

# Statistische Thermodynamik

## Advanced

▣ Ach Leute laßt's - das ist ein zu weites Feld.

- So ungefähr schließt **Fontanes "Effi Briest"**, und das Zitat paßt auch ganz gut auf das Unterfangen, die statistische Thermodynamik in *einem* Hyperskript Modul abhandeln zu wollen.

▣ Es geht wirklich nicht. Oder doch?

- Nun ja, a bißerl was geht immer, und da wir im Hauptteil ([Matwiss II](#) inkl.) schon viele Grundpostulate der der statistischen Thermodynamik kennengelernt haben, werden hier dann doch noch einige Zentralbegriffe ganz kursorisch beschreiben.
- Dabei kann man natürlich allenfalls das "G'schmäckle" rüberbringen. Wer ernsthaft in die statistische Thermodynamik einsteigen will, muß etwas mehr tun als nur diesen Modul zu lesen.

## Grundpostulat

▣ Das Ziel der statistischen Thermodynamik ist einfach:

- *Zurückführung der klassischen Thermodynamik auf die Bewegung und Wechselwirkung vieler Teilchen.* Dabei sollen nur die bekannten Grundgesetze der Physik verwendet werden, im wesentlichen also die klassische Mechanik, oder auch die Quantenmechanik.
- Der Anspruch ist damit, dass Zentralbegriffe der phänomenologischen Thermodynamik, wie z.B. "*Temperatur*", "*Wärme*" oder "*Entropie*", sich als aus der Mechanik ableitbare Größen darstellen.

▣ Eine erste Konsequenz ist damit ebenfalls völlig klar:

- Ein mit unbewaffneten Auge sichtbares *thermodynamisches System* umfasst so ca.  $10^{20}$  Teilchen. Es ist dann sowohl unmöglich als auch witzlos, sich mit einzelnen Teilchen zu beschäftigen.
- Wir fragen deshalb immer nach *statistischen* Größen - Mittelwerte, Anordnungsmöglichkeiten, Wahrscheinlichkeiten, Fluktuationen, etc. - nicht umsonst heißt des Gebiet *statistische* Thermodynamik oder etwas allgemeiner **statistische Mechanik**.

▣ Es gibt in den den beiden Matwiss Hyperskripten mehrere Ergänzungsmodule, die sich mit speziellen Bereichen dieser allgemeinen Fragestellung beschäftigen; wir haben:

- [Temperatur und Druck](#). Es wird für ein einfaches Gas gezeigt, wie die Begriffe Temperatur  $T$  und Druck  $p$  aus den Teilchenbewegungen und ihrer Wechselwirkung untereinander und mit der Wand eines Gefäßes hervorgehen. Am Rande fällt noch die allgemeine Gasgleichung  $pV = NRT$  ab.
- [Zweiter Hauptsatz und "Philosophie"](#). Warum der **2.** Hauptsatz so bemerkenswert ist.
- [Kombinatorik](#). Einige mögliche Fragen und Antworten zu einfachen Fragen der Kombinatorik.
- [Entropie und Information](#). Was Information mit Thermodynamik zu tun hat.
- [Zeitmittel = Scharmittel](#). Wie man über zwei grundverschiedene Mittelungsverfahren zum selben Mittelwert kommen kann.
- [Gaußverteilung](#), [Wahrscheinlichste Abstände](#), [Tabelle](#), [Kurzfassung](#): Mehrere Module zum Würfeln und "Random Walk".
- ["Averages"](#) Wie man die *vektorielle* Größe "Geschwindigkeit" mittelt und daraus dann auch für die *skalare* Größe "kinetische Energie" einiges schlußfolgern kann.
- [Ohmsches Gesetz](#). Herleitung durch statistische Betrachtung der Elektronenbewegung in klassischer Sichtweise.

