho(x + y) = \rho(x) \cdot \rho(y)$$

erfüllen. Tatsächlich ist die Exponentialfunktion $\rho(x) = ae^{-bx}$ eine Lösung dieser Gleichung.

3.5 Teilchen auf einer Energieleiter

Im Folgenden betrachten wir ein System, in welchem das Energiespektrum äquidistant ist, d.h. die Energieniveaus verhalten sich wie

$$E_n = n \cdot \epsilon.$$

Eine klassische Realisierung eines solchen Systems ist zum Beispiel durch ein Teilchen der Masse M in einem homogenen Gravitationsfeld mit Gravitationskonstante g gegeben, welches sich auf einer Leiter mit Stufenweite z_0 nach oben oder unten bewegt. Ein solches System bezeichnet man deshalb oft als Energieleiter. Die entsprechende klassische Hamiltonfunktion ist dann durch

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(n) &= E_n = M \cdot g \cdot z_0 \cdot n \\ &= \epsilon \cdot n \end{aligned}$$

gegeben.

Eine quantenmechanische Realisierung ist zum Beispiel durch den quantenmechanischen harmonischen Oszillator mit

$$\begin{aligned} E_n &= \left(\frac{1}{2} + n\right) \cdot \hbar\omega \\ &= \left(\frac{1}{2} + n\right) \cdot \epsilon \end{aligned}$$

gegeben. In diesem System kann ein Teilchen von einem Quantenzustand zum nächsten springen.

3.5.1 Kanonische Zustandssumme für 1 Teilchen

Wir rechnen nun die kanonische Zustandssumme für ein Teilchen auf einer Energieleiter aus. Hierzu summieren wir alle Zustände mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten ihres Auftretens auf. In der kanonischen Gesamtheit sind diese Wahrscheinlichkeiten durch die kanonische Zustandsdichte (Wahrscheinlichkeitsverteilung) gegeben. Die kanonische Zustandssumme lautet entsprechend

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon n} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir benutzt, dass die Zustandssumme eine geometrische Reihe bildet:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1 - x}.$$

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

Die mittlere Energie berechnet sich zu

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln (1 - e^{-\beta\epsilon}) \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \cdot \epsilon \cdot e^{-\beta\epsilon} \\ &= \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1}.\end{aligned}$$

Die Varianz der Energie ist schliesslich durch

$$\begin{aligned}(\Delta E)^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta) \\ &= \frac{\epsilon^2 e^{\beta\epsilon}}{(e^{\beta\epsilon} - 1)^2}\end{aligned}$$

gegeben und damit wird das Verhältnis der Varianz zur mittleren Energie

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = e^{\frac{1}{2}\beta\epsilon}.$$

Eine grosse relative Varianz ist typisch für Systeme mit einer kleinen Zahl von Freiheitsgraden.

3.5.2 Kanonische Zustandssumme für N Teilchen

Wir betrachten nun N unterscheidbare Teilchen auf einer Energieleiter. Ein Mikrozustand ist charakterisiert durch

$$\{n_a, a = 1, \dots, N\} \quad \text{mit } n_a = 0, 1, 2, \dots$$

Die Hamiltonfunktion ist durch

$$\mathcal{H}(n) = \sum_{a=1}^N E_a = \epsilon \cdot \sum_{a=1}^N n_a$$

gegeben und die entsprechende kanonische Zustandssumme durch

$$\begin{aligned}Z(\beta) &= \sum_n e^{-\beta\mathcal{H}(n)} \\ &= \prod_{a=1}^N \sum_{n_a=0}^{\infty} e^{-\beta \cdot \epsilon \cdot n_a} \\ &= z(\beta)^N\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} z(\beta) &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \cdot \epsilon \cdot n} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}}. \end{aligned}$$

Die mittlere Energie berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \\ &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z(\beta) \\ &= N \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} \end{aligned}$$

und die Varianz der Energie ist durch

$$\begin{aligned} (\Delta E)^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z(\beta) \\ &= N \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln z(\beta) \\ &= N \frac{\epsilon^2 \cdot e^{\beta \epsilon}}{(e^{\beta \epsilon} - 1)^2} \end{aligned}$$

gegeben. Das Verhältnis von Varianz zu mittlerer Energie beträgt nun

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{\frac{1}{2}\beta \epsilon}.$$

Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ sind die Fluktuationen der Energie mit $1/\sqrt{N}$ unterdrückt, d.h. die relative Varianz der Energie strebt gegen Null, so wie wir das im Zusammenhang mit dem Gesetz der grossen Zahl schon beobachtet haben.

3.5.3 Mikrokanonische Zustandssumme für N Teilchen

Als nächstes schauen wir uns jetzt die mikrokanonische Zustandssumme für N Teilchen auf einer Energieleiter an. Dazu betrachten wir nun N Teilchen bei vorgegebener Gesamtenergie $E = M\epsilon$. Da die mikrokanonische Zustandssumme einfach die möglichen Mikrozustände des Systems zählt, brauchen wir nur zu berechnen, auf wie viele unterschiedliche Arten sich die Gesamtenergie auf die N Teilchen aufteilen lässt. Die Formel dafür lautet

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

$$Z(E) = Z(M, N) = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!}$$

und lässt sich wie folgt begründen.

Wir betrachten zuerst den Fall $N = 1$, d.h. ein Teilchen erhält alle Energie:

$$Z(M, 1) = 1.$$

Für den Fall $N = 2$ können wir $n = 0, \dots, M$ Energieeinheiten zu Teilchen 1 schlagen und die restlichen $M - n$ Einheiten zu Teilchen 2:

$$\begin{aligned} Z(M, 2) &= \sum_{n=0}^M 1 \\ &= M + 1. \end{aligned}$$

Bei $N = 3$ Teilchen schlagen wir n Einheiten zu Teilchen 1 und verteilen die restlichen $M - n$ Einheiten auf die verbleibenden 2 Teilchen. Letzteres ist aber gerade $Z(M - n, 2)$, also erhalten wir

$$\begin{aligned} Z(M, 3) &= \sum_{n=0}^M Z(M - n, 2) \\ &= \sum_{n=0}^M (M - n + 1) \\ &= \frac{1}{2}(M + 2)(M + 1). \end{aligned}$$

Wenn wir so weiterfahren, erhalten wir schliesslich

$$\begin{aligned} Z(M, N) &= \sum_{n=0}^M Z(M - n, N - 1) \\ &= \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!}. \end{aligned}$$

Wir wollen nun zeigen, dass die Beschreibung des Systems mit der mikrokanonischen Zustandssumme im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ die gleichen Resultate liefert wie mit der im vorangegangenen Abschnitt berechneten kanonischen Zustandssumme. Wir beginnen damit, die Zustandsdichte $\rho(n)$ auszurechnen, d.h. die Wahrscheinlichkeit

dafür, dass sich ein Teilchen auf der Energiestufe n befindet:

$$\begin{aligned}\rho(n) &= \frac{Z(M-n, N-1)}{Z(M, N)} \\ &= \frac{(M-n+N-2)!}{(M-n)!(N-2)!} \frac{M!(N-1)!}{(M+N-1)!}.\end{aligned}$$

Der Zähler ergibt sich dadurch, dass wir die $(M-n)$ noch verfügbaren Energieeinheiten auf die $(N-1)$ noch verbleibenden Teilchen aufteilen müssen. Dies ist natürlich gerade die mikrokanonische Zustandssumme $Z(M-n, N-1)$.

Für ein System mit vielen Teilchen ($N \rightarrow \infty$) und entsprechend viel Energie $M \propto N$, also $M/N = \text{const.}$, d.h. konstante mittlere Energie pro Teilchen, erhält man mithilfe der Stirling'schen Formel (siehe Übungen)

$$\rho(n) = \rho(0) \cdot \left(\frac{M}{M+N} \right)^n = \rho(0) \cdot e^{-\beta \cdot \epsilon \cdot n}$$

wobei

$$\rho(0) = \frac{N}{M+N}.$$

Im letzten Schritt haben wir

$$e^{+\beta \cdot \epsilon} = \frac{M+N}{M} = 1 + \frac{N}{M} = 1 + \underbrace{\frac{N \cdot \epsilon}{M \cdot \epsilon}}_E = 1 + \frac{N \cdot \epsilon}{E}$$

eingeführt. Wir sehen nun, dass dies dieselbe Verteilung ist, wie wir für die kanonische Gesamtheit gefunden haben, falls wir die Gesamtenergie E mit

$$E = N \cdot \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1}$$

identifizieren. Tatsächlich ist die mittlere Energie im kanonischen Ensemble durch

$$E = \langle E \rangle_{\text{kanonisch}} = N \cdot \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1}$$

gegeben. Wir können daraus den folgenden Schluss ziehen. Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ ergeben die kanonische und die mikrokanonische Gesamtheit dieselben physikalischen Resultate, d.h. die beiden Beschreibungen sind in diesem Limes äquivalent. In der Tat haben wir

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= E, & \Delta E / \langle E \rangle &= 0 & \text{mikrokanonische Gesamtheit,} \\ \langle E \rangle &= E, & \Delta E / \langle E \rangle &= 0 & \text{kanonische Gesamtheit im Limes } N \rightarrow \infty.\end{aligned}$$

3.6 Modell eines Wärmebades

Mittlerweile sollten wir nun in der Lage sein, die Zustandsdichte für ein System in einem Wärmebad auszurechnen. Dazu müssen wir noch einmal auf das in 1.5.1 eingeführte Modell eines Wärmebades zurückkommen. Wir haben dort das Wärmebad folgendermassen definiert. Das Wärmebad besteht aus einer grossen Zahl von Teilchen mit Energie entweder $E = 0$ oder $E = \epsilon$, wobei die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen die Energie $E = \epsilon$ besitzt, $q \in [0, \frac{1}{2}]$ betragen soll. Die Wechselwirkung (WW) eines einzelnen Teilchens auf der Energieleiter mit den Teilchen im Wärmebad (WB) ist durch

$$n \rightarrow \begin{cases} n + 1 & \text{falls WW mit Teilchen aus dem WB mit } E = \epsilon, \\ n - 1 & \text{falls WW mit Teilchen aus dem WB mit } E = 0, \end{cases}$$

gegeben. Die Übergangswahrscheinlichkeiten betragen

$$\begin{aligned} p_{n \rightarrow n+1} &= q, & n &\geq 0, \\ p_{n \rightarrow n-1} &= 1 - q, & n &> 0, \\ p_{0 \rightarrow 0} &= 1 - q & n &= 0. \end{aligned}$$

Wir initialisieren nun die Zustandsdichte des Teilchens mit $\rho_0(n)$, z.B. können wir das Teilchen mit $\rho_0(n) = \delta_{n,0}$ im Grundzustand initialisieren.

Es ist nun leicht zu sehen, dass die Zustandsdichte nach einer Wechselwirkung

$$\rho_1(n') = \sum_n \rho_0(n) \cdot p_{n \rightarrow n'}$$

beträgt und nach i Wechselwirkungen

$$\rho_i(n') = \sum_n \rho_{i-1}(n) \cdot p_{n \rightarrow n'}$$

Nach $i \rightarrow \infty$ Wechselwirkungen haben wir schliesslich das Gleichgewicht erreicht und erhalten eine Gleichung für die stationäre Zustandsdichte $\rho_\infty(n)$:

$$\rho_\infty(n') = \sum_n \rho_\infty(n) \cdot p_{n \rightarrow n'}$$

Für $n' \geq 1$ können wir

$$\begin{aligned} \rho_\infty(n') &= \rho_\infty(n' - 1) \cdot p_{n'-1 \rightarrow n'} + \rho_\infty(n' + 1) \cdot p_{n'+1 \rightarrow n'} \\ &= q \cdot \rho_\infty(n' - 1) + (1 - q) \cdot \rho_\infty(n' + 1) \end{aligned}$$

schreiben und für $n' = 0$

$$\begin{aligned} \rho_\infty(0) &= \rho_\infty(0) \cdot p_{0 \rightarrow 0} + \rho_\infty(1) \cdot p_{1 \rightarrow 0} \\ &= (1 - q) \cdot \rho_\infty(0) + (1 - q) \cdot \rho_\infty(1). \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$\rho_{\infty}(1) = \frac{q}{1-q} \cdot \rho_{\infty}(0)$$

und weiter

$$\rho_{\infty}(1) = q \cdot \rho_{\infty}(0) + (1-q) \cdot \rho_{\infty}(2).$$

Das können wir nun nach $\rho_{\infty}(2)$ auflösen und in $\rho_{\infty}(0)$ ausdrücken,

$$\rho_{\infty}(2) = \frac{\rho_{\infty}(1) - q \cdot \rho_{\infty}(0)}{1-q} = \left(\frac{q}{1-q} \right)^2 \cdot \rho_{\infty}(0).$$

Nach n Wiederholungen der Prozedur erhalten wir schliesslich

$$\rho_{\infty}(n) = \left(\frac{q}{1-q} \right)^n \rho_{\infty}(0).$$

Das entspricht tatsächlich gerade der kanonischen Zustandsdichte

$$\rho_{\infty}(n) = \frac{1}{Z(\beta)} \cdot e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z(\beta)} \cdot e^{-\beta \epsilon n}$$

mit

$$\frac{q}{1-q} = e^{-\beta \epsilon} \quad \text{bzw.} \quad q = \frac{1}{e^{\beta \epsilon} + 1} < \frac{1}{2}.$$

3.7 Ideales Gas

In diesem Abschnitt wollen wir nun die mikrokanonische und die kanonische Zustandssumme für ein ideales Gas herleiten. Die mikrokanonische Zustandssumme hängt von der Gesamtenergie E des Systems, sowie von der Teilchenzahl N und dem Volumen V ab, während die kanonische nur von den beiden letzteren abhängt und die mittlere Energie $\langle E \rangle$ durch den Parameter β bestimmt wird. Sobald wir die explizite Abhängigkeit der Zustandssummen von diesen Grössen kennen, können wir daraus die bekannten Zustandsgleichungen ableiten, wie zum Beispiel die thermische oder die kalorische Zustandsgleichung.

Bevor wir die expliziten Herleitungen durchführen, diskutieren wir kurz die allgemeinen Eigenschaften eines idealen Gases. Gegenüber einem realen Gas vernachlässigen wir folgende Effekte:

- Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird vernachlässigt. Dies ist zulässig, wenn die Dichte klein ($\rho \ll 1$) und die Temperatur gross ($T \gg 0$) ist.
- Die Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade werden nicht berücksichtigt, d.h. wir betrachten ein einatomiges Gas.
- Die inneren Freiheitsgrade der Atome werden nicht beachtet. Dies ist zulässig für ein Gas bei Zimmertemperatur, da die Anregungsenergien der inneren (elektronischen) Freiheitsgrade von der Ordnung $\mathcal{O}(\text{eV})$ sind; eine thermische Anregung solcher Energien ist erst etwa ab $T \geq 10^5$ °C möglich.

