

# Kapitel 1

## Quantenstatistik

In der statistischen Mechanik werden Systeme mit sehr vielen Freiheitsgraden betrachtet (z.B. ein Gas aus  $10^{23}$  Teilchen) die sowohl untereinander als auch mit ihrer Umgebung wechselwirken können. Da es sich um ein Vielteilchensysteme handelt, bei denen es unmöglich ist, das Verhalten jedes einzelnen Teilchen zu berechnen oder zu messen, beschränken uns darauf zeitliche Mittelwerte über das System zu bestimmen. Zu deren Berechnung reichen - wie wir in den nächsten Kapiteln sehen werden - schon wenige globale Informationen aus.

### Beispiel

Bevor wir mit der allgemeinen Beschreibung des Problems beginnen, betrachten wir ein einfaches Beispiel das uns zeigt, wie ein quantenmechanisches System durch Wechselwirkung mit einem zweiten System so verändert werden kann, dass Interferenzeffekte -die typisch sind für die Quantenmechanik - verwischt werden.

Das Modell besteht aus einem Spin 1/2 Teilchen im Magnetfeld in z-Richtung mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \varepsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

Zu den Eigenwerten  $\pm \varepsilon$  von  $\hat{H}$  gehören die Eigenzustände

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Der allgemeinste Zustand des Systems ist die Linearkombination

$$|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle \quad (1.3)$$

mit komplexen Koeffizienten  $a, b$ . Der Erwartungswert eines Operators  $\hat{A}$ , der in dem von  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$  aufgespannten Raum wirkt, ist

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = a^*a \langle 0|\hat{A}|0\rangle + a^*b \langle 0|\hat{A}|1\rangle + b^*a \langle 1|\hat{A}|0\rangle + b^*b \langle 1|\hat{A}|1\rangle \quad (1.4)$$

Betrachten wir jetzt dazu noch ein zweites Spin 1/2 System  $B$  mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H}_B = \varepsilon_B \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

und den Eigenzuständen  $|0\rangle_B, |1\rangle_B$  so sind alle möglichen Produkte  $|i\rangle|\alpha\rangle_B$  mit  $i = 0, 1$  und  $\alpha = 0, 1$  Eigenfunktionen von  $\hat{H} + \hat{H}_B$ . da beispielsweise gilt

$$\left(\hat{H} + \hat{H}_B\right) |0\rangle|0\rangle_B = (\varepsilon + \varepsilon_B) |0\rangle|0\rangle_B \quad (1.6)$$

Insbesondere ist die Linearkombination

$$|\phi\rangle = a|0\rangle|0\rangle_B + b|1\rangle|1\rangle_B \quad (1.7)$$

ein möglicher Zustand des Gesamtsystems.

Wir nehmen nun an, dass der Operator  $\hat{A}$  nur auf die Eigenzustände  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$  wirkt, (und damit Eigenschaften des ersten Systems gemessen werden können), wir aber auf das System  $B$  nicht zugreifen können. Bilden wir in Analogie zu (1.3) den Erwartungswert  $\langle\phi|\hat{A}|\phi\rangle$  so zerstört der Einfluß von  $|0\rangle_B, |1\rangle_B$  da  $\langle\alpha|\alpha'\rangle_B = \delta_{\alpha\alpha'}$  gilt, alle Interferenzterme im Vergleich zu (1.4).

$$\langle\phi|\hat{A}|\phi\rangle \quad (1.8)$$

$$= a^*a \langle 0|\hat{A}|0\rangle\langle 0|0\rangle_B + a^*b \langle 0|\hat{A}|1\rangle\langle 0|1\rangle_B + b^*a \langle 1|\hat{A}|0\rangle\langle 1|0\rangle_B + b^*b \langle 1|\hat{A}|1\rangle\langle 1|1\rangle_B \quad (1.9)$$

$$= a^*a \langle 0|\hat{A}|0\rangle\langle 0|0\rangle_B + b^*b \langle 1|\hat{A}|1\rangle\langle 1|1\rangle_B \quad (1.10)$$

$$= a^*a \langle 0|\hat{A}|0\rangle + b^*b \langle 1|\hat{A}|1\rangle \quad (1.11)$$

## 1.1 Beschreibung eines an die Umwelt gekoppelten Systems $S$

Wir betrachten ein System  $S$  das aus sehr vielen Teilchen besteht und an den "Rest der Welt"  $R$  gekoppelt ist.