## Die Fragestellung

- Wir betrachten ein **System** von vielen Teilchen. In dem betrachteten System können sich alle möglichen Teilchen befinden (Atome, Moleküle, Photonen, ...), die mit irgendwelchen Eigenschaften behaftet sind (kin. Energie, pot. Energie, Rotationsenergie, Ladung, Spin, ...). Es muß kein Gas sein, und wir können das Ganze quantenmechanisch oder klassisch betrachten.
- Damit wir ein reales physikalisches System beschreiben, müssen wir noch einige Randbedingungen einführen, z..B. dass Volumen  $V$ , Gesamtteilchenzahl  $N = \sum n_i$  und Teilchenart  $i$  gegeben und konstant sein sollen.
  - Wir definieren jetzt statistische Größen, die eine sinnvolle Aussage über das System machen, z.B. die mittlere Geschwindigkeit aller Teilchen oder nur der Teilchen der Sorte  $i$ , oder die Wahrscheinlichkeit dafür, in einem beliebig herausgegriffenen Untervolumen  $V_1$  gerade  $M_1$  Teilchen zu finden.
- Damit taucht ein erstes Problem auf:
  - Mögliche Systeme und mögliche statistische Größen gibt es ohne Zahl. Im [Kombinatorikmodul](#) wird an einem einfachen Beispiel gezeigt, dass trotz einfacher Ausgangssituation ganz schnell eine Unzahl sinnvoller statistischer Fragen zusammenkommen können, und wie schwierig es sein kann, auch nur die einfachsten davon zu beantworten.
  - Leider müssen wir, um in der statistischen Thermodynamik zu sinnvollen Größen zu kommen, einigermaßen komplexe Fragen stellen.
  - Was für Fragen das sind, und welche Antworten man erhält, läßt sich in Anlehnung an den "Gerthsen" mit einem simplen Beispiel sehr gut demonstrieren. Dieses Beispiel hat zunächst überhaupt nichts mit Thermodynamik zu tun, liegt uns aber viel näher als abstrakte Teilchenwelten.
- Wir machen das hier sehr kurz, und ohne irgendwelche Herleitungen der auftretenden Formeln. Mehr dazu eben im "Gerthsen".
  - Es geht also zunächst nur darum, wie man ein eingängiges und sinnvolles System definieren kann, und was man damit für sinnvolle Statistik treiben kann. Danach übertragen wir das Ganze auf Thermodynamik.

**Das Buchstabenspiel**

- Gegeben ist ein Sack mit sehr vielen gut gemischten einzelnen Buchstaben (z.B. eine Riesentüte Buchstabensuppe) und Leerzeichen (zusätzliche Bandnudelstücke).
  - Um diesen Inhalt quantitativ zu definieren führen wir folgende Größen ein:
    - $i$  = Nummer des Buchstabens oder, allgemeiner, des Symbols ( $i = 1 \Rightarrow A$ ;  $i = 2 \Rightarrow B$  etc). Mit dem Leerzeichen ("\_") sind das z.B. 27 Symbole.
    - $M_i$  = Anzahl des Symbols Nr.  $i$  im Sack. Wir unterstellen mal, dass die Häufigkeit der Symbole in etwa dem Vorkommen in einer passenden Sprache, z.B. Deutsch, entspricht (Leerzeichen sind am häufigsten, gefolgt von E usw.; Y, Z, etc. sind recht selten).
    - $M$  = Anzahl aller Symbole =  $\sum M_i$ ; summiert wird natürlich über alle  $i$ .
    - $p_i$  = Wahrscheinlichkeit, beim wahllosen Hineinfassen ein  $i$ -Symbol zu "ziehen"; damit gilt  $p_i = M_i / M$ .
- Die folgende Tabelle zeigt jetzt die möglichen "sinnvollen" Fragen und die entsprechenden Antworten

Frage	Antwort	Kommentar
Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $P_{seq}$ , nacheinander genau die Buchstaben zu ziehen, mit denen man eine bestimmte <b>Sequenz</b> bilden kann, z.B. <b>TO_BE_OR_NOT_TO_BE</b>	$P_{seq} = p_T \cdot p_O \cdot \dots \cdot p_E = \prod_{i=1}^{i=27} (p_i)^{n_i}$	$n_i$ = Anzahl des $i$ -ten Symbols in der Sequenz; kann auch = 0 sein. <b>Wichtig:</b> Für jede <i>andere</i> Sequenz aus diesen Symbolen hat $P_{seq}$ denselben Wert.
Wieviel (verschiedene = unterscheidbare) Sequenzen $Q_{kom}$ kann man mit der zugehörigen <b>Komposition</b> (= Bruttoformel) <b>B<sub>2</sub>E<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>RT<sub>3..5</sub></b> , die allgemein <b>N</b> Symbole enthält,	$Q_{kom}(n_i) = \frac{(\text{Gesamtzahl Symbole})!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots} = \frac{\sum n_i!}{\prod n_i!}$ $Q_{kom}(\text{B}_2\text{E}_2\text{NO}_4\text{RT}_{3..5}) = \frac{18!}{2! \cdot 2! \cdot 4! \cdot 3! \cdot 5!} = 0,93 \cdot 10^{11}$	Die $n_i$ sind sozusagen die Stöchiometrikoeffizienten der Bruttogleichung. Damit gilt auch $N = \sum n_i$ . Summen und Produkte sind natürlich immer von $i = 1$ bis $i = 27$ zu nehmen.