Der Hamiltonoperator \mathcal{H} eines solchen idealen, einatomigen Gases aus N Teilchen mit Masse m lautet

$$\mathcal{H}(N, V) = \sum_{\nu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\nu} + U(\vec{x}_{\nu}) \right),$$

wobei das Potential U die Teilchen auf das kubische Gebiet $V = L^3$ beschränkt, d.h. $U = 0$ innerhalb und $U = \infty$ ausserhalb des Volumens V . Der Hamiltonoperator lässt sich als Summe von Einteilchenoperatoren schreiben,

$$\mathcal{H}(N, V) = \sum_{\nu=1}^N h(\nu),$$

wobei $h(\nu)$ nun dem Hamiltonoperator eines einzelnen Teilchens im unendlich tiefen Potentialtopf mit $V = L^3$ entspricht. Die Energieeigenwerte dieses Hamiltonoperators sind aus der Quantentheorie wohlbekannt. In einer Dimension sind die Energieniveaus durch

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

gegeben, wobei die Quantenzahl $n = 1, 2, \dots$ den quantenmechanischen Impuls $p = n \cdot \pi \hbar / L$ des Teilchens beschreibt. Analog beschreiben wir für N Teilchen in drei Dimen-

sionen die quantenmechanischen Impulse \vec{p}_ν durch $3N$ Quantenzahlen n_k ,

$$p_k = p_{3\nu+j-3} = \frac{\pi\hbar}{L} \cdot n_k, \quad \left. \begin{array}{l} \nu = 1, \dots, N \\ j = 1, 2, 3 \end{array} \right\} k = 1, \dots, 3N.$$

Ein Mikrozustand ist also durch die $3N$ Quantenzahlen n_k beschrieben,

$$r = (n_1, n_2, \dots, n_{3N}) = \{n_k\}, \quad n_k = 1, 2, \dots,$$

mit der zugehörigen Energie

$$E_r(V, N) = \sum_{\nu=1}^N \frac{\vec{p}_\nu^2}{2m} = \sum_{k=1}^{3N} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \cdot n_k^2.$$

3.7.1 Mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases

Zur Berechnung der mikrokanonischen Zustandssumme brauchen wir nur die Anzahl Zustände mit vorgegebener Energie $E_r = E$ zu bestimmen. Es ist allerdings einfacher, zuerst die Anzahl der Zustände $\Phi(E)$ mit $E_r \leq E$ zu berechnen,

$$\Phi(E, V, N) = \sum_{r: E_r(V, N) \leq E} 1 \quad (3.7.1)$$

und die Zustandssumme anschliessend durch

$$\Omega(E, V, N) = \Phi(E, V, N) - \Phi(E - \delta E, V, N)$$

zu bestimmen. Wir führen nun in (3.7.1) die Summe über $r = (n_1, \dots, n_k)$ unter der Annahme aus, dass die (mittleren) Impulse der Teilchen viel grösser sind als der minimale quantenmechanische Impuls

$$\overline{p_k} \gg \frac{\hbar}{L} \quad (3.7.2)$$

(klassischer Grenzfall). Diese Bedingung ist für gewöhnliche Gase fast immer erfüllt, da ein Gas aus Atomen oder Molekülen bei Erniedrigung der Energie kondensiert, lange bevor sie verletzt wird. In dieser Näherung lassen sich die Summen über n_k durch Integrale ersetzen,

$$\sum_{n_k} \rightarrow \int_0^\infty dn_k \rightarrow \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dn_k,$$

wobei wir im letzten Schritt benutzt haben, dass der Integrand eine gerade Funktion in n_k ist. Damit erhalten wir

$$\sum_{r: E_r \leq E} 1 = \underbrace{\sum_{n_1=1, 2, \dots} \dots \sum_{n_{3N}=1, 2, \dots}}_{E_r \leq E} 1 \approx \frac{1}{2^{3N}} \underbrace{\int_{-\infty}^\infty dn_1 \dots \int_{-\infty}^\infty dn_{3N}}_{E_r \leq E} 1. \quad (3.7.3)$$

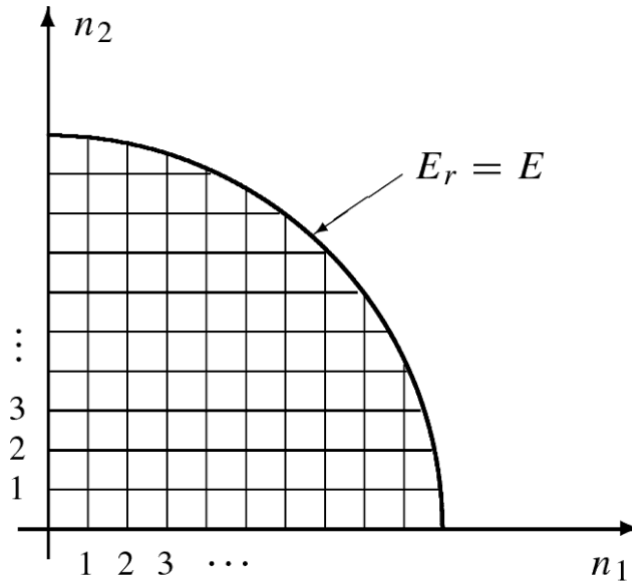


Abbildung 3.7.1: Quantenmechanische Zustände im Raum der (n_1, n_2) Quantenzahlen. Die Anzahl Zustände mit $E_r \leq E$ ist für grosse E gleich der Kreisfläche mit Radius E , da sich pro Einheitsfläche gerade ein Schnittpunkt befindet.

Zur Illustration dieser Gleichung mag Abbildung 3.7.1 dienen. Jeder Schnittpunkt im (n_1, n_2, \dots) -Raum steht für einen diskreten quantenmechanischen Zustand. Die Energie des Zustands $r = (n_1, n_2, \dots)$ ist durch $E_r \propto \sum n_k^2$ gegeben. Geometrisch stellt dann $E_r = E = \text{const.}$ eine vieldimensionale, genau genommen eine $3N$ -dimensionale Kugel im (n_1, n_2, \dots) -Raum dar, im gezeigten Schnitt also einen Kreis. Für grosse E ist die Anzahl Zustände mit $E_r \leq E$ gleich dem Volumen dieser Kugel, da sich in einem Einheitsvolumen genau ein Schnittpunkt befindet.

Um die Integrale über die n_k 's auszuführen, substituieren wir

$$p_k = \frac{\pi \hbar}{L} n_k.$$

und erhalten

$$\Phi(E, V, N) = \frac{L^{3N}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \underbrace{\int dp_1 \dots \int dp_{3N}}_{\sum_k p_k^2 \leq 2mE} 1, \quad (3.7.4)$$

wobei die Integration weiterhin auf $\sum_k p_k^2 \leq 2mE$ eingeschränkt ist.

Wir bemerken am Rande, dass der Volumenfaktor $L^{3N} = V^N$ als Integral über die Ortskoordinaten ausgedrückt werden kann. Der Ausdruck für die Anzahl Zustände lautet

dann

$$\begin{aligned}\Phi(E, V, N) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \underbrace{\int dp_1 \dots \int dp_{3N}}_{\sum_k p_k^2 \leq 2mE} \underbrace{\int_0^L dx_1 \dots \int_0^L dx_{3N}}_{L^{3N}=V^N} 1 \\ &= \frac{\text{klassisches Phasenraumvolumen}}{(2\pi\hbar)^{3N}},\end{aligned}$$

d.h. unsere quantenmechanische Betrachtung stimmt mit der klassischen überein. Dies ist nicht weiter erstaunlich, da wir in einem klassischen Grenzfall $\bar{p}_k \gg \hbar/L$ arbeiten. Der Übergang vom klassischen Phasenraumvolumen zu einer endlichen, abzählbaren Anzahl von Zustände Φ ist ohne Quantenmechanik allerdings nicht nachvollziehbar.

Wir fahren nun mit Gleichung (3.7.4) weiter und führen das $3N$ -dimensionale Integral über die Impulse aus. Dies ergibt das Volumen einer $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius

$$R = \sqrt{2mE}.$$

Das Volumen dieser Kugel ist durch

$$V_{3N}(R) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{(3N/2)!} R^{3N}$$

gegeben, wobei wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit N als gerade annehmen können. Damit erhalten wir schliesslich

$$\Phi(E, V, N) = \frac{(2\pi m/h^2)^{\frac{3N}{2}}}{(3N/2)!} V^N E^{\frac{3N}{2}}$$

und haben somit die E -, V - und N -Abhängigkeiten vollständig bestimmt.

Nun können wir die Zustandssumme $\Omega(E, V, N)$ angeben. Da die Energie E nur mit einer endlichen Genauigkeit δE bestimmt werden kann, ist die Zustandssumme durch

$$\Omega(E) = \Phi(E) - \Phi(E - \delta E)$$

gegeben. Unter der Annahme, dass $N \gg 1$ und die relative Abweichung $\delta E/E \ll 1$, zum Beispiel

$$\frac{3N}{2} = 10^{24}, \quad \frac{\delta E}{E} = 10^{-5},$$

finden wir

$$\begin{aligned}\Phi(E) &= \text{const.} \cdot E^{10^{24}} = \text{const.} \cdot (E - \delta E)^{10^{24}} \left(\frac{E}{E - \delta E} \right)^{10^{24}} \\ &= \left(\frac{1}{1 - 10^{-5}} \right)^{10^{24}} \cdot \Phi(E - \delta E) \geq (\exp(10^{-5}))^{10^{24}} \cdot \Phi(E - \delta E) \\ &= \exp(10^{19}) \cdot \Phi(E - \delta E) \\ &\gg \Phi(E - \delta E).\end{aligned}$$

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

Damit ist folgende Näherung zulässig und

$$\Omega(E, V, N) \approx \Phi(E, V, N)$$

gibt uns die Anzahl Zustände mit vorgegebener Energie $E_r = E$ an.

Das ist jedoch nicht ganz korrekt – aus quantenmechanischer Sicht sind die Atome des Gases *nicht unterscheidbar* und der Austausch zweier Quantenzahlen

$$n_{3\nu+j-3} \leftrightarrow n_{3\nu'+j-3}$$

ergibt keinen neuen Mikrozustand $r = (n_1, \dots, n_{3N})$, ganz im Gegensatz zu einer klassischen Betrachtung. Um diese quantenmechanische Ununterscheidbarkeit zu berücksichtigen, müssen wir die Anzahl Zustände noch durch die Anzahl Permutationen $N!$ der Quantenzahlen in r dividieren,

$$\Omega \rightarrow \frac{\Omega}{N!}.$$

Für die **mikrokanonische Zustandssumme des idealen Gases** erhalten wir so schliesslich den Ausdruck

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{(2\pi m/h^2)^{\frac{3N}{2}}}{(3N/2)!} V^N E^{\frac{3N}{2}}.$$

Dieser Ausdruck ist nicht besonders handlich. Wir können einen Ausdruck mit gemässigeren Abhängigkeiten von E, V und N erhalten, welcher dann auch vernünftige Taylorentwicklungen um E und V zulässt, indem wir den Logarithmus von Ω betrachten. Dabei benutzen wir wie üblich noch die Stirling'sche Näherung

$$n! \approx (n/e)^n \quad \text{bzw.} \quad \ln n! \approx n \ln n - n$$

und erhalten so

$$\ln \Omega(E, V, N) = \frac{3N}{2} \ln \frac{E}{N} + N \ln \frac{V}{N} + N \ln c,$$

wobei c eine von E, V und N unabhängige Konstante ist.

Wir schliessen mit folgenden Bemerkungen:

- Ω ist dimensionslos und trägt keine physikalische Einheit. Die Terme $\ln E, \ln V$ und $\ln c$ sind entsprechend auf willkürliche Energie- und Volumeneinheiten bezogen, so dass die Summe der Logarithmen eine einheitenlose Zahl ergibt.

- In obigem Ausdruck ist die Energie- und Volumenabhängigkeit durch die Energie pro Teilchen E/N und durch das Volumen pro Teilchen V/N ausgedrückt.
- Den Faktor $1/N!$ für die Ununterscheidbarkeit der Teilchen haben wir quantenmechanisch nur rudimentär über die Vertauschbarkeit der Quantenzahlen begründet. Wir werden im zweiten Teil der Vorlesungen sehen, wie uns eine detaillierte Berücksichtigung der quantenmechanischen Vertauschbarkeit auf sogenannte ideale Quantengase führen wird, welche sich bei tiefen Temperaturen oder bei hohen Dichten fundamental anders verhalten als das hier beschriebene ideale Gas.

Die Herleitung der mikrokanonischen Zustandssumme war doch recht aufwändig. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, ist die Berechnung der kanonischen Zustandssumme viel einfacher.

3.7.2 Kanonische Zustandssumme des idealen Gases

Die kanonische Zustandssumme ist durch

$$Z = \sum_r \exp\{-\beta E_r\}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

gegeben, wobei die Summe ohne Einschränkung über alle möglichen Mikrozustände r mit beliebiger Energie E_r läuft. Der Beitrag jedes Zustandes zur Zustandssumme ist mit dem Boltzmannfaktor $\exp(-\beta E_r)$ gewichtet. Die Energie eines Mikrozustandes $r = (n_1, n_2, \dots, n_{3N})$ ist wie vorher durch

$$E_r = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2 = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

gegeben, wobei wir in der zweiten Gleichung

$$p_i = \hbar k_i = \frac{\pi \hbar}{L} n_i, \quad n_i = 1, 2, \dots$$

ersetzt haben. Wie in Gleichung (3.7.3) können wir die Summen über die Quantenzahlen n_i durch Integrale ersetzen,

$$\sum_{n_k} \rightarrow \int_0^\infty dn_k \rightarrow \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dn_k,$$

und mit der Substitution

$$p_i = \frac{\pi \hbar}{L} n_i \Rightarrow dn_i = \frac{L}{\pi \hbar} dp_i.$$

erhalten wir

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{h} \right)^{3N} \int_{-\infty}^\infty dp_1 \dots dp_{3N} e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}},$$

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

wobei wir auch den Faktor $1/N!$ wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen berücksichtigt haben. Bis auf die Tatsache, dass die Impuls-Integration nun ohne Einschränkung der Gesamtenergie erfolgt und dass jeder Zustand mit dem Boltzmanngewicht $\exp(-\beta E_r)$ gezählt wird, ist diese Zustandssumme äquivalent zu Glg.(3.7.4).

Da die Impulsintegrale faktorisieren, erhalten wir mit

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$$

den folgenden Ausdruck für die **kanonische Zustandssumme eines idealen Gases**,

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N, \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta}{m}} \hbar,$$

wobei wir die **thermische de Broglie-Wellenlänge** λ eingeführt haben. Damit ist die komplette T -, V - und N -Abhängigkeit der kanonischen Zustandssumme bestimmt.

Aus der kanonischen Zustandssumme können nun relativ einfach den Erwartungswert der Energie bestimmen. Dazu berechnen wir

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\text{const.} \beta^{-\frac{3N}{2}} \right] \\ &= \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T. \end{aligned}$$

Dies ist ein klassisches Resultat, welches nicht von \hbar abhängt, und wir hätten dasselbe Resultat auch mit rein klassischen Überlegungen herleiten können. Das Resultat lässt sich wie folgt interpretieren. Die mittlere Energie pro Teilchen ist

$$\frac{\langle E \rangle}{N} = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (3.7.5)$$

das heisst jedes Teilchen besitzt im Mittel eine Energie von $\frac{1}{2} k_B T$ pro Freiheitsgrad. Dies ist der sogenannte *Gleichverteilungssatz*.