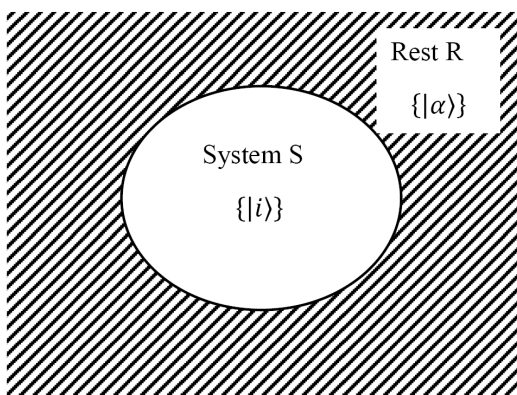


Abb. 1.1: Das betrachtete System  $S$  ist an den "Rest der Welt"  $R$  gekoppelt.

## 1.1. BESCHREIBUNG EINES AN DIE UMWELT GEKOPPELTEN SYSTEMS S3

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  des Gesamtsystems setzt sich zusammen aus den Hamiltonoperatoren  $\hat{H}_S$  und  $\hat{H}_R$  von  $S$  und  $R$  sowie einem Wechselwirkungsterm  $\hat{H}_{WW}$

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_R + \hat{H}_{WW} \quad (1.12)$$

Zu  $\hat{H}_S$  und  $\hat{H}_R$  gehören Energieeigenwerte  $E_i$  und  $E_\alpha$  sowie die orthonormalen Eigenfunktionen  $|i\rangle$  und  $|\alpha\rangle$  mit

$$\hat{H}_S |i\rangle = E_i |i\rangle \text{ und } \hat{H}_R |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle \quad (1.13)$$

So dass wir den Zustand  $|\psi\rangle$  des durch  $H$  beschriebenen Gesamtsystems nach der Basis  $\{|i\rangle |\alpha\rangle\}$  entwickeln können

$$|\psi\rangle = \sum_{i,\alpha} C_{i,\alpha} |i\rangle |\alpha\rangle \quad (1.14)$$

Dabei ist der i.a. zeitabhängige Zustand  $|\psi\rangle = |\psi(t)\rangle$  normiert, d.h.  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$  und die Entwicklungskoeffizienten  $C_{i,\alpha}$  sind (im Gegensatz zur Basis  $\{|i\rangle |\alpha\rangle\}$ ) ebenfalls zeitabhängig d.h.  $C_{i,\alpha} = C_{i,\alpha}(t)$ .

Wir versuchen nun Aussagen über das Teilsystem  $S$  zu machen. Dazu betrachten wir einen Operator  $\hat{A}$ , der einer Messgröße im System  $S$  zugeordnet ist und daher nur auf  $\{|i\rangle\}$  wirkt. Der Zeitmittelwert  $\langle\hat{A}\rangle$  von  $\hat{A}$  lautet, wenn wir das Gesamtsystem betrachten

$$\langle\hat{A}\rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle \quad (1.15)$$

wobei mit (1.14) und  $\langle\alpha|\alpha'\rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$  folgt

$$\langle\psi(t)|\hat{A}|\psi(t)\rangle = \sum_{i,\alpha} \sum_{i',\alpha'} C_{i,\alpha}^*(t) C_{i',\alpha'}(t) \langle\alpha|\langle i|\hat{A}|i'\rangle|\alpha'\rangle \quad (1.16)$$

$$= \sum_{i,i'} \left[ \sum_{\alpha} C_{i,\alpha}^*(t) C_{i',\alpha}(t) \right] \langle i|\hat{A}|i'\rangle \quad (1.17)$$

Der Zeitmittelwert erstreckt sich damit nur noch über den Inhalt der eckigen Klammer

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \left[ \sum_{\alpha} C_{i,\alpha}^*(t) C_{i',\alpha}(t) \right] \quad (1.18)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \sum_{\alpha} |C_{i,\alpha}^*(t) C_{i',\alpha}(t)| e^{i[\varphi_{i,\alpha}(t) - \varphi_{i',\alpha}(t)]} \quad (1.19)$$