realisieren		
Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $P_{\text{kom}}$ für eine bestimmte <i>Komposition</i> ?	$P_{\text{kom}} = P_{\text{seq}} \cdot Q_{\text{kom}} = \frac{M!}{\prod_{i=1}^{i=27} n_i!} \cdot \prod_{i=1}^{i=27} (p_i)^{n_i}$	Es ist z.B. zwar viel wahrscheinlicher die <i>Sequenz</i> EEEEEEEEEEE...E zu ziehen als unseren Satz, da E der häufigste Buchstabe ist, aber da man mit E <sub>18</sub> nur <i>eine</i> Komposition bilden kann, ist die B <sub>2</sub> E <sub>2</sub> N.... Komposition letztlich wahrscheinlicher
Was ist die <i>wahrscheinlichste Komposition</i> mit $N$ Symbolen, die man zufällig ziehen wird? In anderen Worten: Was ist die <i>Häufigkeitsverteilung</i> $n_{i,0}$ dieser Kompositionen?	$n_{i,0} = N \cdot p_i = \frac{N \cdot M_i}{M}$	Einfaches Ergebnis nach involvierter Mathematik. Die Häufigkeit des Auftretens eines Symbols in der wahrscheinlichsten Komposition entspricht (wie man erwartet hätte), seiner Häufigkeit oder "Dichte" $M_i/M$ im Sack .
Wie groß ist die <i>logarithmische</i> Wahrscheinlichkeit $S = \ln P_{i,0}$ für diese wahrscheinlichste Komposition?	$S \approx 0$	Damit $P_{i,0} \approx 1$ , d.h. wir zögen <i>immer</i> die wahrscheinlichste Komposition. Das ist aber nur ein $\approx$ Ergebnis, da zur Berechnung die <i>Stirling Formel</i> verwendet wurde. Jedenfalls ist die wahrscheinlichste Komposition bei nicht zu kleinen $N$ aber extrem viel wahrscheinlicher als alle anderen.

So weit so gut. Jetzt machen wir unser Buchstabensuppensystem aber etwas komplizierter (oder realistischer).

- Wir nehmen als *neuen Parameter* die Breite  $b_i$  der Buchstaben hinzu. Der Buchstabe "I" ist z.B. weniger breit als der Buchstabe "W".
- Allgemein lassen wir für ein Symbol beliebige Breiten zu, auch für das Leerzeichen "\_". Das ist dann etwas abstrakter als in einer realen Buchstabensuppe, in der die Buchstaben zwar verschiedene, aber ähnliche Breiten haben.

Jetzt können wir neue Fragen stellen, insbesondere interessieren wir uns wie gute Buchdrucker, nur noch für Kompositionen, die eine *definierte Zeilenlänge* haben.

- Was man damit machen kann schauen wir uns in der Fortsetzung der Tabelle an. Die Fragen sind noch einfach, aber die Mathematik dazu kann involviert werden. Man braucht z.B. **Variationsrechnung** und die Methode der **Langrangeschen Parameter**.

Frage	Antwort	Kommentar
Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $P_{\text{seq}}$ , eine Komposition aus $N$ Symbolen mit der Breite $B = \sum n_i \cdot b_i$ zu ziehen, d.h. was für eine $n_i$ - <i>Verteilung</i> erhalte ich jetzt <i>unter dieser Bedingung</i> ?	$n_i = \frac{N}{\sum_i p_i \cdot e^{\beta b_i}} \cdot p_i \cdot e^{\beta b_i} = \frac{N}{Z} \cdot p_i \cdot e^{\beta b_i}$	Es tritt ein <i>neuer</i> Parameter und eine daraus abgeleitete Schlüsselgröße auf: Der Parameter $\beta$ und die <b>Zustandssumme Z</b> . Wir wollen der so definierten <i>Verteilungsfunktion</i> einen Namen geben und nennen sie <b>Boltzmann-Verteilung</b> .

Zunächst ist zu klären: Was ist der Parameter  $\beta$ ?