Wir schliessen mit folgenden Bemerkungen:

- Der Zusammenhang $\beta = 1/k_B T$ muss experimentell hergestellt werden. Der Ausdruck für die mittlere Energie eines idealen Gases ist dafür natürlich besonders nützlich.
- Gleichung (3.7.5) erlaubt eine physikalische Interpretation der Temperatur: die Temperatur hat bis auf einen numerischen Faktor die Bedeutung 'Energie pro Freiheitsgrad' oder 'Energie pro Teilchen'. In diesem Sinne wäre es am einfachsten, $k_B = 1$ zu setzen und die Temperatur in Energieeinheiten anzugeben,

$$k_B = 1 \quad \longrightarrow \quad [T] = \text{Joule}.$$

3.7.3 Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Mithilfe der im vorhergehenden Abschnitt gemachten Überlegungen können wir jetzt auch die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung herleiten. Die Verteilung $w(v)dv$ gibt an, wie viele Teilchen eines idealen Gases man im Geschwindigkeitsintervall $[v, v + dv]$ findet, wobei $v = |\vec{v}|$ der Geschwindigkeitsbetrag ist.

Zur Herleitung ist es einfacher, zuerst den Impulsbetrag p anstelle von v zu betrachten. Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilung setzt sich dann aus zwei Faktoren zusammen,

$$w(p)dp = \text{Wahrscheinlichkeitsfaktor} \times \text{Zustandszahlfaktor} .$$

Der Wahrscheinlichkeitsfaktor gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen mit Energie E_p zu haben, während der Zustandszahlfaktor die Anzahl Realisierungen von E_p im Intervall $[p, p + dp]$ angibt. Der Wahrscheinlichkeitsfaktor ist durch die kanonische Verteilung für ein Teilchen festgelegt,

$$\text{Wahrscheinlichkeitsfaktor: } \frac{1}{Z(\beta, V, 1)} \exp \left\{ -\beta \frac{p^2}{2m} \right\} ,$$

während der Zustandszahlfaktor durch das Phasenraumvolumen des Impulsintervalls gegeben ist,

$$\text{Zustandszahlfaktor: } \frac{V dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} .$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} w(v)dv &= \frac{1}{Z(\beta, V, 1)} \exp \left\{ -\beta \frac{p^2}{2m} \right\} \cdot \frac{V dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2k_B T} \right\} \cdot 4\pi v^2 dv \end{aligned}$$

und damit

$$w(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2k_B T} \right\} \cdot 4\pi v^2$$

für die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung. Die Verteilung ist in Abbildung 3.7.2 skizziert.

Die Verteilung kann wie folgt interpretiert werden. Für kleine Geschwindigkeiten steigt $w(v)$ zunächst an, weil das Phasenraumvolumen in einem Intervall dv proportional zu v^2 ist. Für grosse Werte von v nimmt $w(v)$ dagegen exponentiell ab. Dies beruht auf dem

3 Grundlegende Hypothese der statistischen Thermodynamik

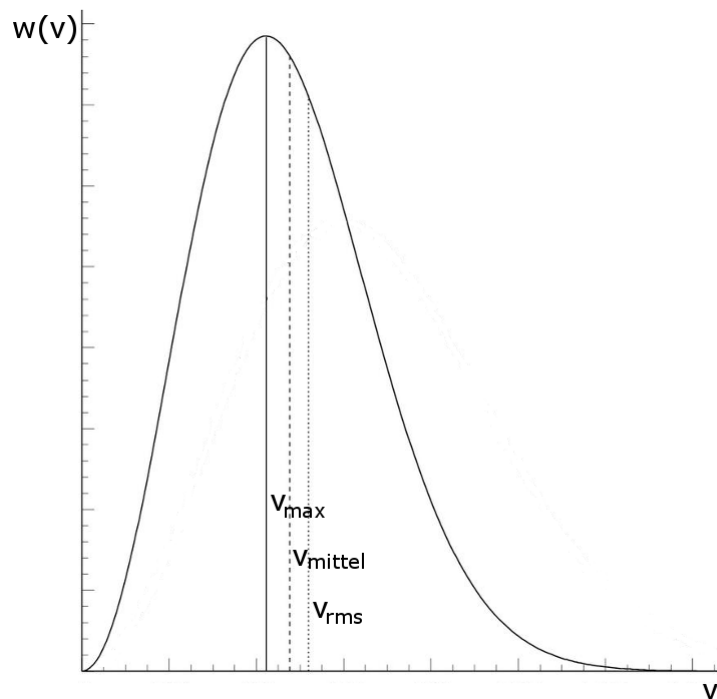


Abbildung 3.7.2: Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung mit eingezeichnetem v_{\max} , v_{mittel} , v_{rms} .

Boltzmannfaktor $\exp(-\beta E)$ der kanonischen Verteilung. Die charakteristischen Größen der Verteilung sind durch

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}},$$
$$\langle v \rangle = v_{\text{mittel}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}},$$
$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

gegeben und sind in Abbildung 3.7.2 eingetragen.

4 Information und Entropie

4.1 Einführung

Ein Mol Gas besteht aus ungefähr $0.6 \cdot 10^{24}$ Teilchen und kann gemäss der mikrokanonischen Zustandssumme von der Grössenordnung $\Phi(E) \sim \mathcal{O}(E^{10^{24}})$ verschiedene Zustände annehmen. Ein solches System ist relativ ungeordnet und diese Unordnung kann mithilfe des Informationsmangels quantifiziert werden. Der Informationsmangel I gibt an, wie viel Information uns zur Beschreibung des aktuellen Zustandes eines Systems fehlt, d.h. der Informationsmangel trennt uns von der exakten Kenntnis des aktuellen Zustandes des Systems.

Interessanterweise ist es möglich, den Informationsmangel statistisch auf eine sinnvolle und präzise Art und Weise zu definieren. Bis auf einen Proportionalitätsfaktor ist der Informationsmangel I gleich der sogenannten Entropie S eines Systems,

$$S = k_B \ln 2 \cdot I.$$

Die physikalische Bedeutung des Informationsmangels bzw. der Entropie kann wie folgt erläutert werden. Wenn wir einem System bei konstantem Volumen Wärme bzw. Energie zuführen, dann nimmt die Anzahl Zustände R exponentiell zu (siehe zum Beispiel die Diskussion in Abschnitt 3.7.1). Damit nehmen natürlich auch der Informationsmangel und die Entropie zu, da sich die zusätzliche Energie auf viele verschiedene Arten auf die vorhandenen Teilchen verteilen lässt. Es ist deshalb nicht erstaunlich, dass die statistische Definition der Entropie erlaubt, den Zusammenhang $dS \propto dQ$ herzustellen, wobei dQ die dem System zugeführte Wärme bedeutet. Insbesondere lautet eine Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

für quasistatische Prozesse.

In den folgenden Abschnitten werden wir uns nun eingehender mit der genauen Bedeutung und der statistischen Definition sowohl des Informationsmangels als auch der Entropie auseinandersetzen und die Konzepte schliesslich auch auf verschiedene schon bekannte Systeme anwenden, wie zum Beispiel Teilchen auf der Energieleiter und das ideale Gas.

4.2 Information und Informationsmangel

Um uns über die Bedeutung des Informationsmangels klarer zu werden, betrachten wir zuerst zwei Beispiele.

Beispiele:

- 1) Wir betrachten eine geworfene Münze, wobei Kopf/Zahl gleichwahrscheinlich auftreten. Die $R = 2$ Zustände können durch eine Binärziffer dargestellt werden:

$$R = 2, \quad p_0 = p_1 = \frac{1}{2}.$$

Die Mitteilung des Zustandes entspricht gerade 1 bit Information und der Informationsmangel ist

$$I = 1[\text{bit}].$$

Der Zustand kann durch eine binäre ja/nein-Frage ermittelt werden.

- 2) Wir betrachten N unterscheidbare Münzen wie oben beschrieben. Die $R = 2^N$ Zustände können durch eine N -stellige Binärziffer dargestellt werden:

$$R = 2^N, \quad p_i = \frac{1}{R} = 2^{-N}, \quad i = 1, \dots, 2^N.$$

Die Mitteilung des Zustandes entspricht N bit Information und der Informationsmangel ist

$$I = N = \ln_2 R = -\ln_2 p_i.$$

Der Zustand kann durch N binäre ja/nein-Fragen ermittelt werden.

4.2.1 Optimale und suboptimale Fragestellungen

In den beiden vorangegangenen Beispielen war es relativ klar, wie man den aktuellen Zustand durch binäre Fragen am besten ermittelt. Für kompliziertere Systeme ist die optimale Wahl der Fragen in der Regel nicht von vornherein klar. Wir illustrieren das anhand eines Beispiels einer Dame auf dem Schachbrett, deren Position mit binären Fragen ermittelt werden soll, um den Informationsmangel zu bestimmen.

Strategie 1:

Wir gehen systematisch durch die Felder des Schachbretts und fragen sukzessive, ob sich die Dame auf dieser Position befindet:

1. Frage: Dame auf A1? $\xrightarrow{\text{ja}}$ ✓
 $\xrightarrow{\text{nein}}$ weiter zu Frage 2
2. Frage: Dame auf A2? $\xrightarrow{\text{ja}}$ ✓
 $\xrightarrow{\text{nein}}$ weiter zu Frage 3

3. Frage: Dame auf A3? $\xrightarrow{\text{ja}}$ ✓
 $\xrightarrow{\text{nein}}$ weiter zu Frage 4
- ⋮
63. Frage: Dame auf H7? $\xrightarrow{\text{ja}}$ ✓
 $\xrightarrow{\text{nein}}$ ✓ (Dame auf H8)

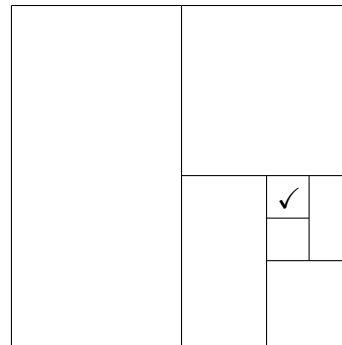
Wir finden, dass wir in $1/64$ der Fälle eine Frage, in $1/64$ der Fälle 2 Fragen, usw. und in $2/64$ der Fälle 63 Fragen brauchen, um die Position der Dame zu bestimmen. Im Durchschnitt benötigen wir also etwas über 32 Fragen,

$$\text{Anzahl Fragen} = \sum_{i=1}^{63} \frac{1}{64} \cdot i + \frac{1}{64} \cdot 63 = 32 + \frac{31}{64}.$$

Strategie 2:

Wir grenzen nun das Gebiet, in welchem sich die Dame befindet, sukzessive ein, bis wir sie auf einem Feld lokalisiert haben (siehe Abbildung):

1. Frage: Dame auf der linken Brettseite?
2. Frage: Dame auf rechter unterer Brettseite?
3. Frage: Dame auf linker Seite
der rechten unteren Brettseite?
- ⋮
6. Frage: Dame auf unterem Feld?



Mit dieser Fragestrategie brauchen wir zwar nur 6 Fragen, dafür aber in jedem Fall. Tatsächlich beträgt der Informationsmangel bei $R = 64$ möglichen Zuständen gerade

$$I = \ln_2 64 = \ln_2 2^6 = 6.$$

Die hier gewählte Strategie 2 ist in diesem Sinne eine optimale Fragestrategie.

Die bisher angetroffenen Situationen sind in dem Sinne speziell, als dass die Anzahl Zustände immer eine 2er-Potenz $R = 2^n$, $n \in \mathbb{N}$ betragen und alle Zustände gleich wahrscheinlich sind. Im nächsten Abschnitt wollen wir diese beiden Einschränkungen durch eine allgemeine Definition des Informationsdefizits umgehen.

4.2.2 Verallgemeinerung

Wir erweitern nun die Definition des Informationsmangels auf zwei verschiedene Arten:

- 1) für eine beliebige Anzahl von Zuständen R mit gleichen Wahrscheinlichkeiten p_i :

$$I = \ln_2 R = - \ln_2 p_i,$$

4 Information und Entropie

2) für unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten p_i der Zustände:

$$I = - \sum_{i=1}^R p_i \cdot \ln_2 p_i .$$

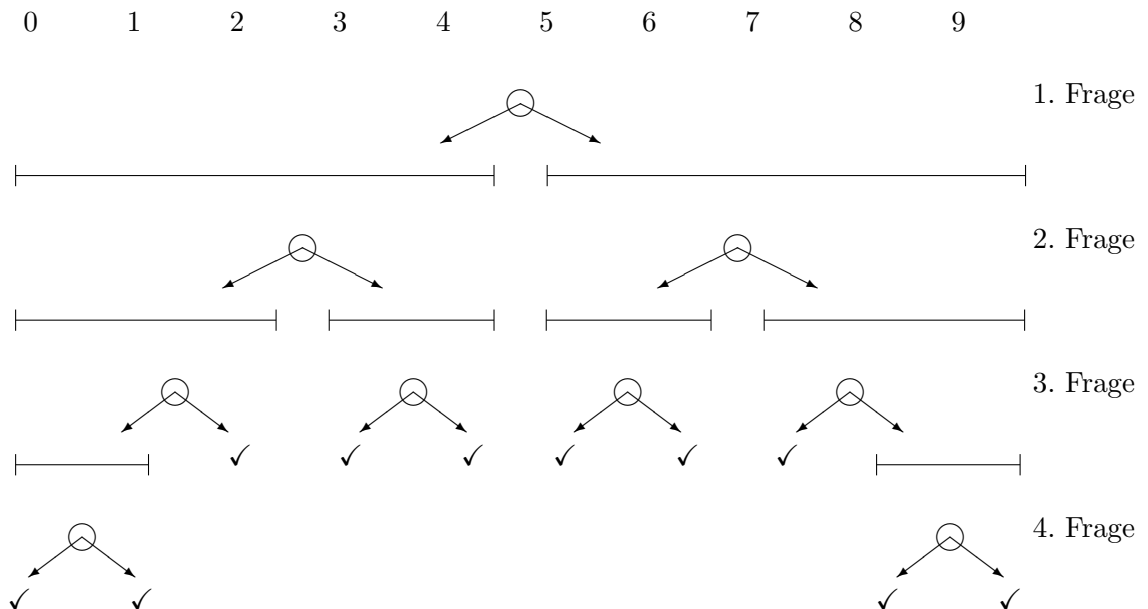
Dass diese beiden Verallgemeinerungen sinnvoll sind, kann an folgenden Beispielen erläutert werden. Wir betrachten zuerst ein System mit $R = 10$ gleich wahrscheinlichen Zuständen. Wir haben also

$$R = 10, \quad p_i = \frac{1}{R} = 0.1 \quad \Rightarrow \quad I = + \ln_2 10 = 3.322\dots$$

Das Informationsdefizit I kann als mittlere Anzahl Fragen \bar{F} bei optimaler Fragestrategie interpretiert werden. Wie aber sieht eine optimale Fragestrategie aus, wenn die Anzahl Zustände nicht $R = 2^n$ mit $n \in \mathbb{N}$ beträgt?

Strategie 1:

Wir grenzen den Zustand sukzessive so weit wie möglich durch Halbieren des Zustandsraums ein:



Mit dieser Strategie brauchen wir in 6 von 10 Fällen genau 3 Fragen und in den restlichen 4 von 10 Fällen genau 4 Fragen. Wir benötigen im Durchschnitt also

$$\bar{F} = \frac{6}{10} \cdot 3 + \frac{4}{10} \cdot 4 = 3.4$$

Fragen. Das scheint also noch nicht ganz die optimale Fragestrategie zu sein.