Wir folgen nun W. Pauli, der um diesen Ausdruck zu vereinfachen, das **Postulat der zufälligen Phasen** machte, wonach sich in (1.19) alle Terme mit Phasenfaktoren  $e^{i[\varphi_{i,\alpha}(t) - \varphi_{i',\alpha}(t)]}$ , für die gilt  $\varphi_{i,\alpha}(t) - \varphi_{i',\alpha}(t) \neq 0$  zu Null herausmitteln. Es bleiben dann in nur Terme mit  $i = i'$  übrig, so dass mit

$$\rho_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \sum_{\alpha} |C_{i,\alpha}^*(t)|^2 \quad (1.20)$$

der Zeitmittelwert folgende Form erhält

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i \rho_i \langle i | \hat{A} | i \rangle \quad (1.21)$$

Aus (1.20) folgt, dass die Werte  $\rho_i$  positiv sind und die Normierung  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$  führt dazu, dass ihre Summe Eins ergibt, dh. es gilt

$$\rho_i \geq 0 \text{ und } \sum_i \rho_i = 1 \quad (1.22)$$

## 1.2 Dichtematrix

Mit der **Dichtematrix**

$$\hat{\rho} = \sum_i \rho_i |i\rangle \langle i| \quad (1.23)$$

lassen sich die Mittelwerte  $\langle \hat{A} \rangle$  als Spur schreiben

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Spur} (\hat{\rho} \hat{A}) \quad (1.24)$$

$$= \sum_n \langle n | \hat{\rho} \hat{A} | n \rangle \quad (1.25)$$

$$= \sum_{n,i} \langle n | \rho_i | i \rangle \langle i | \hat{A} | n \rangle \quad (1.26)$$

$$= \sum_i \rho_i \langle i | \hat{A} | i \rangle \quad (1.27)$$

wobei wir in  $\langle n | i \rangle = \delta_{n,i}$  verwendet haben.

Der wesentliche Punkt ist, dass sich durch die Phasenmittelung (nach Pauli's Postulat) alle, ursprünglich vorhandenen, Nebendiagonalelemente  $\langle i | \hat{A} | i' \rangle$  mit  $i \neq i'$  herausgemittelt haben. Allerdings reduziert sich der Mittelwert  $\langle \hat{A} \rangle$  dadurch nicht auf einen festen "reinen" Quantenzustand  $|i\rangle$ , man erhält vielmehr nach (1.21) für  $\langle \hat{A} \rangle$  den Mittelwert über ein Ensemble  $\{|i\rangle\}$  von reinen Zuständen mit positiven Gewichtungsfaktoren  $\rho_i$ .

Die *Dichtematrix eines reinen Zustandes* ist einfach

$$\hat{\rho}_{\text{rein}} = |i\rangle \langle i| \quad (1.28)$$

mit

$$\text{Spur} (\hat{\rho}_{\text{rein}} \hat{A}) = \sum_n \langle n | \hat{\rho}_{\text{rein}} \hat{A} | n \rangle = \langle i | \hat{A} | i \rangle \quad (1.29)$$

Es gilt für  $\hat{\rho}_{rein}$

$$\hat{\rho}_{rein}^2 = |i\rangle \langle i| |i\rangle \langle i| = |i\rangle \langle i| = \hat{\rho}_{rein} \quad (1.30)$$

d.h.

$$Spur(\hat{\rho}_{rein}^2) = Spur(\hat{\rho}_{rein}) = \sum_n \langle n| |i\rangle \langle i| |n\rangle = 1 \quad (1.31)$$

Während für die *Dichtematrix eines Gemisches* gilt

$$\hat{\rho}^2 = \sum_{i,j} \rho_i |i\rangle \langle i| \rho_j |j\rangle \langle j| \quad (1.32)$$

$$= \sum_{i,j} \rho_i \rho_j |i\rangle \langle i| |j\rangle \langle j| \quad (1.33)$$

$$= \sum_i \rho_i^2 |i\rangle \langle i| \quad (1.34)$$

d.h.

$$Spur(\hat{\rho}^2) = Spur\left(\sum_i \rho_i^2 |i\rangle \langle i|\right) = \sum_{i,n} \rho_i^2 \langle n| |i\rangle \langle i| |n\rangle \quad (1.35)$$

$$= \sum_i \rho_i^2 < 1 \quad (1.36)$$

Ein "Gemisch" lässt sich also an Hand der Spur (des Quadrates) des zugehörigen Dichteoperators von einem "reinen Zustand" unterscheiden.