- Formal ist es ein **Lagrangischer Parameter**, der in der mathematischen Ableitung des obigen Ergebnisses erforderlich wurde, weil jede mögliche Variation einer Komposition immer dieselbe Breite **B** haben muß.
- Von der Sache her ist es ein **Gewichtungsfaktor**. Das sieht man am besten (selber nachdenken!), wenn man obige Gleichung für **B** umschreibt; wir haben

$$B = \frac{N}{Z} \cdot \sum_i p_i \cdot b_i \cdot e^{\beta b_i}$$

- Im Grunde ist das auch klar: Falls wir schmale Sätze mit **N** Buchstaben bilden müssen, brauchen wir eher die schmalen Buchstaben um das hinzubekommen, bei langen Sätzen müssen wir bevorzugt die breiten Buchstaben nehmen. Irgendwie muß sich das dann ja durch einen eigenen Parameter niederschlagen.
- ▶ Dieser neue Parameter  $\beta$  muß aber irgendwie durch die Systemgrößen festgelegt sein, sich also aus den bekannten Eigenschaften des Systems plus den durch die Frage definierten Parametern berechnen lassen.
- Das ist auch so, aber: Leider kann man keine **einfache** Formel für den Zusammenhang zwischen den Grundgrößen **N**, **B**,  $p_i$  und  $\beta$  finden. Am einfachsten ist noch

$$B = N \cdot \frac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta}$$

- ▶ Bleibt noch der Summenterm, den wir **Zustandssumme** genannt haben, zu besprechen.
  - Falls wir  $\beta$  kennen, ist diese **Zustandssumme** eine Zahl, sonst eben eine Funktion von  $\beta$ .
  - Wer genau hinschaut merkt, dass sie aus dem Term  $p_i \cdot e^{\beta b_i}$ , der ja sowas wie eine modifizierte (und damit nicht mehr absolute) Wahrscheinlichkeit  $p_i^*$  ist, wieder eine absolute Wahrscheinlichkeit macht.
  - Denn wenn man über alle relativen Wahrscheinlichkeiten  $p_i^*$  summiert, kommt nicht mehr **1** heraus. Damit aus den  $p_i^*$  **absolute** Wahrscheinlichkeiten werden, muß man dann durch die Summe über alle  $p_i^*$  = Zustandssumme dividieren.
- ▶ Aber die Zustandssumme ist viel mehr als ein Normierungsfaktor. Die Zustandssumme eines thermodynamischen Systems (wir werden gleich sehen wie das mit den Buchstaben zusammenhängt) ist der **Schlüssel zur Thermodynamik** wie wir sie kennen. Denn:

**Die Zustandssumme eines Systems enthält *alle* Informationen über das betrachtete System!**

- ▶ Wir nehmen das erstmal nur so zur Kenntnis und gehen zunächst noch einen Schritt weiter mit dem Buchstabensalat.
  - Wir produzieren jetzt (statistisch) beliebige Sequenzen und kleben dann die Buchstaben zusammen - wir haben dann eine **Zeile** mit irgendeiner Komposition und Breite gemacht.
  - **Viele** von diesen Zeilen werfen wir einen neuen Sack und beginnen das Spiel von vorne.
- ▶ Statt einzelner Buchstaben oder Symbole ziehen wir jetzt (statistisch) ganze Zeilen.
  - Aus den gezogenen Zeilen machen wir (statistisch) **viele** Bücher.
  - Aus all den vielen **Büchern** wollen wir aber nur bestimmte Bücher betrachten, die wir "**kanonische**" Bücher nennen:
    - **Kanonische** Bücher haben eine feste Anzahl  $N_k$  von Zeilen.
    - In **kanonischen** Büchern ist die Summe der Zeilenbreiten immer  $B_k$
- ▶ Ein **kanonisches** Buch enthält dann  $n^z_1$  Zeilen der Breite  $B_1$ ,  $n^z_2$  Zeilen der Breite  $B_2$ , usw; und  $\sum B_i = B_k$ .
  - Die Wahrscheinlichkeit im Sack eine **Zeile** der Breite  $B_i$  zu finden sei  $P_i$ .
- ▶ Jetzt kommt die wesentliche Frage:

Frage	Antwort	Kommentar
Was ist die Häufigkeitsverteilung oder <i>Verteilungsfunktion</i> der $n^z_i$ in einem kanonischen Buch?	$n^z_i = \frac{N}{Z} \cdot P_i \cdot e^{\beta' B_i}$ $Z = \sum_i P_i \cdot e^{\beta' B_i} = \text{kanonische Zustandssumme}$	Das ist daselbe Ergebnis für die <i>Zeilen</i> symbolik, das wir schon für die Buchstaben hatten. Nur dass wir vorsichtshalber $\beta'$ statt $\beta$ schreiben. Formal ist das wieder die <i>Boltzmann-Verteilung</i> .