Strategie 2:

Wir fassen nun $L = 3$ Mitglieder der Gesamtheit zusammen. Diese 3 Mitglieder können

insgesamt $R = 10^3$ Zustände annehmen. Da aber $10^3 < 2^{10}$, reichen dafür 10 Fragen sicher aus. Die mittlere Anzahl Fragen beträgt demnach

$$\bar{F} = \frac{10}{3} = 3.333\dots$$

Strategie 3:

In Verallgemeinerung von Strategie 2 fassen wir nun eine grosse Zahl $L \gg 1$ von Mitgliedern der Gesamtheit zusammen. Diese L Mitglieder können insgesamt $R = 10^L$ Zustände annehmen. Wir überlegen uns jetzt, wie viele Fragen wir mindestens und höchstens brauchen, um einen dieser R Zustände zu bestimmen. Für eine gegebene Zahl L finden wir eine hinreichend grosse Zahl $P \in \mathbb{N}$, so dass

$$\begin{aligned} 2^{P-1} &< 10^L < 2^P \\ P-1 &< L \cdot \ln_2 10 < P \\ (P-1)/L &< \ln_2 10 < P/L. \end{aligned}$$

Im Limes $L \rightarrow \infty$ haben wir also

$$\bar{F} = \frac{P}{L} \longrightarrow \ln_2 10 = 3.322\dots$$

Dies scheint also tatsächlich die optimale Fragestrategie zu sein.

Wir wollen nun auch noch die zweite Verallgemeinerung an einem Beispiel illustrieren. Wir betrachten wiederum eine Dame auf einem Feld eines Schachbrettes. Diesmal interessieren wir uns aber nur dafür, ob sich die Dame im Sektor $i = 0, 1, 2$ befindet. Dies ist offensichtlich mit den Wahrscheinlichkeiten

$$p_0 = \frac{1}{2}, p_1 = p_2 = \frac{1}{4}$$

der Fall. Eine optimale Fragestrategie ist nun die folgende:

- 1. Frage: Dame in Sektor 0? $\xrightarrow{\text{ja}}$ ✓
 $\xrightarrow{\text{nein}}$ weiter zu Frage 2
- 2. Frage: Dame in Sektor 1? $\xrightarrow{\text{ja}}$ ✓
 $\xrightarrow{\text{nein}}$ ✓

0	1
	2

Wir brauchen mit dieser Strategie im Durchschnitt also gerade

$$\bar{F} = \frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{4} \cdot 2 + \frac{1}{4} \cdot 2 = \frac{3}{2}$$

Fragen. Wir können das auch wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \frac{1}{2} \cdot \ln_2 2^1 + \frac{1}{4} \cdot \ln_2 2^2 + \frac{1}{4} \cdot \ln_2 2^2 \\ &= -p_0 \cdot \ln_2 p_0 - p_1 \cdot \ln_2 p_1 - p_2 \cdot \ln_2 p_2 \\ &= -\sum_{i=0}^2 p_i \cdot \ln_2 p_i. \end{aligned}$$

4 Information und Entropie

Fassen wir also die allgemeine Definition des Informationsdefizits für ein System mit R Zuständen und den Wahrscheinlichkeiten $p_i, i = 1, \dots, R$ noch einmal zusammen:

$$I = - \sum_{i=1}^R p_i \cdot \ln_2 p_i = - \frac{1}{\ln 2} \sum_{i=1}^R p_i \ln p_i .$$

4.3 Definition der Entropie

Die Entropie S ist nun im Wesentlichen, nämlich bis auf den Proportionalitätsfaktor $k_B \ln 2$, als das Informationsdefizit definiert. Für ein System mit R Zuständen und den Wahrscheinlichkeiten $p_i, i = 1, \dots, R$ ist die statistische Definition der Entropie durch

$$S = k_B \ln 2 \cdot I = -k_B \sum_{i=1}^R p_i \ln p_i \quad (4.3.1)$$

gegeben. Dazu machen wir folgende Bemerkungen:

- Der Proportionalitätsfaktor $k_B \ln 2$ ist so gewählt, dass $dS = dQ/T$ gilt.
- Die Summe ist eine Summe über die Quantenzustände des Systems, wobei die möglichen Zustände und die Wahrscheinlichkeiten gemäss der gegebenen Gesamtheit (mikrokanonisch, kanonisch, ...) definiert sind.
- Für eine mikrokanonische Gesamtheit ist das Informationsdefizit durch $I = \ln_2 \Omega$ gegeben, da ja die mikrokanonische Zustandssumme Ω gerade die Anzahl Zustände des Systems zählt. Damit haben wir dann für die Entropie

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (4.3.2)$$

worin wir gerade den Satz von Boltzmann erkennen.

- Die Definition ist allgemein gültig, auch ausserhalb eines Gleichgewichtszustandes.
- Eine alternative Schreibweise ist durch

$$S = -k_B \langle \ln p \rangle$$

gegeben.

- Es ist aufschlussreich, das Verhalten der Entropie bei extremen Temperaturen zu verstehen. Dazu betrachten wir ein System mit den zwei Zuständen $i = 0$ (Grundzustand) und $i = 1$ (angeregter Zustand). Die Wahrscheinlichkeiten p_0 und p_1 hängen von der Temperatur gemäss der kanonischen Gesamtheit ab. Wir haben dann:

$$T \rightarrow 0 : \quad p_0 = 1, p_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad S = 0,$$

$$T \rightarrow \infty : \quad p_0 = p_1 = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad S = k_B \ln 2.$$

- Es gilt der folgende Satz: Das Informationsdefizit und damit die Entropie sind maximal, falls die R Zustände eines Systems gleichverteilt sind, d.h. falls

$$p_i = \frac{1}{R}, \quad i = 1, \dots, R.$$

4 Information und Entropie

Das bedeutet, dass die mikrokanonische Gesamtheit ein maximales Informationsdefizit besitzt, d.h. die Unordnung maximal ist. Wir werden in Abschnitt 4.11 noch einmal darauf zurück kommen.

- Die Entropie ist additiv: für zwei unabhängige Systeme mit den Entropien S_1 und S_2 gilt für das Gesamtsystem

$$S = S_1 + S_2.$$

Dies kann durch eine einfache Rechnung überprüft werden. Seien

$$I^{(1)} = - \sum_i p_i^{(1)} \cdot \ln_2 p_i^{(1)}, \quad \sum_i p_i^{(1)} = 1,$$
$$I^{(2)} = - \sum_k p_k^{(2)} \cdot \ln_2 p_k^{(2)}, \quad \sum_k p_k^{(2)} = 1$$

die Informationsdefizite der beiden Systeme. Das kombinierte System besitzt die Zustände (i, k) mit den Wahrscheinlichkeiten $p_{ik} = p_i^{(1)} p_k^{(2)}$ und das Informationsdefizit des Gesamtsystems lautet dann

$$I = - \sum_{i,k} p_{ik} \cdot \ln_2 p_{ik} = I^{(1)} + I^{(2)}.$$

4.4 Entropie und freie Energie der kanonischen Gesamtheit

Wir haben bisher gesehen, wie die Entropie als Mass der Unordnung mit der mikrokanonischen Gesamtheit zusammenhängt. Jetzt wollen wir verstehen, welche Rolle die Entropie in einer kanonischen Gesamtheit spielt. Dazu wenden wir einfach die statistische Definition der Entropie, Gleichung (4.3.1), auf die kanonische Verteilung

$$p_i = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta E_i}$$

an:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i p_i \ln p_i \\ &= -k_B \sum_i \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta E_i} (-\beta E_i - \ln Z(\beta)) \\ &= k_B (\beta \langle E \rangle + \ln Z(\beta)). \end{aligned}$$

Der letzte Ausdruck kann auch direkt mit $S = -k_B \langle \ln p \rangle$ hergeleitet werden. Wir definieren nun die *freie Energie* F durch

$$Z(\beta) = e^{-\beta F} \iff F = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta).$$

Damit haben wir

$$\begin{aligned} S &= k_B \beta (\langle E \rangle - F) \\ &= \frac{1}{T} (\langle E \rangle - F) \end{aligned}$$

beziehungsweise

$$F = \langle E \rangle - T \cdot S.$$

Zur Unterscheidung von der freien Energie wird $\langle E \rangle$ manchmal auch als *innere Energie* U bezeichnet. Im Gegensatz zur inneren Energie kann nur die freie Energie vollständig in Arbeit umgewandelt werden.

4.5 Entropie von N Teilchen auf einer Energieleiter

Um die beiden neuen Konzepte der Entropie und der freien Energie noch besser zu verstehen, wenden wir sie nun auf das schon bekannte System von N unterscheidbaren Teilchen auf der Energieleiter an. Wir beginnen die Betrachtung mit der kanonischen Gesamtheit und vergleichen die Resultate dann mit denjenigen, welche wir in der mikrokanonischen erhalten werden.

4.5.1 Kanonische Gesamtheit

Wir berechnen zuerst die freie Energie

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta) = -\frac{N}{\beta} \ln z(\beta) \\ &= \frac{N}{\beta} \ln \left(1 - e^{-\beta\epsilon} \right). \end{aligned}$$

Im zweiten Schritt haben wir verwendet, dass sich die kanonische Zustandssumme für N unabhängige Teilchen durch die kanonische 1-Teilchen Zustandssumme $z(\beta)$ ausdrücken lässt, $Z(\beta) = z(\beta)^N$. Für die Entropie erhalten wir damit

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T} (\langle E \rangle - F) \\ &= k_B N \left(\frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\beta\epsilon} \right) \right). \end{aligned}$$

Wir lassen das Resultat vorerst so stehen und berechnen nun die Entropie in der mikrokanonischen Gesamtheit.

4.5.2 Mikrokanonische Gesamtheit

Wir gehen wie üblich von der mikrokanonischen Zustandssumme für N Teilchen aus, welche sich M Energieeinheiten ϵ , also eine Gesamtenergie $E = M\epsilon$ teilen,

$$Z(E) = Z(M, N) = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!}.$$

Wie viele Fragen sind nun nötig, um den aktuellen Zustand des Systems zu ermitteln? Das Informationsdefizit beträgt

$$\begin{aligned} I &= \ln_2 Z(E) = \frac{\ln Z(E)}{\ln 2} \\ &= \ln \left(\frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!} \right) / \ln 2. \end{aligned}$$

4.5 Entropie von N Teilchen auf einer Energieleiter

Wir können diesen Ausdruck im thermodynamischen Limes $M, N \rightarrow \infty$ mit $M/N = \text{const.}$ mithilfe der Stirling'schen Formel folgendermassen vereinfachen:

$$\begin{aligned} I &= \{(M + N) \ln(M + N) - M \ln M - N \ln N\} / \ln 2 \\ &= \left\{ (M + N) \left(\ln M + \ln \left(1 + \frac{N}{M} \right) \right) - M \ln M - N \ln N \right\} / \ln 2 \\ &= \left\{ (M + N) \ln \left(1 + \frac{N}{M} \right) + N \ln \left(\frac{M}{N} \right) \right\} / \ln 2 \\ &= N \left\{ \left(1 + \frac{M}{N} \right) \ln \left(1 + \frac{N}{M} \right) + \ln \left(\frac{M}{N} \right) \right\} / \ln 2. \end{aligned}$$

Jetzt identifizieren wir

$$1 + \frac{N}{M} = e^{\beta\epsilon}, \quad 1 + \frac{M}{N} = \frac{e^{\beta\epsilon}}{e^{\beta\epsilon} - 1}, \quad \ln \frac{M}{N} = \ln \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} = -\beta\epsilon - \ln(1 - e^{-\beta\epsilon})$$

und erhalten so nach einigen Umformungen

$$I = \frac{N}{\ln 2} \left(\frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta\epsilon}) \right).$$

Dies ist bis auf den Faktor $k_B \ln 2$ gleich der Entropie in der kanonischen Gesamtheit,

$$S_{\text{kanonisch}} = k_B \ln 2 \cdot I_{\text{mikrokanonisch}} \quad \text{im Limes } N \rightarrow \infty.$$

Dieser Zusammenhang liefert uns damit eine physikalische Interpretation der Entropie in der kanonischen Gesamtheit. Analog zum Informationsdefizit in der mikrokanonischen Gesamtheit ist die Entropie ein Mass der Unordnung in der kanonischen Gesamtheit.

4.6 Entropie des idealen klassischen Gases

Wir wollen nun die Entropie für das ideale Gas berechnen. Unterwegs werden wir uns noch einmal eingehend mit der Ununterscheidbarkeit der Teilchen beschäftigen und sehen, welche Auswirkungen sie auf die Physik des idealen Gases hat.

Wir gehen von der kanonischen Zustandssumme des idealen Gases aus,

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \sum_r e^{-\beta E_r} \quad \text{mit } E_r = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m}, \quad p_j = \frac{\pi \hbar}{L} n_j, n_j = 1, 2, \dots \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \\ &= \frac{1}{N!} \left[V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{1}{h^3} \right]^N. \end{aligned}$$

Wir rekapitulieren noch einmal, wie und in welcher Form sich die Quantenmechanik in diesem Ausdruck manifestiert:

- die Zustände sind abzählbar,
- $h = 2\pi\hbar \neq 0$ stellt den Zusammenhang zwischen dem klassischen Phasenraumvolumen und der quantenmechanischen Abzählbarkeit her,
- die Ununterscheidbarkeit der Teilchen ergibt den Faktor $1/N!$.

Um uns die Wichtigkeit dieser Punkte vor Augen zu führen, berechnen wir die Entropie zuerst ohne den Faktor $1/N!$, also im Prinzip für ein klassisches ideales Gas:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i p_i \ln p_i \\ &= -k_B \sum_i p_i \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \right) \\ &= -k_B \sum_i p_i (-\ln Z - \beta E_i) \\ &= k_B \ln Z + k_B \beta \langle E \rangle \\ &= \frac{1}{T} (\langle E \rangle - F). \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir die Definition der freien Energie $F = -1/\beta \ln Z$ benutzt. Den Erwartungswert der Energie haben wir schon in Abschnitt 3.7.2, Gleichung (3.7.5) berechnet,

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T,$$

und eine explizite Berechnung der freien Energie ergibt

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -N k_B T \ln \left[\frac{V}{\lambda^3} \right] = -N k_B T \ln \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right].$$

Damit erhalten wir für die Entropie des klassischen idealen Gases

$$S = \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]. \quad (4.6.1)$$

Es folgen einige Bemerkungen zu diesem Resultat.

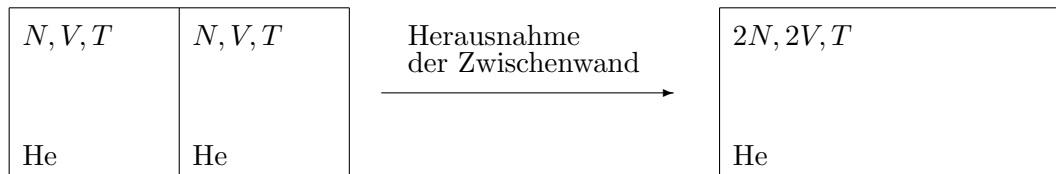
Im klassischen Limes $h \rightarrow 0$ divergiert die Entropie des klassischen idealen Gases. Während der Erwartungswert der Energie $\langle E \rangle$, wie schon in Abschnitt 3.7.2 erwähnt, im klassischen Limes endlich ist, divergiert die freie Energie. Dies ist nicht weiter erstaunlich, da im klassischen Limes der Zustandsraum durch den klassischen Phasenraum beschrieben wird, welcher ein Kontinuum bildet. Der entsprechende Informationsmangel ist jedoch unendlich, da unendlich viele binäre Fragen benötigt werden, um die kontinuierlichen x - und p -Koordinate eines jeden Teilchens zu bestimmen.