Die Darstellung des Mittelwertes

$$\langle A \rangle = \sum_i \rho_i \langle i| \hat{A} |i\rangle \quad (1.37)$$

ist das Hauptergebnis dieses Abschnittes. Es zeigt, dass bei einem System das an die Umwelt gekoppelt ist, **zwei Arten von Statistiken** auftreten. Einerseits liefern die quantenmechanischen Mittelwerte  $\langle i| \hat{A} |i\rangle$  nur statistische Aussagen. Zum Zweiten kennen wir aber auch die positiven Gewichtungsfaktoren  $\rho_i$  in der Dichtematrix nicht. Sie geben jeweils an mit welcher Wahrscheinlichkeit  $\rho_i$  das System in einem Zustand  $|i\rangle$  des Ensembles  $\{|i\rangle\}$  vorliegt und werden in den nächsten Kapiteln - mit Hilfe der Gesetze großer Zahlen und dem Prinzip der maximalen Entropie - bestimmt.



## Kapitel 2

# Wahrscheinlichkeiten und Gesetze großer Zahlen

Wir definieren Wahrscheinlichkeiten als relative Häufigkeiten. Wenn wir beispielsweise eine Münze werfen und sie zeigt bei  $N$  Würfeln  $N_+$  mal Wappen und  $N_-$  mal Zahl, dann sind die Wahrscheinlichkeiten  $p_+$  für Wappen und  $p_-$  für Zahl definiert als

$$p_{\pm} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_{\pm}}{N} \quad (2.1)$$

Für unabhängige Ereignisse gelten die folgenden Rechenregeln:

$$p_{i \text{ oder } j} = p_i + p_j \quad (2.2)$$

So ist beispielsweise die Wahrscheinlichkeit dafür dass eine Münze nach einem Wurf Wappen oder Zahl zeigt

$$p_{+ \text{ oder } -} = p_+ + p_- = 1 \quad (2.3)$$

Weiterhin gilt

$$p_{i \text{ und } j} = p_i p_j \quad (2.4)$$

Wenn wir beispielsweise eine Münze zwei mal werfen, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei beiden Würfeln Wappen auftritt

$$p_{+ \text{ und } +} = p_+ p_+ \quad (2.5)$$

### 2.1 Binomialverteilung

Die Wahrscheinlichkeit  $W_N(n)$  dafür, dass beim  $N$  maligen Wurf einer Münze  $n$  mal Wappen auftritt ist

$$W_N(n) = p_+^n p_-^{N-n} \binom{N}{n} \quad (2.6)$$

Dabei ist  $p_+^n$  die Wahrscheinlichkeit dafür, dass  $n$  mal Wappen auftritt und  $p_-^{N-n}$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei den verbleibenden  $N-n$  Würfeln

## 8KAPITEL 2. WAHRSCHEINLICHKEITEN UND GESETZE GROSSER ZAHLEN

die Zahl auftritt. Der Faktor  $\binom{N}{n}$  gibt die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten dieses Zustandes an und erklärt sich wie folgt:  $N!$  ist die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten von  $N$  Elementen,  $n!$  ist die Zahl der möglichen Anordnungen von "Wappen", auf deren Reihenfolge es aber nicht ankommt, daher wird  $n!$  abdividiert und  $(N - n)!$  ist die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten von "Zahl" auf die es ebenfalls nicht ankommt. Für die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten erhalten wir somit das Resultat

$$\frac{N!}{n!(N - n)!} = \binom{N}{n} \quad (2.7)$$

Die Binomialverteilung ist auf Eins normiert. Da gilt  $p_+ + p_- = 1$  folgt

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N W_N(n) &= \sum_{n=0}^N p_+^n p_-^{N-n} \binom{N}{n} \\ &= (p_+ + p_-)^N = 1 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Der Mittelwert  $\langle n \rangle$  lässt sich folgendermassen berechnen