Man könnte noch sehr viel mehr machen, aber *wir* jetzt hören auf zu buchstabieren (im [Gerthsen](#) gibt es noch viel mehr), und erinnern uns nochmals an den [Zweck der Übung](#):

- Es ging nur darum, wie man ein eingängiges und sinnvolles System definieren kann, und was man damit für Statistik treiben kann.
- Zumindest die Fragen waren nicht allzu schwer. *Aber was hat das Ganze mit statistischer Thermodynamik zu tun?*

Nun ja: Wir haben einen großen Teil der statistischen Mechanik mit diesem Spielchen bereits abgehandelt. *Wir müssen nur für die verwendeten Größen andere Namen wählen.*

- Hier ist eine Konversionstabelle

Buchstabenwelt	Thermodynamik
Buchstabe	Teilchen
Breite des Buchstabens	Teilchenenergie; Teilchen auf einem bestimmten E-Niveau
Logarithmische Wahrscheinlichkeit für wahrscheinlichste Kombination	Entropie
Zeile (Sequenz)	System
Zeilenbreite	Gesamtenergie des Systems
kanonisches Buch	Ensemble (Viele Systeme im thermischen Kontakt); siehe unten.
Parameter $\beta$	$-1/kT$
Zustandssumme	Zustandssumme

Alles klar? Natürlich nicht!

- Wie man auf diese Tabelle kommt, warum  $\beta$  sowas wie die reziproke absolute Temperatur ist, was ein Ensemble ist, und so weiter und so fort - das kann nicht auf Anhieb klar sein.
- Nicht umsonst braucht man eine ganze Vorlesung für eine erste komplette Abhandlung des Themas.

Aber zwei Punkte kann man doch mal mitnehmen.

- Die Art des statistischen Ansatzes und der Fragestellungen.
- Die Erkenntnis, dass dabei "zwanglos" durch die Art der Fragestellung einige neue, sehr allgemeine, und sehr wirkungsmächtige Begriffe auftreten (z.B. Zustandssumme, Verteilungsfunktion, reziproke Temperatur), die, wenn man erst einmal "durch" ist, dann als die Hauptwerkzeuge des Theoriegebäudes dienen.