Bei der Schwarzkörperstrahlung, welche wir im zweiten Teil der Vorlesung im Detail beschreiben werden, ergibt sich bei einer klassischen Betrachtung eine ähnliche Situation, die sogenannte Jeans' oder ultraviolette Katastrophe. Im klassischen Fall strahlt nämlich ein schwarzer Körper unendlich viel Energie ab, da Strahlung mit unendlich hoher Frequenz möglich ist. Bei einer quantenmechanischen Betrachtung allerdings begrenzt Plancks Wirkungsquantum $h \neq 0$ die Frequenz nach oben (im ultravioletten Bereich der Strahlung), was zu einem endlichen Resultat für die Schwarzkörperstrahlung führt. In unserem Fall verhindert $h \neq 0$ die Katastrophe einer divergierenden Entropie.

Die Quantenmechanik drückt sich auch im Faktor $1/N!$ aus, welchen wir ja für den Moment vernachlässigt haben. Im nächsten Abschnitt werden wir sehen, dass die Nicht-Berücksichtigung dieses Faktors im klassischen Ausdruck der Entropie, Gleichung (4.6.1), zu Inkonsistenzen führt.

4.7 Das Paradoxon von Gibbs

Zur Erläuterung des Paradoxons von Gibbs betrachten wir zwei gleiche Volumina derselben Menge eines idealen klassischen Gases, z.B. Helium (He), bei derselben Temperatur im Kontakt miteinander. Wir können uns dann fragen, wie gross die Entropiezunahme ΔS bei der Herausnahme der Zwischenwand ist.



Wir geben dazu zwei unterschiedliche Antworten:

- a) Antwort mit dem 2. Hauptsatz der klassischen Thermodynamik: $\Delta S = 0$, da die Herausnahme der Zwischenwand ein reversibler Prozess ist.
- b) Explizite Berechnung mithilfe des Ausdrucks (4.6.1) für der Entropie des idealen klassischen Gases:

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= S(2N, 2V, T) - 2 \cdot S(N, V, T) \\
 &= \frac{3}{2}(2N)k_B + (2N)k_B \ln \left[\frac{(2V)}{\lambda^3} \right] - 2 \cdot \left(\frac{3}{2}Nk_B + Nk_B \ln \left[\frac{V}{\lambda^3} \right] \right) \\
 &= 2Nk_B \ln 2 \\
 &> 0.
 \end{aligned}$$

Dies ist das Gibbs'sche Paradoxon. Mithilfe der Interpretation der Entropie als Informationsmangel ist es tatsächlich so, dass wir nach der Herausnahme der Wand pro Teilchen eine Frage mehr brauchen, um den Zustand des Systems zu bestimmen, nämlich die Frage, ob sich das Teilchen in der linken oder der rechten Hälfte des Volumens befindet. Dieses Argument setzt allerdings voraus, dass wir die Teilchen unterscheiden können. Sind die Teilchen ununterscheidbar, brauchen wir die zusätzliche Frage nicht zu stellen und wir würden dementsprechend keine Zunahme des Informationsdefizits feststellen, also $\Delta S = 0$. Tatsächlich führt die Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit der Teilchen mit dem Faktor $1/N!$ zur Auflösung des Paradoxons.

4.8 Entropie des idealen Gases

Wir berücksichtigen nun also die aus der Quantenmechanik begründete Tatsache, dass die Teilchen des idealen Gases ununterscheidbar sind, mit dem Faktor $1/N!$,

$$Z_{\text{klassisch}}(\beta) = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \quad \Longrightarrow \quad Z(\beta) = \frac{1}{N!} \cdot Z_{\text{klassisch}}(\beta) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N .$$

Damit erhalten wir für die freie Energie $F = -1/\beta \ln Z(\beta)$

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \ln Z \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{1}{N!} Z_{\text{kl.}} \right] \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_{\text{kl.}} + \frac{1}{\beta} \ln N! \\ &= F_{\text{kl.}} + \frac{1}{\beta} (N \ln N - N) \end{aligned}$$

und für die Entropie

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T} \left(\langle E \rangle - F_{\text{kl.}} - \frac{1}{\beta} (N \ln N - N) \right) \\ &= \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) - N k_B \ln(N) + N k_B \\ &= \left(\frac{3}{2} + 1 \right) N k_B + N k_B \left\{ \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) - \ln N \right\} . \end{aligned}$$

Das ergibt schliesslich für die Entropie des idealen Gases

$$S = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{V}{N \cdot h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right] . \quad (4.8.1)$$

Es lässt sich nun einfach überprüfen, dass dieser Ausdruck für die im vorangegangenen Abschnitt 4.7 diskutierte Situation (Gibbs'sches Paradoxon) das richtige Resultat ergibt:

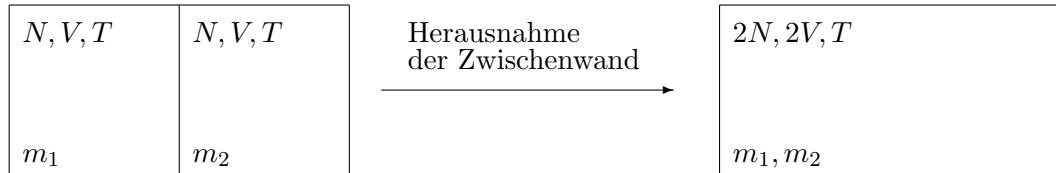
$$S(2N, 2V, T) - 2S(N, V, T) = 0 .$$

Es ist also tatsächlich von zentraler Bedeutung, die Ununterscheidbarkeit der Teilchen richtig zu berücksichtigen.

Als nächstes schauen wir uns jetzt noch einen Vorgang an, in welchem die Entropie tatsächlich zunimmt, nämlich wenn zwei unterschiedliche Gase gemischt werden.

4.9 Mischentropie

Wir verallgemeinern nun den in Abschnitt 4.7 diskutierten Fall dahingehend, dass wir zwei verschiedene Gase zusammenführen, zum Beispiel mit zwei Arten von Teilchen unterschiedlicher Masse m_1 und m_2 :



Wir können nun mithilfe der Gleichung (4.8.1) die bei diesem Vorgang entstehende Entropieänderung berechnen:

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= S_{(1)}(2V, N, T) + S_{(2)}(2V, N, T) - S_{(1)}(V, N, T) - S_{(2)}(V, N, T) \\
 &= Nk_B \left(\ln \left(\frac{2V}{N\lambda_{(1)}^3} \right) + \ln \left(\frac{2V}{N\lambda_{(2)}^3} \right) - \ln \left(\frac{V}{N\lambda_{(1)}^3} \right) - \ln \left(\frac{V}{N\lambda_{(2)}^3} \right) \right) \\
 &= 2Nk_B \ln 2.
 \end{aligned}$$

Dabei haben wir im ersten Schritt benutzt, dass sich die Beiträge der Energien vor und nach dem Herausnehmen der Trennwand gerade aufheben, sowie

$$\lambda_{(i)} = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m_i}}$$

für die thermischen Wellenlängen der beiden Teilchenarten. Den Ausdruck $\Delta S = 2Nk_B \ln 2$ nennt man Mischentropie. Tatsächlich brauchen wir nach Herausnahme der Trennwand pro Teilchen genau eine Frage mehr (Teilchen mit Masse m_1 oder m_2), um den Zustand des Systems zu bestimmen. Es ist derselbe Ausdruck, den wir für das Gibbs'sche Paradoxon gefunden haben, nur dass er diesmal gerechtfertigt ist, da die beiden Arten von Teilchen tatsächlich unterscheidbar sind. Zudem impliziert $\Delta S > 0$, dass der Prozess irreversibel ist. Tatsächlich würde es sehr viel Arbeit bedeuten, die Teilchen nach ihrer Masse zu sortieren, um die ursprüngliche Situation wieder herzustellen.

4.10 Entropie von schwarzen Löchern

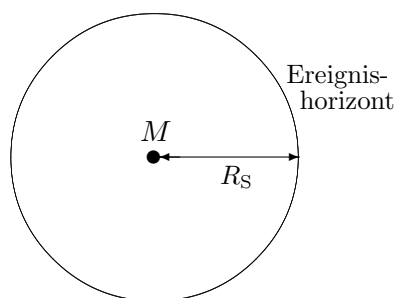
Die Entropie interpretiert als Informationsdefizit spielt bei der Betrachtung von schwarzen Löchern eine wichtige Rolle. Schwarze Löcher sind kosmologische Objekte, welche aus durch die Gravitationskraft kollabierten Objekten entstehen können, falls deren Masse M bei fester Grösse gross genug, oder ihre Grösse bei fester Masse klein genug wird:

$$\text{schwarzes Loch} \leftarrow \begin{cases} M \nearrow \text{ bei fester Grösse,} \\ \text{Grösse} \searrow \text{ bei fester Masse.} \end{cases}$$

Schwarze Löcher wurden gemäss der allgemeinen Relativitätstheorie vorausgesagt, lange bevor sie experimentell nachgewiesen werden konnten. In der Tat ist mittlerweile klar, dass es in unserem Universum Millionen von schwarzen Löchern in den Galaxien geben muss, welche aus gewöhnlichen Sternen entstanden sind. Zudem vermutet man auch, dass sogenannte supermassive schwarze Löcher im Zentrum von Galaxien sitzen, insbesondere auch in unserer.

Allerdings stellen schwarze Löcher nach wie vor signifikante Herausforderungen für die theoretische Physik dar. Diese Herausforderungen stellen sich auf dem Niveau der Quantenmechanik und der statistischen Thermodynamik, und nicht etwa innerhalb der allgemeinen Relativitätstheorie, in welcher sich schwarze Löcher als klassische Lösungen mit Singularitäten darstellen lassen. Tatsächlich strahlen schwarze Löcher Energie ab und besitzen thermodynamische Eigenschaften wie Temperatur und Entropie. Diese Eigenschaften sind aber mit gängigen Theorien, wenn überhaupt, nur schwierig zu verstehen. Im Folgenden wollen wir diesen Sachverhalt etwas genauer beleuchten und insbesondere die Entropie eines schwarzen Lochs berechnen.

Die einfachsten schwarzen Löcher können durch sogenannte Schwarzschild-Lösungen dargestellt werden. Es sind dies kugelsymmetrische, statische Lösungen der Einstein'schen Gravitationsgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie. Das Gravitationsfeld eines solchen schwarzen Lochs entspricht demjenigen einer Punktmasse M . Die Punkt singularität ist von der Aussenwelt durch den Ereignishorizont abgetrennt (vgl. Abbildung).



Klassisch betrachtet kann innerhalb des Ereignishorizonts dem schwarzen Loch nichts entfliehen. Der Ereignishorizont stellt eine zweidimensionale Kugeloberfläche mit dem Schwarzschildradius R_S dar.

4 Information und Entropie

Der Schwarzschildradius R_S kann aus der Tatsache abgeschätzt werden, dass die Energie eines Teilchens mit Masse m am Ereignishorizont näherungsweise verschwindet. Mit der Ruhenergie $E = mc^2$ des Teilchens und der Gravitationsenergie GMm/R_S des Teilchens am Ereignishorizont ergibt sich so

$$mc^2 - \frac{GMm}{R_S} \simeq 0 \quad \Rightarrow \quad R_S \simeq \frac{GM}{c^2}.$$

Eine genauere Rechnung ergibt den exakten Ausdruck

$$R_S = \frac{2GM}{c^2}$$

für den Schwarzschildradius. Jedes Objekt mit Masse M besitzt im Prinzip einen Schwarzschildradius. Zum Beispiel besitzen die uns bekannten Objekte

$$\begin{aligned} \text{Sonne: } R_S &\sim 3 \text{ km,} \\ \text{Erde: } R_S &\sim 1 \text{ cm.} \end{aligned}$$

Massive Objekte sind demnach genau dann schwarze Löcher, wenn $R_{\text{Objekt}} < R_S$,

$$R_{\text{Objekt}} < R_S \quad \Rightarrow \quad \text{schwarzes Loch.}$$

Es ist noch zu bemerken, dass das Gravitationsfeld am Ereignishorizont sehr schwach ist:

$$|\vec{g}| = \frac{GM}{R_S^2} = \frac{c^4}{4GM}.$$

Ein solches schwarzes Loch steht nun allerdings im Widerspruch zum 2. Gesetz der Thermodynamik, welches unter anderem besagt, dass bei jedem Vorgang die Entropie gleich bleibt oder zunimmt, $dS \geq 0$. Stellen wir uns jetzt vor, dass eine interstellare Wolke aus heissem Gas auf das schwarze Loch trifft und den Ereignishorizont überschreitet, so nehmen die Masse und insbesondere auch die Entropie des schwarzen Loches entsprechend der Masse und Entropie der Gaswolke zu, damit $dS \geq 0$ nicht verletzt wird. Das schwarze Loch besitzt also eine nichtverschwindende Entropie, das heisst sehr viele verschiedene Mikrozustände. Dies aber widerspricht der Tatsache, dass ein schwarzes Loch eine Punktsingularität darstellt.

Die Entropie eines schwarzen Lochs kann jedoch daraus verstanden werden, dass schwarze Löcher gemäss Stephen Hawking eine thermische Strahlung mit einer definierten Temperatur emittieren, der sogenannten *Hawking-Temperatur* T_H . Die Temperatur ist am Ereignishorizont $T_H \propto |\vec{g}| \propto 1/M$ und beträgt genau

$$k_B T_H = \frac{\hbar c^3}{8\pi GM}.$$

Dies erlaubt uns nun, die sogenannte Bekenstein-Entropie S_B des schwarzen Lochs zu berechnen. Aus dem 1. Gesetz der Thermodynamik $dE = T \cdot dS$ erhalten wir mit $E = Mc^2$

$$dE = c^2 dM = T_H \cdot dS_B = \frac{\hbar c^3}{8\pi GM} \frac{1}{k_B} dS_B$$

und damit

$$\frac{1}{k_B} dS_B = \frac{4\pi G}{\hbar c} dM^2.$$

Wir können diese Gleichung nun unter der Annahme integrieren, dass

$$\lim_{M \rightarrow \infty} S_B = 0.$$

Wir erhalten dann

$$\frac{S_B}{k_B} = \frac{4\pi G}{\hbar c} M^2,$$

das heisst die Entropie eines schwarzen Lochs ist $\propto M^2$. Dieses Resultat können wir alternativ auch mithilfe der Fläche $A = 4\pi R^2$ des Ereignishorizonts ausdrücken. Mit $R = 2GM/c^2$ erhalten wir

$$\frac{S_B}{k_B} = \frac{1}{4} \frac{c^3}{\hbar G} \cdot A = \frac{A}{4 \cdot \ell_P^2}$$

wobei die **Planck-Länge**

$$\ell_P = \sqrt{\frac{\hbar G}{c^3}} = 1.616199(97) \cdot 10^{-35} \text{ m}$$

ist und alle fundamentalen Naturkonstanten miteinander verbindet. Der Ausdruck für die Entropie erlaubt eine einfache physikalische Interpretation:

$$S_B \propto \frac{1}{4} \text{ der Fläche in Einheiten der (Planck-Länge)}^2.$$

Da ℓ_P extrem klein ist, muss die Bekenstein-Entropie eines schwarzen Lochs besonders gross sein. Pro Flächenelement ℓ_P^2 besitzt ein schwarzes Loch also einen Freiheitsgrad mit einer endlichen Anzahl Zuständen. Eine weitere Interpretation ist, dass die gesamte Information eines schwarzen Lochs auf seinem Ereignishorizont gespeichert ist. Die exakte Berechnung der Entropie von schwarzen Löchern aus einer fundamentalen Theorie und im Einklang mit der allgemeinen Gravitationstheorie von Einstein ist eine der aktuellen Herausforderungen der theoretischen Physik.