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \sum_{n=0}^N n W_N(n) \\ &= \sum_{n=0}^N n p_+^n p_-^{N-n} \binom{N}{n} \\ &= \sum_{n=0}^N p_+ \frac{\partial}{\partial p_+} p_+^n p_-^{N-n} \binom{N}{n} \\ &= p_+ \frac{\partial}{\partial p_+} \sum_{n=0}^N p_+^n p_-^{N-n} \binom{N}{n} \\ &= p_+ \frac{\partial}{\partial p_+} (p_+ + p_-)^N \\ &= N p_+ (p_+ + p_-)^{N-1} = N p_+ \end{aligned} \quad (2.9)$$

Dabei haben wir zunächst  $p_+$  und  $p_-$  formal als unabhängige Variable betrachtet und erst im letzten Schritt  $p_+ + p_- = 1$  gesetzt.

Analog findet man

$$\langle n^2 \rangle = \left( p_+ \frac{\partial}{\partial p_+} \right) \left( p_+ \frac{\partial}{\partial p_+} \right) \sum_{n=0}^N p_+^n p_-^{N-n} \binom{N}{n} \quad (2.10)$$

$$= \left( p_+ \frac{\partial}{\partial p_+} \right) \left( p_+ \frac{\partial}{\partial p_+} \right) (p_+ + p_-)^N \quad (2.11)$$

$$= N p_+ + p_+^2 N(N + 1) \quad (2.12)$$

Damit wird das für das mittlere Schwankungsquadrat

$$\sigma^2 = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = N p_+ (1 - p_+) \quad (2.13)$$

Die relative Schwankung nimmt mit wachsendem  $N$  wie  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  ab.

$$\frac{\sigma}{\langle n \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.14)$$



## 2.2 Zentraler Grenzwertsatz

Der zentrale Grenzwertsatz besagt: "Die mittlere Summe vieler gleichverteilter Variablen ist Gaußverteilt". Genauer: Falls die Variablen  $x_1, x_2, \dots, x_N$  alle die gleichen Verteilungen  $p(x_i)$  haben, für die gilt:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx p(x_i) &= 1 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} dx xp(x_i) &= \langle x \rangle = 0 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 p(x_i) &= \langle x^2 \rangle < \infty \end{aligned} \quad (2.15)$$

dann folgt für die gemittelte Variable

$$y = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j \quad (2.16)$$

im Grenzfall  $N \gg 1$  eine Gaußverteilung

$$P(y) \propto e^{-\frac{y^2 N}{2\langle x^2 \rangle}} \quad (2.17)$$

Die Verteilung  $P(y)$  lässt sich aus den Verteilungen  $\{p(x_i)\}$  berechnen über

$$P(y) = \prod_{j=1}^N \int dx_j \delta\left(y - \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k\right) \prod_{l=1}^N p(x_l) \quad (2.18)$$

Mit

$$\delta(z) = \frac{1}{2\pi} \int d\psi e^{i\psi z} \quad (2.19)$$

folgt daraus

$$\begin{aligned} P(y) &= \frac{1}{2\pi} \int d\psi e^{i\psi y} \prod_{j=1}^N \int dx_j e^{-i\psi \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j} p(x_j) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int d\psi e^{i\psi y} \left[ \int dx e^{-i\psi \frac{x}{N}} p(x) \right]^N \end{aligned} \quad (2.20)$$

daraus wird mit

$$f(\psi) = \log \left[ \int dx e^{-i\psi \frac{x}{N}} p(x) \right] \quad (2.21)$$

$$P(y) = \frac{1}{2\pi} \int d\psi e^{i\psi y} e^{Nf(\psi)} \quad (2.22)$$

**Einschub**

Ziel ist die Auswertung eines Integrals vom Typ

$$I = \int_0^{\infty} dx e^{Nf(x)}$$

für  $N \gg 1$  unter der Annahme, dass  $f(x)$  für  $x^*$  ein einziges Maximum hat. Dann gilt

$$\begin{aligned} f'(x^*) &= 0 \\ f''(x^*) &< 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