Im Folgenden werden einige Begriffe noch etwas vertieft

### Gesamtheiten oder Ensembles

- Normalerweise betrachten wir **ein System** von Teilchen, wie [oben definiert](#).
- Wir wollen dann u.a. wissen, wie sich das System entwickelt, d.h. was im Laufe der Zeit passiert. In einem nicht ganz trivialen System ändert sich z.B. Druck, Volumen, Energie oder Teilchenzahlen im Laufe der Zeit. Uns interessiert dann der **zeitliche** Mittelwert und seine Entwicklung.
- Zeitmittel** zu berechnen kann aber oft mühsam werden, da die Änderungen des Systems in der Zeit kompliziert sein können.
  - In der Regel tut man sich leichter mit **Schmitteln**. In anderen Worten: Es ist z.B. beim Würfelspiel leichter den Mittelwert der gewürfelten Zahlen zu berechnen oder zu messen, wenn man nicht mit **einem** Würfel **1000** mal würfelt, sondern einem Ensemble von z.B. **1000** Würfeln nur einmal. Das ist in einem [extra Modul](#) bereits dargestellt.
  - In noch anderen Worten: Es ist leichter, Mittelwerte aus einem kanonischen "**Buch**" (= Ensemble) zu berechnen, als aus nacheinander erstellten **Zeilen** (= System).
- Das ist der Inhalt der [Ergodenhypothese](#); wir haben damit schon ein zentrales (und nicht ganz problemloses) Lemma der statistischen Thermodynamik.
- Wozu brauchen wir die Ergodenhypothese? Weil sie erlaubt Mittelwerte **immer** als Schmitteln zu berechnen - vorausgesetzt wir verwenden einen sehr wichtigen "Trick" bei der Sache.
  - Wir betrachten eben nicht nur **ein** System (dem wir dann in seiner zeitlichen Entwicklung folgen müssen) sondern viele (bis zu  $\infty$  viele) **fiktive** weitere Systeme, die sinnvoll gekoppelt sind, und die alle hinsichtlich der gesuchten statistischen Größen unser eigentliches System **auch** repräsentieren könnten.
  - Die Menge all dieser System nennen wir dann ein **Ensemble** oder eine **Gesamtheit**. Um statistische Größen wie z.B. Mittelwerte zu berechnen, nehmen wir jetzt das **Schmitteln des Ensembles**.
- Soweit ist das alles ist noch beliebig allgemein. Wie immer, tut man sich aber leichter, wenn man Einschränkungen oder Fallunterscheidungen macht. Drei wichtige Fallunterscheidungen sind:
  1. Unser System ist abgeschlossen (es sitzt in einem für alles undurchdringlichen "Kasten" mit gegebenen Volumen). Es kann also weder Energie, Entropie oder Teilchen aus der Umgebung beziehen. Dann muss sein Energie automatisch konstant sein, denn es gilt der Energieerhaltungssatz. Thermodynamisches Gleichgewicht liegt dann bei maximaler Entropie vor.
    - Das zugehörige **Ensemble** besteht also aus vielen Systemen, die alle die gleiche Zusammensetzung (= gleiche Teilchenzahlen und -sorten), gleiches Volumen und gleiche Temperatur, und darüberhinaus auch noch dieselbe **Energie** haben sollte.
    - Das geht nur bei voneinander völlig isolierten Systemen. Wir nennen derart charakterisierte Ensemble die **Mikrokanonische Gesamtheit**.
    - In mikrokanonischen **Büchern** müssten dann auch alle Zeilen gleichlang sein.
  2. Wir betrachten jetzt ein System, bei dem nur Zusammensetzung, Volumen und Temperatur gegeben ist. Um ein Ensemble zu erhalten, stellen wir uns so ein System jetzt wieder mehrfach vor.
    - Da wir nicht nicht wissen, wie groß die Energie eines solchen Systems ist, lassen wir verschiedene Energien zu
    - Das primäre Kennzeichen ist dann, dass alle Systeme des Ensembles dieselbe **Temperatur** haben werden. Das können wir erreichen indem wir die Systeme thermisch koppeln.
    - Ein derartiges Ensemble nennt man eine **Kanonische Gesamtheit**. Das ist der wichtigste Fall; er entspricht dem Buchstabenbeispiel mit dem kanonischen Buch.
  3. Wenn wir zwar noch gleiche Temperatur und gleiches Volumen fordern, aber Teilchenaustausch zulassen, haben wir die **Großkanonische Gesamtheit**.
    - Das war's dann auch schon. Mehr Fälle müssen nicht betrachtet werden.
    - Für jede der frei Gesamtheiten gibt es eine eigene Formel für die Zustandssumme; und damit ist das Thema dann "eigentlich" erledigt, denn die Zustandssumme enthält alles Wissenswerte, wie [oben](#) und weiter unten ausgeführt
- Woher kommen die etwas hochtrabenden Namen?
  - "**Kanonisch**" heißt zunächst mal schlicht "richtunggebend" (aha, doch mit der **Kanone** verwandt). Es ist stark theologisch belegt; "kanonische" Schriften gehören zum "Kanon"; sie sind den kirchlichen Rechtsbestimmungen gemäß.
  - Schriften, die nicht zum Kanon gehörten wurden verbrannt, vorzugsweise zusammen mit ihren Autoren oder Advokaten.
  - Man redet aber gelegentlich auch anderweitig in der Physik von "kanonischen Gleichungen" im Sinne von Grundgleichungen.

## Zustandssummen

Oben steht schon das Wesentliche:

- Für jedes Ensemble (und damit auch System) gibt es eine wohldefinierte Zustandssumme, und *diese Zustandssumme enthält alle Informationen über das betrachtete System!*
- Die Zustandssumme ist in der statistischen Thermodynamik sowas wie die **Wellenfunktion** in der Quantenmechanik, und diese Analogie kann auch auf der formalen Ebene ganz gut begründet werden. Alles was man über das System wissen will (und kann), z.B. innerer Energie, Entropie, freie Enthalpie, usw. lässt sich aus der Zustandssumme extrahieren. Hier ein paar Formeln dazu:

$$\begin{aligned}\text{Innere Energie } U &= kT \cdot \left( \frac{\partial (\ln Z)}{\partial (\ln T)} \right)_V \\ \text{Entropie } S &= k \cdot \ln Z + k \cdot \left( \frac{\partial (\ln Z)}{\partial (\ln T)} \right)_V \\ \text{Druck } p &= kT \cdot \left( \frac{\partial (\ln Z)}{\partial V} \right)_T \\ \text{Freie Enthalpie } G &= -kT \cdot \ln Z - \left( \frac{\partial (\ln Z)}{\partial (\ln V)} \right)_T\end{aligned}$$

Aber was *ist* denn die Zustandssumme selbst? Hier eine (etwas vereinfachte Interpretation)