4.11 Das Prinzip der maximalen Entropie

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik besagt unter anderem, dass $dS \geq 0$. Dies bedeutet, dass ein System im Verlauf der Annäherung an den Gleichgewichtszustand maximale Entropie anstrebt. Man kann sich dann die Frage stellen, welche Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mikrozustände diesem Zustand der maximalen Entropie entspricht. Wie wir in diesem Kapitel sehen werden, folgt die Verteilung einer jeden Gesamtheit einem allgemeinem Maximierungsprinzip, ganz analog zum Prinzip der maximalen Wirkung in der klassischen Mechanik. In der statistischen Thermodynamik wird im Gleichgewichtszustand je nach Gesamtheit jeweils eine bestimmte Grösse extremal, zum Beispiel die Entropie bei der mikrokanonischen Verteilung oder die freie Energie bei der kanonischen Verteilung.

Wir illustrieren das Prinzip zuerst an einem einfachen Beispiel bevor wir es dann im Detail auf die mikrokanonische und die kanonische Gesamtheit anwenden. Wir betrachten also ein System aus zwei Zuständen $i = 0, 1$, welche mit den Wahrscheinlichkeiten $p_0 = x$ und $p_1 = 1 - x$ auftreten. Der Informationsmangel des Systems beträgt dann

$$I(x) = -\frac{1}{\ln 2} (x \ln x + (1 - x) \ln[1 - x]) .$$

Wir sehen dann direkt, dass

$$\begin{aligned} x = 0 &\Rightarrow I = 0, \\ x = 1 &\Rightarrow I = 0, \\ x = 1/2 &\Rightarrow I = 1. \end{aligned}$$

Die gesamte Funktion ist in Abbildung 4.11.1 gezeichnet. Der Informationsmangel, und damit die Entropie beziehungsweise die Unordnung, ist also genau dann maximal, wenn die beiden Zustände gleich wahrscheinlich sind. Diese Situation entspricht gerade der mikrokanonischen Verteilung. Wir fassen diese Tatsache im folgenden Satz zusammen und werden ihn im folgenden Abschnitt im Detail beweisen.

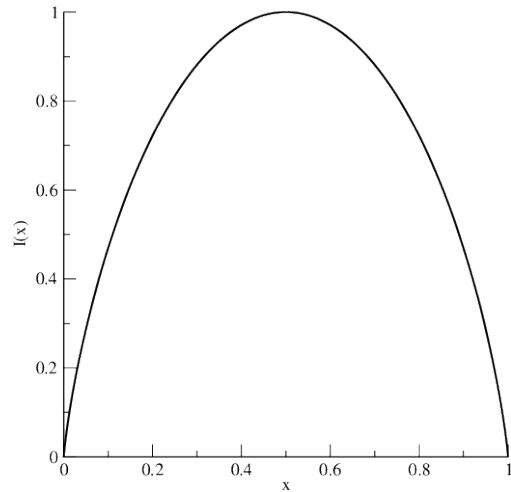


Abbildung 4.11.1: Entropie für ein 2-Zustandssystem.

Satz: Das Informationsdefizit I eines Systems ist maximal, falls seine R Zustände gleichverteilt sind, d.h.

$$I = \text{maximal} \quad \iff \quad p_i = \frac{1}{R}, \quad i = 1, \dots, R.$$

4.11.1 Mikrokanonische Verteilung

Wir betrachten ein System, in welchem die Zustände $i = 1, \dots, R$ mit vorgegebener Energie E gemäss einer beliebigen Verteilung p_i auftreten. Die Entropie ist wie üblich als

$$S = -k_B \sum_{i=1}^R p_i \ln p_i$$

definiert. Wir maximieren nun die Entropie unter der zusätzlichen Bedingung, dass die Wahrscheinlichkeiten normiert sind, d.h. $\sum_i p_i = 1$. Diese Nebenbedingung implementieren wir mithilfe eines Lagrange-Multiplikators λ , so dass es genügt die Grösse

$$\tilde{S} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i - \lambda \left(\sum_i p_i - 1 \right)$$

zu maximieren. Aus

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial p_i} = -k_B \ln p_i - k_B p_i \frac{1}{p_i} - \lambda = 0$$

folgt dann

$$p_i = \exp\left\{-\frac{\lambda}{k_B} - 1\right\} = \text{const.} = R^{-1}(E).$$

Das entspricht also gerade der mikrokanonischen Verteilung. Zudem finden wir, dass

$$\frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial p_i^2} = -k_B \frac{1}{p_i} < 0, \quad \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial p_i \partial p_j} = 0, \quad i \neq j,$$

d.h. das Extremum entspricht tatsächlich einem Maximum. Wir können nun noch den Wert des Lagrange-Multiplikators am Maximum bestimmen. Wir finden

$$\begin{aligned} \lambda &= k_B (\ln R(E) - 1) \\ &= k_B \ln 2 \cdot \underbrace{\ln_2 R(E)}_I - k_B \\ &= \underbrace{S}_S - k_B \\ &= S - k_B \end{aligned}$$

und damit schliesslich

$$p_i = \exp\left\{-\frac{\lambda}{k_B} - 1\right\} = \exp\{-S/k_B\} = \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{R},$$

äquivalent zur aus Abschnitt 4.3, Gleichung (4.3.2) bekannten Tatsache, dass

$$S = k_B \ln \Omega.$$

4.11.2 Kanonische Verteilung

Wir betrachten wiederum ein System, in welchem die Zustände $i = 1, \dots$ gemäss einer beliebigen Verteilung p_i auftreten. Diesmal allerdings ist die Energie der Zustände nicht vorgegeben, sondern es ist nur der Erwartungswert der Energie $\langle E \rangle = E$ festgelegt. Wie vorher maximieren wir nun die Entropie, diesmal jedoch unter den beiden Nebenbedingungen, dass $\sum_i p_i = 1$ und $\langle E \rangle = E$. Letztere Nebenbedingung implementieren wir mithilfe von

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i \equiv E$$

und dem zusätzlichen Lagrange-Multiplikator λ' . Entsprechend maximieren wir jetzt die Grösse

$$\tilde{S} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i - \lambda \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \lambda' \left(\sum_i p_i E_i - E \right)$$

und erhalten aus

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial p_i} = -k_B \ln p_i - k_B p_i \frac{1}{p_i} - \lambda - \lambda' E_i = 0$$

die Verteilung

$$\begin{aligned} p_i &= \exp\left\{-\frac{\lambda}{k_B} - 1 - \frac{\lambda'}{k_B} E_i\right\} \\ &= c \cdot \exp\left\{-\frac{\lambda'}{k_B} E_i\right\} \\ &= c \cdot \exp\{-\beta E_i\}, \end{aligned} \tag{4.11.1}$$

welche gerade die kanonische Verteilung ist, falls wir $\lambda' = 1/T$ setzen. Die Konstante c ist durch λ bzw. die Normierung festgelegt:

$$\begin{aligned} c &= \exp\left\{-\frac{\lambda}{k_B} - 1\right\} \equiv \exp\{+\beta F\} \\ \Rightarrow \lambda &= -\frac{F}{T} - k_B, \end{aligned}$$

wobei wir die vorerst beliebige Konstante F eingeführt haben. Durch Einsetzen in Gleichung (4.11.1) erhalten wir

$$\sum_i p_i = 1 = e^{\beta F} \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{\beta F} Z(\beta)$$

und nach Anwenden des Logarithmus

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta),$$

was wir unschwer als die Definition der freien Energie F wiedererkennen.

4.12 Zusammenfassung

Wir fassen hier die wichtigsten Resultate noch einmal kurz zusammen:

- Für die mikrokanonische Zustandssumme gilt

$$\Omega(E) = e^{S/k_B} \iff S = k_B \ln \Omega(E),$$

wobei die Entropie S proportional zum Informationsmangel, einem Mass der Unordnung ist, also $S \propto I$.

- Für die kanonische Zustandssumme gilt

$$Z(\beta) = e^{-\beta F} \iff F = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta),$$

wobei $\beta = 1/k_B T$.

- Beide Verteilungen folgen aus dem Prinzip der maximalen Entropie.
- Der Zusammenhang zwischen der Unordnung und der Energie eines Systems, beziehungsweise zwischen der Entropie und der freien Energie ist durch

$$S = \frac{1}{T} (\langle E \rangle - F)$$

gegeben. Der Erwartungswert der Energie $\langle E \rangle$ wird auch als *innere Energie* bezeichnet und die freie Energie F ist die für mechanische Arbeit frei verfügbare Energie. Diesen Zusammenhang haben wir nur für N Teilchen auf der Energieleiter gezeigt, aber er ist allgemein gültig.

Damit schliessen wir das Kapitel über Information und Entropie ab und wenden uns jetzt weiteren, verallgemeinerten Gesamtheiten und Zustandssummen zu, welche uns erlauben allgemeinere Systeme als bisher zu beschreiben. Solche allgemeineren Systeme beinhalten zum Beispiel solche, welche im Gleichgewicht mit einem Teilchen- oder Volumenreservoir stehen.

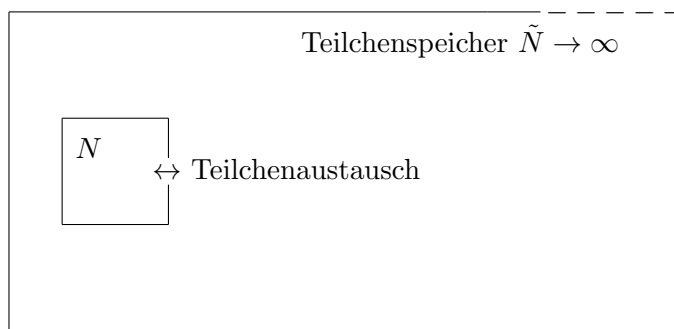
5 Verallgemeinerte Gesamtheiten

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir uns bisher ausschliesslich mit der mikrokanonischen und der kanonischen Gesamtheit auseinandergesetzt. In der mikrokanonischen Gesamtheit sind alle Grössen fest, insbesondere die Energie E . In der kanonischen Gesamtheit ist E nicht fest, sondern wird durch den äusseren Parameter β über das thermodynamische Potential im Boltzmannfaktor $\exp\{-\beta E_i\}$ kontrolliert.

Ganz allgemein können *extensive Grössen* durch *intensive Parameter* über thermodynamische Potentiale kontrolliert werden. Extensive Grössen sind solche, welche mit der Systemgrösse wachsen, also zum Beispiel die Energie E , die Teilchenzahl N oder das Volumen V . Im Gegensatz dazu sind intensive Grössen unabhängig von der Systemgrösse, zum Beispiel die inverse Temperatur β , aber auch der Druck P oder das chemische Potential μ . Diese Kontrollparameter werden wir im Folgenden näher betrachten und sehen, wie sich allgemeine Gesamtheiten konstruieren lassen, mit welchen wir beliebige Systeme beschreiben können.

5.1 Grosskanonische Gesamtheit

Wir betrachten einen leeren Behälter mit einem Loch, welcher sich in einem Reservoir von Teilchen ('Teilchenbad') befindet. Im Verlaufe der Zeit füllt sich der Behälter mit Teilchen, d.h. die Anzahl der Teilchen im Behälter ist nicht konstant, $N \neq \text{const.}$



Im Gleichgewicht ist die durchschnittliche Anzahl der aus dem Behälter austretenden Teilchen gleich der Anzahl der eintretenden Teilchen. Die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle$ im Behälter strebt also einem konstanten Wert zu, aber die tatsächliche Teilchenzahl fluktuiert natürlich um diesen Wert herum. Analog zur kanonischen Gesamtheit, in welcher $\langle E \rangle$

5 Verallgemeinerte Gesamtheiten

durch den intensiven Parameter β und ein entsprechendes thermodynamisches Potential kontrolliert wird, ist die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle$ ebenfalls durch ein thermodynamisches Potential und den intensiven Parameter

chemisches Potential: μ

bestimmt. Der Begriff chemisches Potential für μ ist etwas irreführend, da es ja eigentlich nur ein Kontroll-Parameter ist, welcher in das thermodynamische Potential für die Teilchenzahl einfließt.

5.1.1 Zustandsverteilung

Wir betrachten nun ein System mit den Zuständen $r = 1, 2, \dots$ mit Energie E_r und Teilchenzahl N_r . Die Zustände bilden die sogenannte *grosskanonische Gesamtheit* und die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände ist durch

$$p_r = \frac{1}{Z(\beta, \mu)} \exp \{-\beta(E_r - \mu N_r)\}$$

gegeben. Hier steht $Z(\beta, \mu)$ wie üblich für die entsprechende Zustandssumme und sorgt für die korrekte Normierung. Das chemische Potential μ kann dahingehend interpretiert werden, als dass μ gerade die Energie darstellt, welche aufgewendet werden muss, um ein Teilchen vom Teilchenreservoir in das System zu bringen.

Die Verteilung kann auf verschiedene Arten hergeleitet werden:

- Indem man das zu betrachtende grosskanonische System \mathcal{S}_1 zusammen mit dem Teilchenreservoir \mathcal{S}_2 als ein abgeschlossenes mikrokanonisches Gesamtsystem $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ mit konstanter Energie $E = E_1 + E_2$, $E_1 \ll E_2$ und konstanter Teilchenzahl $N = N_1 + N_2$, $N_1 \ll N_2$ betrachtet, kann die grosskanonische Verteilung aus der mikrokanonischen hergeleitet werden (vgl. Abschnitt 3.4.2).
- Gemäss des Prinzips der maximalen Entropie folgt die Verteilung aus der Maximierung der Entropie mit der zusätzlichen Nebenbedingung, dass die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle$ gegeben ist und durch den zusätzlichen Lagrange-Multiplikator μ festgelegt wird.