so dass die Taylorentwicklung von  $f(x)$  um das Maximum die Form hat

$$f(x) = f(x^*) - \frac{1}{2} |f''(x^*)| (x - x^*)^2 + \dots \quad (2.24)$$

Damit wird

$$\begin{aligned} I &= e^{Nf(x^*)} \int_0^{\infty} dx e^{-\frac{N}{2} |f''(x^*)| (x-x^*)^2} \\ &= e^{Nf(x^*)} \int_{-x^*}^{\infty} dy e^{-\frac{N}{2} |f''(x^*)| y^2} \\ &\simeq e^{Nf(x^*)} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{N}{2} |f''(x^*)| y^2} \\ &= \sqrt{\frac{2\pi}{N |f''(x^*)|}} e^{Nf(x^*)} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dabei haben wir zur Vereinfachung der Integration die untere Grenze bei der y-Integration  $\rightarrow -\infty$  gesetzt. Auch diese Näherung ist unerheblich wenn wir nur an dem folgenden Grenzwert interessiert sind:

$$\begin{aligned} &\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log I \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{N} \log e^{Nf(x^*)} + \frac{1}{N} \log \sqrt{\frac{2\pi}{N |f''(x^*)|}} \right) \\ &= f(x^*) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Dabei haben wir verwendet dass gilt

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log N = 0 \quad (2.27)$$

**Zurück zu (2.22).**

Es gilt

$$f'(\psi) = \frac{i\psi}{N} \int dx e^{-i\psi \frac{x}{N}} xp(x) / \int dx e^{-i\psi \frac{x}{N}} xp(x) \quad (2.28)$$

Da der nach (2.15) Mittelwert von  $x$  verschwindet, gilt

$$f'(\psi^*) = 0 \text{ für } \psi^* = 0 \quad (2.29)$$

Weiterhin gilt

$$\begin{aligned} f''(\psi^*) &= - \int dx \left(\frac{x}{N}\right)^2 p(x) / \int dx p(x) \\ &= - \frac{\langle x^2 \rangle}{N^2} \end{aligned} \quad (2.30)$$

und

$$\begin{aligned} f(\psi^*) &= \log \left[ \int dx p(x) \right] \\ &= \log 1 = 0 \end{aligned} \quad (2.31)$$

So dass wir in Analogie zu (2.25) insgesamt erhalten

$$P(y) = \frac{1}{2\pi} \int d\psi e^{i\psi y} e^{-\frac{\psi^2}{2} \frac{\langle x^2 \rangle}{N}} \quad (2.32)$$

Da gilt

$$\int d\psi e^{-a\psi^2 + b\psi} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}} \quad (2.33)$$

folgt mit  $b = iy$  und  $a = \frac{\langle x^2 \rangle}{2N}$

$$P(y) = \sqrt{\frac{N}{\pi \langle x^2 \rangle}} e^{-\frac{y^2}{2 \langle x^2 \rangle} N} \quad (2.34)$$

**Es führen mehrere Wege zum zentralen Grenzwertsatz:**

Wir beschreiben hier noch eine Herleitung, bei der wir in (2.20) bei jedem der Faktoren

$$I_i = \int dx_i e^{-i\psi \frac{1}{N} x_i} p(x_i) \quad (2.35)$$

für  $N \gg 1$  die Exponentialfunktion  $e^{-i\psi \frac{1}{N} x_j}$  bis zur Ordnung  $\frac{1}{N^2}$  entwickeln

$$I_i = \int dx_i \left( 1 - i\psi \frac{1}{N} x_j - \frac{1}{2} \psi^2 \frac{1}{N^2} x_i^2 + \dots \right) p(x_i) \quad (2.36)$$

Mit (2.15) folgt

$$I_i = 1 - \psi^2 \frac{\langle x_i^2 \rangle}{2N^2} \simeq e^{-\psi^2 \frac{\langle x_i^2 \rangle}{2N^2}} \quad (2.37)$$

Wenn wir dieses Resultat in (2.20) einsetzen folgt

$$P(y) = \frac{1}{2\pi} \int d\psi e^{i\psi y} e^{-\psi^2 \frac{\langle x^2 \rangle}{2N}} \quad (2.38)$$

wobei jetzt im Exponenten  $\frac{1}{N}$  statt  $\frac{1}{N^2}$  steht, da wir über die  $N$  Variablen  $\langle x_i^2 \rangle = \langle x^2 \rangle$  summieren mussten. Das Resultat (2.38) ist identisch mit (2.32)