- Summiert wird über alle verfügbare Energieniveaus des Systems (Wir nehmen hier schon mal ein bißchen Quantentheorie mit hinein, und wissen damit, dass i.a. die Energie in diskreten Niveaus auftritt). Wir haben damit eigentlich eine "Energiesumme".
  - Da aber jeder erlaubte Zustand eine wohldefinierte Energie hat, summieren wir eben auch über alle erlaubten Zustände (falls Entartung auftreten kann, ist das leicht einzubeziehen).
- Der von der Temperatur abhängige Zahlenwert der Zustandssumme für ein bestimmtes System gibt nun an (qualitativ betrachtet und ungefähr), wieviel Zustände dem System *thermisch "zugänglich" sind*, also bei der gegebenen Temperatur besetzt werden können (und damit auch besetzt sein werden).
- Also eine wunderbare Sache! Wir müssen nur noch Zustandssummen berechnen, alles weitere ergibt sich von selbst?
- Nicht ganz: Es gilt der **1. Hauptsatz der Betriebswirtschaft**; hier in der Version als Satz von der Erhaltung der mathematischen Schwierigkeit: *Zustandssummen sind notorisch schwierig zu berechnen!*
  - Wer Lust hat, kann sich das mal am Beispiel der Zustandssumme eines Kristalls anschauen

## Verteilungsfunktionen

Im Buchstabenspiel kamen schnell Verteilungsfunktionen vor, zum ersten mal bei der Frage nach der wahrscheinlichsten Verteilung.

- Dann haben wir die Verteilungsfunktion der  $n_j$  in einer Zeile sogar *Boltzmann-Verteilung* genannt.
- Warum? Das verstehen wir sofort, wenn wir die Frage jetzt mit Hilfe der Tabelle ins "Thermodynamische" übersetzen. Die Frage lautet dann
- Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit  $P_{\text{system}}$ , ein System aus  $N$  Teilchen mit der Gesamtenergie  $E$  zu erhalten, d.h. wie verteilen sich die Teilchen auf die vorhandene Energiezustände?

Das muss natürlich (für klassische Teilchen) genau die uns schon geläufige Boltzmann-Verteilung sein. Allerdings scheinen wir ein Problem zu haben:

- Die Boltzmann-Verteilung kommt im Hyperscript häufiger vor, allerdings nie mit einer Zustandssumme behaftet. In Kapitel 6.1.2 (Energiebarrieren und ihre Überwindung) wird eine sehr einfache Formel *ohne* Zustandssumme eingeführt. Irgendwas scheint nicht so richtig zu passen.
- Wo der Haken liegt, ist in einem anderen Modul ausgeführt.
- Zum Ergebnis aber nur soviel: *Es gibt keinen Haken*. Die einfache Formel in Kapitel 6.1.2 ist, wie dort angemerkt, eine (sehr gute) *Näherung*, und unter den angegebenen Bedingungen voll gültig.

Die Boltzmann-Verteilung gilt aber, wie wir wissen, nur für *klassische* Teilchen. Reale Teilchen sind aber nicht klassisch.

Wo liegt der Unterschied? In genau zwei Punkten:

- Reale Teilchen (derselben Sorte) sind entweder *Fermionen* oder *Bosonen*; sie sind prinzipiell *nicht* unterscheidbar (im Gegensatz zu klassischen Teilchen; die *immer prinzipiell unterscheidbar* sind)
- *Fermionen* dürfen nicht denselben Zustand haben (*Pauli-Prinzip*).

Was würde das im Buchstabenspiel bedeuten? Schauen wir uns die Sequenz *TO\_BE\_OR\_NOT\_TO\_BE* nochmal an.

*Klassisch* können wir sie von allen anderen Sequenzen, die mit der zugehörigen Komposition  $B_2E_2NO_4RT_{3_5}$  erstellt werden können unterscheiden, denn wir können ein "T" von einem "O" usw. unterscheiden.

Deshalb mußten wir für  $P_{\text{kom}}$  die Wahrscheinlichkeit, diese Buchstaben zu "ziehen", mit  $Q_{\text{Seq}}$ , der Zahl der möglichen Sequenzen zu dieser Komposition, multiplizieren

*Quantenmechanisch* müssen wir erstmal zwischen *Bosonen* und *Fermionen* unterscheiden. In jedem Fall haben wir Einschränkungen der Auswahlfreiheit

Für *Bosonen* sind alle Sequenzen zur Komposition  $B_2E_2NO_4RT_{3_5}$  gleich; die Multiplikation mit  $Q_{\text{Seq}}$  fällt weg. Von anderen Sequenzen unterscheidet sich die gewählte nur durch die Länge = Energie.

Für *Fermionen* sind auch alle Sequenzen zur obigen Komposition gleich, aber da identische Buchstaben Teilchen mit identischer Energie repräsentieren, darf jeder Buchstabe nur *einmal* vorkommen; die einzige mögliche Komposition wäre also *BENORT\_*. Entsprechend müssen wir dann auch die Formeln ändern.