5.1.2 Grosskanonische Zustandssumme

Die grosskanonische Zustandssumme ist nun durch

$$Z(\beta, \mu) = \sum_r \exp \{-\beta(E_r - \mu N_r)\}$$

gegeben. Die thermischen Erwartungswerte von Observablen \mathcal{O} , sowie ihre Varianz $(\Delta\mathcal{O})^2$ werden wie üblich berechnet:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O} \rangle &= \sum_r p_r \mathcal{O}_r \\ &= \frac{1}{Z(\beta, \mu)} \sum_r \mathcal{O}_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}, \\ (\Delta\mathcal{O})^2 &= \langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2. \end{aligned}$$

Insbesondere erhalten wir für den Erwartungswert und die Varianz der Energie und der Teilchenzahl:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln Z(\beta, \mu) = \frac{1}{Z(\beta, \mu)} \sum_r N_r \cdot e^{\beta(E_r - \mu N_r)}, \quad (5.1.1) \\ (\Delta N)^2 &= \frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} \ln Z(\beta, \mu), \\ \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z(\beta, \mu), \\ (\Delta E)^2 &= \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \ln Z(\beta, \mu), \end{aligned}$$

wobei wir hier die beiden Grössen β und $(\beta\mu)$ als unabhängig betrachtet haben. Für die Entropie der grosskanonischen Gesamtheit erhalten wir

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_r p_r \ln p_r \\ &= -k_B \frac{1}{Z(\beta, \mu)} \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} (-\beta(E_r - \mu N_r) - \ln Z(\beta, \mu)) \\ &= -k_B (-\beta \langle E \rangle + \beta\mu \langle N \rangle - \ln Z(\beta, \mu)) \\ &= \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle + k_B T \ln Z(\beta, \mu)). \end{aligned}$$

Analog zur freien Energie für die kanonische Gesamtheit definieren wir nun das *grosskanonische Potential* J :

$$Z(\beta, \mu) = e^{-\beta J} \iff J = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, \mu), \quad (5.1.2)$$

5 Verallgemeinerte Gesamtheiten

so dass sich der Ausdruck für die Entropie als

$$S = \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - J) \quad (5.1.3)$$

schreiben lässt, beziehungsweise

$$\text{Grosskanonisches Potential: } J = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - T \cdot S.$$

5.1.3 Grosskanonische Gesamtheit für Teilchen auf der Energieleiter

Wir wollen nun die neu eingeführte Zustandssumme und die entsprechenden Begriffe anhand eines einfachen und bekannten Modells illustrieren. Wir wählen dazu wie schon vorher das System bestehend aus unterscheidbaren Teilchen auf einer Energieleiter mit Energiestufen $E_n = n\epsilon$, $n \in \mathbb{N}$. In der grosskanonischen Situation, in welcher die Teilchenzahl nicht von vornherein festgelegt ist, sind die Teilchen auf der Energieleiter an ein Teilchenreservoir gekoppelt, d.h. die Teilchen können zwischen der Leiter und dem Reservoir beliebig ausgetauscht werden.

Die grosskanonische Zustandssumme beträgt nun

$$\begin{aligned} Z(\beta, \mu) &= \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(\beta) e^{\beta\mu N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z(\beta)^N \left(e^{\beta\mu} \right)^N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \left(z(\beta) \cdot e^{\beta\mu} \right)^N \\ &= \frac{1}{1 - z(\beta)e^{\beta\mu}} = \frac{1 - e^{-\beta\epsilon}}{1 - e^{-\beta\epsilon} - e^{\beta\mu}}. \end{aligned}$$

Hier haben wir im zweiten Schritt über alle möglichen Zustände mit fester Teilchenzahl N summiert, wobei die Zustände mit fester Teilchenzahl natürlich gemäss der kanonischen Gesamtheit $Z_N(\beta)$ verteilt sind. $z(\beta)$ bezeichnet die kanonische Zustandssumme eines einzelnen Teilchens auf der Energieleiter, siehe Abschnitt 3.5.1. Zudem haben wir im zweitletzten Schritt vorausgesetzt, dass

$$e^{\beta\mu} < z(\beta)^{-1} = 1 - e^{-\beta\epsilon},$$

so dass die die Konvergenz der geometrischen Reihe garantiert ist. Dies ist dann der Fall, wenn $\mu < 0$.

Wir können nun den Erwartungswert $\langle N \rangle$ der Anzahl Teilchen auf der Energieleiter berechnen, d.h. die mittlere Teilchenzahl,

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= \frac{\partial \ln Z(\beta, \mu)}{\partial(\beta\mu)} \\ &= \frac{e^{\beta\mu}}{1 - e^{-\beta\epsilon} - e^{\beta\mu}}.\end{aligned}\quad (5.1.4)$$

Falls wir diesen Erwartungswert auf einen bestimmten Wert fixieren, $\langle N \rangle = N$, ergibt dies eine Beziehung zwischen dem chemischen Potential und N ,

$$e^{\beta\mu} = \frac{1 - e^{-\beta\epsilon}}{1 + 1/N},$$

welche μ als Funktion von β, ϵ und N festlegt:

$$\mu = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1 - e^{-\beta\epsilon}}{1 + 1/N} \right).\quad (5.1.5)$$

Schliesslich können wir auch noch den Erwartungswert der Energie berechnen,

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln Z(\beta, \mu)}{\partial\beta} \\ &= \frac{e^{\beta\mu}}{1 - e^{-\beta\epsilon} - e^{\beta\mu}} \cdot \frac{\epsilon \cdot e^{-\beta\epsilon}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \\ &= \langle N \rangle \cdot \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1}.\end{aligned}$$

Dieses Resultat stimmt mit demjenigen aus der kanonischen Gesamtheit überein, falls wir $\langle N \rangle = N$ setzen. Die kanonische und grosskanonische Gesamtheit sind also zueinander äquivalent bis auf die Tatsache, dass in der grosskanonischen Gesamtheit die Teilchenzahl im Gegensatz zur kanonischen nicht festgelegt ist und deshalb $\Delta N \neq 0$ gilt.

Das in Gleichung (5.1.2) definierte grosskanonische Potential J berechnet sich zu

$$\begin{aligned}J &= -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, \mu) \\ &= k_B T \ln \left(\frac{1 - e^{-\beta\epsilon} - e^{\beta\mu}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \right)\end{aligned}$$

und die Entropie ergibt den Ausdruck

$$\begin{aligned}S &= \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - J) \\ &= k_B \frac{e^{\beta\mu}}{1 - e^{-\beta\epsilon} - e^{\beta\mu}} \cdot \left(\frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} - \beta\mu \right) - k_B \ln \left[\frac{1 - e^{-\beta\epsilon} - e^{\beta\mu}}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \right].\end{aligned}$$

5.1.4 Chemisches Potential für Teilchen auf der Energieleiter

Um die Beziehungen zwischen der grosskanonischen, der kanonischen und der mikrokanonischen Gesamtheit besser zu verstehen, ist es nützlich, den Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential und der Teilchenzahl näher zu betrachten. Im vorangegangenen Abschnitt 5.1.3 haben wir diese Beziehung für die grosskanonische Gesamtheit am Beispiel von Teilchen auf der Energieleiter schon gefunden, siehe Gleichungen (5.1.4) und (5.1.5). In diesem Abschnitt wollen wir diese Beziehungen nun für die kanonische und die mikrokanonische Gesamtheit desselben Systems herleiten.

Kanonische Gesamtheit

Die Herleitung der Beziehung $\mu = \mu(N)$ für die kanonische Gesamtheit ist auf verschiedene Arten möglich. Aus dem 1. Gesetz der Thermodynamik

$$dE = T dS + \mu dN$$

folgt zum Beispiel

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_S \quad \text{oder} \quad \mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_E .$$

Um zum Beispiel die zweite Gleichung zu benutzen, berechnen wir zuerst die Entropie für N Teilchen auf der Leiter in der kanonischen Gesamtheit,

$$S = k_B N \left\{ \frac{\beta \epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} - \ln \left[1 - e^{-\beta \epsilon} \right] \right\} .$$

Zusammen mit dem Erwartungswert der Energie

$$\langle E \rangle = N \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} \quad \Rightarrow \quad e^{\beta \epsilon} = 1 + \frac{N \epsilon}{\langle E \rangle}$$

erhalten wir

$$S = k_B \left(N + \frac{\langle E \rangle}{\epsilon} \right) \ln \left[1 + \frac{N \epsilon}{\langle E \rangle} \right] - k_B N \ln \frac{N \epsilon}{\langle E \rangle}$$

und damit

$$\mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_E = k_B T \ln \left[1 - e^{-\beta \epsilon} \right] . \quad (5.1.6)$$

Dieser Ausdruck aus der kanonischen Gesamtheit stimmt mit demjenigen aus der grosskanonischen, Gleichung (5.1.5), im Limes $N \rightarrow \infty$ überein. Wir kommen damit zur gleichen Schlussfolgerung wie schon früher, nämlich dass die kanonische und die grosskanonische Gesamtheit im thermodynamischen Limes (hier $N \rightarrow \infty$) die gleiche Physik liefern.

Mikrokanonische Gesamtheit

Eine analoge Rechnung können wir jetzt auch für die mikrokanonische Gesamtheit durchführen. Von unseren Betrachtungen in Abschnitt 4.5 haben wir für die Entropie von N Teilchen auf der Energieleiter

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln 2 \cdot I \\ &= k_B \ln \Omega(E) \\ &= k_B \ln Z(M, N) \\ &= k_B \ln \left[\frac{(N + M - 1)!}{M!(N - 1)!} \right], \end{aligned}$$

wobei wir wie üblich $E = M\epsilon$ gesetzt haben. Nach Ableitung der Entropie nach N bei festgehaltener Energie und der Benutzung der Stirling'schen Approximation für $N, M \rightarrow \infty$, $M/N = \text{const.}$ erhalten wir

$$\mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_M = -k_B T \ln \left[1 + \frac{M}{N} \right]$$

und mit

$$1 + \frac{M}{N} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}}$$

schliesslich

$$e^{\beta\mu} = 1 - e^{-\beta\epsilon}.$$

Dieser Ausdruck stimmt mit demjenigen aus der kanonischen Gesamtheit, Gleichung (5.1.6), sowie mit demjenigen aus der grosskanonischen, Gleichung (5.1.5), überein, dies aber natürlich wie üblich nur im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$.

5.1.5 Grosskanonische Zustandssumme des idealen Gases

Wir betrachten nun noch die grosskanonische Gesamtheit für ein ideales Gas. Wir gehen dabei von der kanonischen Zustandssumme $Z(\beta, N) \equiv Z_N(\beta)$ für N Teilchen aus, wobei wir die Abhängigkeit vom Volumen V unterdrücken. Wir berechnen die grosskanonische Zustandssumme, indem wir über die Teilchenzahl summieren und die kanonischen Zustandssummen mit dem Potentialterm $\exp\{\beta\mu \cdot N\}$ gewichten,

$$\begin{aligned} Z(\beta, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_N(\beta) e^{\beta\mu N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z(\beta)^N}{N!} e^{\beta\mu N}. \end{aligned}$$

Im zweiten Schritt haben wir benutzt, dass die kanonische Zustandssumme in diejenige eines einzelnen Teilchens faktorisiert, und haben die Ununterscheidbarkeit der Teilchen

5 Verallgemeinerte Gesamtheiten

mit dem Faktor $N!$ berücksichtigt. Wir erkennen in diesem Ausdruck gerade die Taylorreihe der Exponentialfunktion und können deshalb

$$\begin{aligned} Z(\beta, \mu) &= \exp\left(z(\beta)e^{\beta\mu}\right) \\ &= \exp\left(\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} e^{\beta\mu}\right) \end{aligned} \quad (5.1.7)$$

schreiben. Dies ist die grosskanonische Zustandssumme des idealen Gases.

Als nächstes berechnen wir nun den Erwartungswert der Teilchenzahl. Gemäss Gleichung (5.1.1) können wir dies tun, indem wir den Logarithmus der Zustandssumme nach $(\beta\mu)$ ableiten,

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{\partial \ln Z(\beta, \mu)}{\partial(\beta\mu)} \\ &= \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} e^{\beta\mu}. \end{aligned} \quad (5.1.8)$$

Aufgelöst nach dem chemischen Potential μ ergibt dies schliesslich noch

$$\mu = k_B T \ln \left[\frac{\langle N \rangle h^3}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \right].$$

Analog berechnen wir auch den Erwartungswert der Energie und erhalten

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z(\beta, \mu)}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T. \quad (5.1.9)$$

Dies stimmt mit dem Ausdruck für den Erwartungswert der Energie im kanonischen Ensemble überein, falls wir $\langle N \rangle$ in der grosskanonischen Gesamtheit mit N in der kanonischen identifizieren.

Grosskanonisches Potential und Entropie

Wir berechnen schliesslich noch das in Gleichung (5.1.2) definierte grosskanonische Potential aus der Zustandssumme in Gleichung (5.1.7) und erhalten

$$\begin{aligned} J &= -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, \mu) \\ &= -k_B T \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} e^{\beta\mu} \end{aligned}$$

für das ideale Gas. Damit lässt sich die Entropie gemäss Gleichung (5.1.3) schreiben. Wir erhalten so

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - J) \\ &= \frac{5}{2} \langle N \rangle k_B + \langle N \rangle k_B \ln \left[\frac{V}{\langle N \rangle h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \right] \end{aligned}$$

für die Entropie in der grosskanonischen Gesamtheit des idealen Gases. Der Erwartungswert der Teilchenzahl wird direkt über das chemische Potential μ gesteuert und die Entropie kann mithilfe des Ausdrucks in Gleichung (5.1.8) als Funktion $S = S(\beta, \mu, V)$ geschrieben werden.

Chemisches Potential des idealen Gases

Wir wollen nun noch kurz die Bedeutung des chemischen Potentials etwas eingehender erläutern. In einer grosskanonischen Gesamtheit kann eine Energieänderung des Systems entweder durch eine Entropieänderung dS bei konstanter Temperatur T (Wärmeaustausch) oder durch eine Teilchenzahländerung dN bei konstantem chemischem Potential μ (Teilchenaustausch) erzeugt werden,

$$dE = T \cdot dS + \mu \cdot dN.$$

Daraus lässt sich eine Beziehung zwischen dem chemischen Potential und den Grössen N, V und T auf zwei verschiedene Arten gewinnen, nämlich durch

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_S \quad \text{oder} \quad \mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_E. \quad (5.1.10)$$

Wollen wir die zweite Gleichung benutzen, so müssen wir im Ausdruck für die Entropie die Energie festhalten und dann nach der Teilchenzahl ableiten. Da die Energie jedoch auch von der Anzahl Teilchen im System abhängt, ist dies nicht direkt möglich. Wir können jedoch von Gleichung (5.1.9) Gebrauch machen und im Ausdruck für die Entropie

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{3 \langle N \rangle}{2 \langle E \rangle}$$

ersetzen, wobei wir im Folgenden der Einfachheit halber die Zeichen $\langle \cdot \rangle$ für die Erwartungswerte weglassen. Wir erhalten so

$$S = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{V}{N h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right]$$

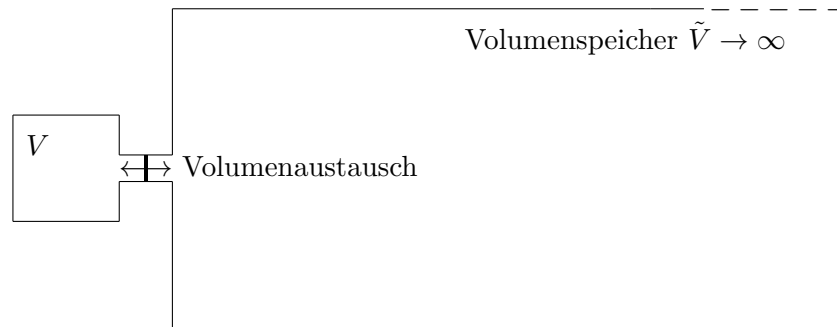
und können nun die Ableitung nach N bei festgehaltener Energie ausführen,

$$\begin{aligned} \mu &= -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_E \\ &= -\frac{5}{2} k_B T - k_B T \ln \left[\frac{V}{N h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + N k_B T \left(\frac{1}{N} + \frac{3}{2} \frac{1}{N} \right) \\ &= -k_B T \ln \left[\frac{V}{N h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned}$$

Wir sehen daraus, dass es sich beim chemischen Potential um eine intensive Grösse handelt, welche nicht von der Grösse des Systems abhängt, sondern nur von der ebenfalls intensiven Grösse β , beziehungsweise T , sowie von der intensiven Teilchenzahldichte $n = N/V$.