12KAPITEL 2. WAHRSCHEINLICHKEITEN UND GESETZE GROSSER ZAHLEN

## Kapitel 3

# Shannon Information

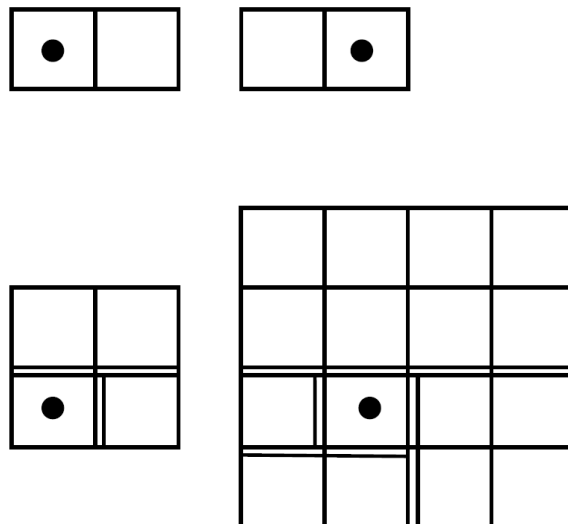


Abb. 3.1: Systeme mit zwei vier und sechzehn möglichen Zuständen, die jeweils alle mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Dementsprechend sind eine, zwei und vier Ja-Nein Fragen nötig um das System (hier dargestellt durch einen Punkt) in einem Zustand zu lokalisieren.

Wenn ein System vorliegt, das mit gleicher Wahrscheinlichkeit in zwei Zuständen sein kann (Abb. 3.1) dann benötigen wir eine Ja-Nein Frage um festzustellen in welchem Zustand sich das System befindet. Unsere Unkenntnis ist dann 1 bit. Umgekehrt sparen wir uns eine Ja -Nein Frage wenn wir erfahren in welchem Zustand sich das System befindet, wir gewinnen dann die Information  $I = \log_2 2 = 1$  bit. Bei einem System mit 4 möglichen gleichwahrscheinlichen Zuständen benötigen wir  $2 = \log_2 4$  Ja-Nein Fragen um festzustellen in welchem

Zustand es ist. etc. . Wenn ein System mit  $N$  gleichwahrscheinlichen Zuständen vorliegt gewinnen wir die Information

$$I = \log_2 N \quad (3.1)$$

wenn wir erfahren in welche Zustand sich das System befindet. Vorher war unsere Unkenntnis  $I$ .



Abb. 3.2: Claude Shannon  
1916-2001

$I$  ist das sogenannte *Shannon'sch Informationsmaß* das bis auf (eine Konstanten Faktor) )mit der Boltzmannschen Entropie übereinstimmt. Die Shannon Information sagt nichts über den Wert der Information aus. Es ist egal, ob Sie jemandem auf die Frage ob er noch eine Tasse Tee haben kann mit Ja antworten oder ob Sie die Antwort Ja am Traualtar geben, in beiden Fällen gewinnt der Fragesteller - unter der Annahme, dass die Wahrscheinlichkeit für Ja oder Nein jeweils 50% war- die Information 1 bit.

Wir können  $I$  durch die Wahrscheinlichkeiten ausdrücken mit den ein System die möglichen Zustände einnimmt. Im einfachsten Fall, dh. für zwei mögliche Zustände mit den Wahrscheinlichkeiten  $p = \frac{1}{2}$  gilt rein rechnerisch

$$I = 1 = - \left( \frac{1}{2} \log_2 \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \log_2 \frac{1}{2} \right) \quad (3.2)$$

was die Verallgemeinerung

$$I = 1 = - (p \log_2 p + (1 - p) \log_2 (1 - p)) \quad (3.3)$$

nahelegt.

Wir können zeigen dass richtig ist, indem wir eine Münze betrachten, die mit den Wahrscheinlichkeiten  $p$  und  $1-p$  Wappen oder Zahl zeigt. Nach  $m$  Würfeln ist die Zahl der möglichen Zustände  $N$ , die zu den Mittelwerten  $\langle m_+ \rangle = pm$  und  $\langle m_- \rangle = (1-p)m$  gehört, (in Analogie zu (2.7) gegeben durch