Statt der Boltzmann-Verteilung erhalten wir dann die *Bose-Einstein Verteilung* bzw. die *Fermi-Dirac Verteilung*.

## Phasenraum

Ein typisches System der Thermodynamik besteht z.B. aus  $N = 10^{20}$  Teilchen. Eine Detailbeschreibung müßte dann mindestens  $6N = 6 \cdot 10^{20}$  Parameter definieren und verfolgen: Die je drei Komponenten des Orts- und Impulsvektors eines Teilchens, und das dann für *alle* Teilchen.

Wohl hoffnungslos, oder läßt sich da was machen? Es läßt sich was machen: Wir erfinden den *Phasenraum*!

Wir definieren einfach ein  $6N$ -dimensionales Koordinatensystem mit je  $3N$  Orts- und Impulsachsen. In diesem hochdimensionalen *Phasenraum* wird unser System dann durch einen schlichten *Punkt* vollständig beschrieben.

Das erscheint ein einigermaßen verschwenderischer Umgang mit Dimensionen zu sein, aber die mathematische Physik (ganz zu schweigen von der reinen Mathematik) hat damit kein Problem. Der in der "richtigen" Quantentheorie unverzichtbare *Hilbertraum* hat sogar  $\infty$  viele Dimensionen und ist trotzdem extrem nützlich.

Unser Systempunkt steht aber nicht still, sondern saust, den Regeln der Mechanik folgend, im Phasenraum herum - die Koordinaten und Impulse der Teilchen ändern sich ja ständig.

Wenn wir ein ganzes *Ensemble* von Systemen betrachten, haben wir jetzt *viele* herumsausende Punkte. Jeder Punkt definiert im Laufe der Zeit eine Bahn, oder vornehmer gesagt, eine *Trajektorie* im Phasenraum.

Der Trick ist jetzt, dass unsere Ensemble-Punktswolke im Phasenraum einigen Gesetzmäßigkeiten unterworfen ist, mit denen man erstaunlich viel anfangen kann. Hier nur die prominentesten Beispiele:

Wenn alle System dieselbe Energie  $H$  haben sollen, müssen sie alle immer auf der Hyperfläche  $H(x_i, p_i) = \text{const}$ , z.B. der Oberfläche einer  $N$ -dim Hyperkugel liegen. Eine Eigenart hochdimensionaler Räume ist nun, dass das Volumen einer Hyperkugel sich praktisch vollständig in einer nahezu beliebig dünnen Schale "unterhalb" der Oberfläche befindet. Damit kann man die Dichte der Systempunkte definieren, und erhält ein fundamentales Theorem:

**Liouvillescher Satz:** Die Punkte im Phasenraum können sich bewegen wie sie wollen, aber ihre Dichte wird exakt konstant bleiben. Das hat weitreichende Auswirkungen, auf die wir hier aber nicht weiter eingehen wollen.

Die uns schon bekannten *Ergodenhypothese* lautet im Phasenraum so: Jeder dem System zugängliche Punkt im Phasenraum wird früher oder später auch "besucht" werden.

Das führt dann aber auf ein gewisses Problem: Wenn ein bestimmter jetzt erreichter Punkt schon früher mal vom System belegt war, dann befindet es sich jetzt *exakt* im gleichen Zustand wie zu einer früheren Zeit. Es hat dann keine Wahl mehr und muss *exakt* die gleiche *Trajektorie* wieder und wieder durchlaufen - damit wird es eine *periodische* Bewegung durchführen. Die Zukunft ist festgelegt!

Das ist das (offenbar physikalisch unsinnige) **Widerkehr Theorem** von **Poincaré**, dessen (schwierige) Widerlegung schnurstracks zu Begriffen wie "Chaos", "Fraktale", etc., führt.

Nimmt man Quantentheorie dazu, stellt man fest, dass das "Elementarvolumen" des Phasenraum mit  $N$  Dimensionen gerade  $h^{3N}$  ist ( $h = \text{Plancksches Wirkungsquantum}$ ). Damit ist eine *Definition der Entropie* möglich, bei der der Nullpunkt der Entropieskala nicht mehr willkürlich ist.

■ Damit aber genug; nur noch ein Hinweis: In der Chaostheorie, oder besser und allgemeiner gesagt, der nichtlinearen Physik, ist der Phasenraum ein zentraler Schlüsselbegriff (allerdings dann meist wieder mit überschaubarer Dimensionenanzahl).