5.2 Die kanonisch-harmonische Gesamtheit

In den bisher betrachteten Gesamtheiten haben wir die extensiven Grössen E und N durch die intensiven Kontrollparameter β und μ ersetzt. Als eine weitere extensive Grösse neben E und N haben wir in der Regel jedoch immer noch das Volumen V . Als eine weitere Verallgemeinerung wollen wir uns deshalb nun anschauen, was passiert, wenn wir zusätzlich zum Energieaustausch zwischen dem System und einem Wärmespeicher auch einen Volumenaustausch mit einem 'Volumenspeicher' erlauben. Dies kann zum Beispiel durch eine verschiebbare Wand geschehen wie in der folgenden Abbildung illustriert.



Die entsprechende Gesamtheit nennt man die *kanonisch-harmonische Gesamtheit* und der Austausch des Volumens wird durch den intensiven Parameter p (Druck) kontrolliert. Die kanonisch-harmonische Zustandsverteilung kann entweder aus der mikrokanonischen Zustandsverteilung des Gesamtsystems hergeleitet werden, oder mithilfe des Prinzips der maximalen Entropie unter der zusätzlichen Nebenbedingung, dass das Volumen V einen festen Wert annimmt. Diese Nebenbedingung kann mit dem Lagrange-Multiplikator p umgesetzt werden.

Wir bestimmen nun wie üblich zuerst die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände n , wobei die Abhängigkeit vom Volumen V_n über den Boltzmannfaktor und den intensiven Kontrollparameter p eingeführt wird,

$$p_n = \frac{1}{Z(\beta, p)} \exp\{-\beta(E_n + pV_n)\}.$$

Die Normierung ist wie immer durch die Zustandssumme selbst gegeben, in diesem Fall durch die kanonisch-harmonische Zustandssumme

$$Z(\beta, p) = \sum_n \exp\{-\beta(E_n + pV_n)\}.$$

Wir verzichten darauf, für diese Zustandssumme einen neuen Buchstaben einzuführen, sondern lassen es einfach bei $Z(\beta, p)$ bewenden. Die jeweilige Zustandssumme ist ja

aus dem Kontext und den jeweils gegebenen Parametern (β, μ, p, \dots) bestimmt. Zudem unterdrücken wir der Einfachheit halber die Abhängigkeit von der Teilchenzahl N .

Im Boltzmannfaktor haben wir, wie beim chemischen Potential auch, im Exponenten einen Faktor β vorgezogen. Das bedeutet dann allerdings, dass β und (βp) als unabhängige Größen betrachtet werden müssen. Entsprechend können wir nun den Erwartungswert des Volumens und dessen Varianz berechnen:

$$\begin{aligned}\langle V \rangle &= -\frac{\partial \ln Z(\beta, p)}{\partial(\beta p)} \\ &= \frac{1}{Z(\beta, p)} \sum_n V_n \cdot \exp\{-\beta(E_n + pV_n)\}, \\ (\Delta V)^2 &= \frac{\partial^2}{\partial(\beta p)^2} \ln Z(\beta, p) \\ &= \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2.\end{aligned}$$

Für die Entropie erhalten wir analog zu vorhergegangenen Herleitungen

$$\begin{aligned}S &= -k_B \sum_n p_n \cdot \ln p_n \\ &= -\frac{k_B}{Z(\beta, p)} \sum_n \exp\{-\beta(E_n + pV_n)\} \\ &\quad \times \{-\beta(E_n + pV_n) - \ln Z(\beta, p)\} \\ &= \frac{1}{T} (\langle E \rangle + p \cdot \langle V \rangle + k_B T \ln Z(\beta, p)).\end{aligned}$$

Analog zur freien Energie F für die kanonische Gesamtheit, oder das grosskanonische Potential J für die grosskanonische Gesamtheit, definieren wir nun die *freie Enthalpie* G

$$Z(\beta, p) = e^{-\beta G} \quad \Longleftrightarrow \quad G = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, p),$$

so dass sich der Ausdruck für die Entropie als

$$S = \frac{1}{T} (\langle E \rangle + p \langle V \rangle - G)$$

schreiben lässt, beziehungsweise

$$\text{Kanonisch-harmonisches Potential: } G = \langle E \rangle + p \langle V \rangle - T \cdot S.$$

5.2.1 Kanonisch-harmonische Gesamtheit des idealen Gases

Nach diesen vorbereitenden allgemeinen Definitionen können wir nun die kanonisch-harmonische Zustandssumme eines idealen Gases mit N Teilchen der Masse m berechnen. Die Teilchenzahl N ist dabei fest vorgegeben, während die Energie E sowie das Volumen V freie Größen sind und durch die (inverse) Temperatur β respektive den Druck p bestimmt werden.

In der Summe über alle Zustände gewichten wir einfach alle Zustände mit dem zusätzlichen Faktor $\exp\{-\beta pV\}$ und teilen die Summe auf in eine Summe über Zustände n' mit festem Volumen $V_{n'} = V$ und einem Integral über alle möglichen Volumina V ,

$$\begin{aligned} Z(\beta, p) &= \sum_n \exp\{-\beta(E_n + pV_n)\} \\ &= \int_0^\infty dV \left(\sum_{n' \text{ mit } V_{n'}=V} \exp\{-\beta E_{n'}\} \right) \exp\{-\beta pV\}. \end{aligned}$$

Jetzt können wir benutzen, dass die Summe über die Zustände n' mit festem Volumen V nichts weiter als eine kanonische Zustandssumme für N Teilchen darstellt, welche für ein ideales Gas in N 1-Teilchen-Zustandssummen faktorisiert,

$$\begin{aligned} Z(\beta, p) &= \beta p \int_0^\infty dV Z(\beta, N, V) \exp\{-\beta pV\} \\ &= \beta p \int_0^\infty dV \frac{z(\beta, V)^N}{N!} \exp\{-\beta pV\} \\ &= \beta p \int_0^\infty dV \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^N \cdot \frac{1}{N!} \cdot \exp\{-\beta pV\}. \end{aligned}$$

Der Einfachheit halber haben wir hier einen zusätzlichen, irrelevanten Faktor βp eingeführt. Mithilfe der Variablensubstitution $V \rightarrow \tilde{V} = \beta pV$ können wir das Integral berechnen,

$$= \underbrace{\int_0^\infty d\tilde{V} \tilde{V}^N e^{-\tilde{V}}}_{\Gamma(N+1)} \cdot \left[\frac{1}{\beta p h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^N \cdot \frac{1}{N!}$$

und erhalten mit $\Gamma(N+1) = N!$ schliesslich

$$Z(\beta, p) = \left[\frac{1}{\beta p h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^N$$

für die kanonisch-harmonische Zustandssumme des idealen Gases.

Damit können wir jetzt relativ einfach den Erwartungswert des Volumens und der Energie berechnen. Wir erhalten

$$\langle V \rangle = -\frac{\partial \ln Z(\beta, p)}{\partial(\beta p)} = \frac{N}{\beta p}, \quad (5.2.1)$$

worin wir das ideale Gas-Gesetz

$$p \cdot \langle V \rangle = N k_B T \quad (5.2.2)$$

erkennen. Für die mittlere Energie ergibt sich

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z(\beta, p)}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (5.2.3)$$

was mit dem Ausdruck aus der kanonischen Gesamtheit übereinstimmt.

Schliesslich berechnen wir noch die freie Enthalpie

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, p) = \frac{N}{\beta} \ln \left[\beta p h^3 \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \right]$$

und erhalten damit für die Entropie des idealen Gases in der kanonisch-harmonischen Gesamtheit

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_n p_n \ln p_n \\ &= \frac{1}{T} (\langle E \rangle + p \langle V \rangle + k_B T \ln Z(\beta, p)) \\ &= \frac{5}{2} k_B \cdot N + N \cdot k_B \ln \left[\frac{1}{\beta p h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right], \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt die expliziten Abhängigkeiten in Gleichungen (5.2.1) und (5.2.3) eingesetzt haben.

5.2.2 Druck des idealen Gases

Wir wollen das in Abschnitt 5.2.1 hergeleitete ideale Gas-Gesetz in Gleichung (5.2.2) noch kurz von einer anderen Seite beleuchten, und zwar von der kanonischen Gesamtheit her. Aus dem 1. Gesetz der Thermodynamik

$$dE = T \cdot dS - p \cdot dV$$

können wir die beiden Gleichungen

$$p = -\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S \quad \text{oder} \quad p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E.$$

5 Verallgemeinerte Gesamtheiten

ableiten, ganz analog zu den Gleichungen (5.1.10). Um nun zum Beispiel die zweite Gleichung zu benutzen, müssen wir bei der Ableitung nach dem Volumen V die Energie E , bzw. den Erwartungswert $\langle E \rangle$ festhalten. Aus der kanonischen Zustandssumme des idealen Gases

$$Z(\beta) = \left[\frac{V}{\lambda^3} \right]^N \frac{1}{N!}$$

erhalten wir

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \cdot N = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{3}{2} \frac{N}{\langle E \rangle}$$

sowie

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta) \\ &= -k_B T \left(N \cdot \ln \left[\frac{V}{\lambda^3} \right] - \ln N! \right) \\ &= -k_B T \cdot N (\ln V - \ln \lambda^3) + k_B T \cdot \ln N!. \end{aligned}$$

Aus

$$F = \langle E \rangle - T \cdot S$$

ergibt sich

$$S = \frac{1}{T} (\langle E \rangle - F)$$

und damit

$$\begin{aligned} p &= T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{\langle E \rangle} = \underbrace{\left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial V} \right|_{\langle E \rangle}}_{=0} - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{\langle E \rangle} \\ &= -\frac{\partial}{\partial V} (-k_B T \cdot N \ln V + \{\text{von } \lambda \text{ abhängige Terme}\}) \\ &= k_B T \cdot N \cdot \frac{\partial \ln V}{\partial V} \\ &= k_B T \cdot N \cdot \frac{1}{V}, \end{aligned}$$

woraus schliesslich das ideale Gas-Gesetz

$$p \cdot V = k_B T \cdot N$$

folgt. Wir beenden diesen Exkurs mit den folgenden Bemerkungen:

- Die von λ abhängigen Terme könnten im Prinzip über β von V abhängen, ähnlich wie bei den Betrachtungen in Abschnitt 5.1.2 bei der Berechnung des chemischen Potentials im grosskanonischen Ensemble $\beta = 3/2 \cdot N / \langle E \rangle$ von N . Dies ist hier jedoch nicht der Fall, so dass die Ableitung nach V nur Beiträge vom Term $\propto \ln V$ erhält.

5.2 Die kanonisch-harmonische Gesamtheit

- Der obige Ausdruck ist zu demjenigen äquivalent, den wir aus der kanonisch-harmonischen Zustandssumme hergeleitet haben, Gleichung (5.2.2), falls wir $\langle V \rangle$ in der kanonischen-harmonischen Gesamtheit mit dem festen Volumen V in der kanonischen Gesamtheit identifizieren. Tatsächlich wird diese Identifizierung im thermodynamischen Limes $N, V \rightarrow \infty$ mit $V/N = \text{const.}$ exakt, wo in der kanonischen-harmonischen Gesamtheit $(\Delta V)^2 \rightarrow 0$. Es zeigt sich hier einmal mehr, dass die verschiedenen Gesamtheiten ein System zwar unter unterschiedlichen Bedingungen beschreiben, aber im thermodynamischen Limes dieselbe Physik liefern.

5.3 Verallgemeinerte grosskanonische Gesamtheit

In den vorangegangenen Abschnitten haben wir jeweils einen oder zwei der extensiven Grössen E, N, V durch intensive thermodynamische Parameter β, μ, p und entsprechende Potentiale kontrolliert und konnten dadurch die kanonische, die grosskanonische sowie die kanonisch-harmonische Gesamtheit beschreiben. Ganz allgemein ist es möglich Gesamtheiten je nach Bedarf zu definieren und extensive Grössen im Austausch mit einem entsprechenden Speicher (Wärmebad, Teilchenspeicher,...) fluktuieren zu lassen. Dabei ist der Gleichgewichtszustand dadurch festgelegt, dass das entsprechende thermodynamische Potential (freie Energie F , grosskanonisches Potential J , freie Enthalpie G , ...) minimiert wird. Zudem ist im Gleichgewichtszustand realisiert, dass die entsprechenden intensiven Parameter im System dieselben Werte wie im Speicher annehmen.

In diesem Abschnitt wollen wir nun noch die verallgemeinerte grosskanonische Gesamtheit betrachten, in welcher alle drei extensiven Grössen E, V und N fluktuieren können. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zustände r mit Energie E_r , Teilchenzahl N_r und Volumen V_r in einer solchen Gesamtheit ist dann durch

$$p_r = \frac{1}{Z(\beta, \mu, p)} \exp\{-\beta(E_r - \mu N_r + pV_r)\}$$

und die Normierung durch die Zustandssumme

$$Z(\beta, \mu, p) = \sum_r \exp\{-\beta(E_r - \mu N_r + pV_r)\}$$

gegeben. Das thermodynamische Potential K der verallgemeinerten grosskanonischen Gesamtheit definieren wir wie üblich durch

$$Z(\beta, \mu, p) = e^{-\beta K} \iff K = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, \mu, p).$$

Die Entropie lässt sich dann schreiben als

$$S = \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle + p \langle V \rangle - K)$$

und wir erhalten für das

$$\text{verallg. grosskanonische Potential: } K = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle + p \langle V \rangle - T \cdot S.$$

Da das thermodynamische Potential im Gleichgewicht minimal ist, d.h. $dK = 0$, ergibt sich daraus das 1. Gesetz der Thermodynamik in seiner allgemeinen Form

$$dE = T \cdot dS + \mu \cdot dN - p \cdot dV.$$

6 Beziehungen zur klassischen Thermodynamik

6.1 Zustandsgrößen und Zustandsänderungen

6.2 Wärme, Arbeit und Entropie

6.3 Die thermodynamischen Hauptsätze vom statistischen Standpunkt

6.4 Thermodynamische Potentiale

6.4.1 Thermodynamische Kräfte

6.4.2 Maxwellrelationen

6.4.3 Chemisches Potential

7 Ideale Quantengase

7.1 Verdünnte Quantengase

7.2 Ideales Bosegas

7.2.1 Bose-Verteilung

7.2.2 Bose-Einstein Kondensation

7.3 Phononengas

7.4 Photonengas

7.4.1 Strahlungsdruck

7.4.2 Schwarzkörperstrahlung

7.4.3 Kosmische Mikrowellen-Hintergrundstrahlung

7.5 Ideales Fermigas

7.5.1 Fermi-Verteilung

7.5.2 Fermi-Druck

7.5.3 Spezifische Wärme von Metallen und Elektronengasen

7.5.4 Weiße Zwergsterne

8 Wechselwirkende Systeme

8.1 Virial-Entwicklung

8.2 Reale Gase und van der Waals-Gleichung

8.3 Ising Modell

8.3.1 Spontane Magnetisierung

9 Phasenübergänge und kritische Phänomene

9.1 Molekularfeldnäherung

9.1.1 Kritische Exponenten

9.2 Ginzburg-Landau-Theorie

9.3 *Renormierungsgruppentheorie

9.4 Spontane Phänomene

9.4.1 Klassifizierung

9.4.2 Para- und Ferromagnetismus

9.5 *Flüssiges Helium

10 Stochastische Prozesse

10.1 Monte-Carlo-Simulation und Markov-Ketten

10.2 Molekulardynamik

10.3 Langevin-Gleichung

10.4 Diffusion und Dissipation

10.5 Random walk und Pfadintegrale