$$N = \frac{m!}{(pm)! [(1-p)m]!} \quad (3.4)$$

Unter Verwendung der Stirling'schen Formel<sup>1</sup>

$$m! \simeq \left(\frac{m}{e}\right)^m \quad (3.5)$$

folgt

$$N = \frac{m!}{(pm)! [(1-p)m]!} \quad (3.6)$$

$$\simeq \frac{\left(\frac{m}{e}\right)^m}{\left(\frac{pm}{e}\right)^{pm} \left[\frac{(1-p)m}{e}\right]^{(1-p)m}} \quad (3.7)$$

$$= p^{-pm} (1-p)^{(1-p)m} \quad (3.8)$$

Damit wird die mittlere Anzahl der ja-Nein Fragen die nötig sind um den Zustand des Systems nach  $m$  Würfeln zu lokalisieren für  $m \gg 1$

$$I = \frac{1}{m} \log_2 N = -p \log_2 p - (1-p) \log_2 (1-p) \quad (3.9)$$

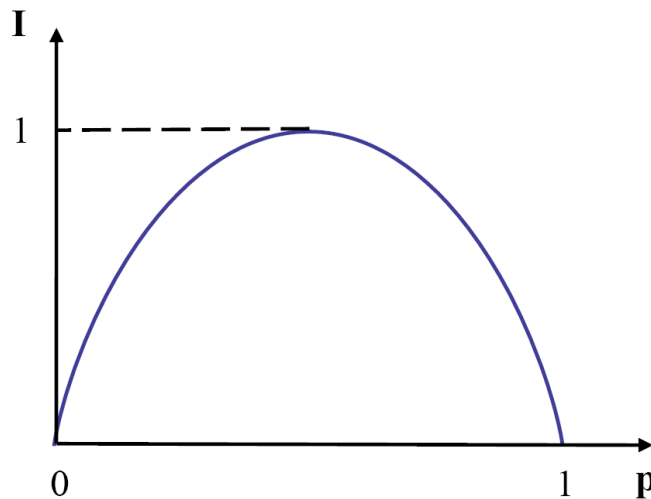


Abb. 3.3: Die Funktion  $I = -p \log_2 p - (1-p) \log_2 (1-p)$  gibt die mittlere Information an, die man gewinnt, wenn man erfährt, dass eine Münze, die mit der Wahrscheinlichkeit  $p$  bei einem Wurf Wappen zeigt wirklich Wappen zeigt.  $I$  hat erwartungsgemäß das Maximum bei  $p = \frac{1}{2}$ .

<sup>1</sup> Für  $m \gg 1$  gilt:  $\log m! = \sum_{n=1}^m \log n \simeq \int_1^m dx \log x = m \log m - (m-1)$   
 $= m \log \left(\frac{m}{e}\right)$

Die Verallgemeinerung von auf  $N$  Zustände lautet

$$I = - \sum_{i=1}^N p_i \log_2 p_i \quad (3.10)$$

*"Liegt ein System mit den Wahrscheinlichkeiten  $p_i$  in  $i = 1 \dots N$  möglichen Zuständen vor, so misst  $I$  unsere Unkenntnis über das System. Wenn wir erfahren in welchem Zustand  $i^*$  sich das System befindet, so gewinnen wir die mittlere Information  $I$  bit".*



Ludwig Boltzmann 1844-1906

**Die Shannonsche Information ist proportional Boltzmann'schen Entropie**<sup>2</sup>

$$S = k_B (\log 2) I \quad (3.11)$$

dabei ist  $k_B$  die Boltzmann'sche Konstante, deren Bedeutung wir später erläutern werden.

---

<sup>2</sup>Ludwig Boltzmann hat als erster die Entropie als Maß für die Unordnung eines Systems erkannt. Die Formel  $S = k_b \log W$ , wobei  $W$  die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Systems ist, ist auf seinem Grabstein auf dem Wiener Zentralfriedhof eingemeißelt. Wegen der anschaulicheren informationstheoretischen Deutung sind wir hier nicht historisch vorgegangen, sondern haben die Entropie über das Shannon'sche Informationsmaß eingeführt.



## Kapitel 4

# Prinzip der maximalen Entropie

Im Grenzfall langer Zeiten gilt nach Boltzmann das **Prinzip der Maximalen Entropie**, d.h. ein System strebt den Zustand an, für den die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten für das System maximal ist und daher unsere Unkenntnis über das System am größten wird. Boltzmann erklärte seinen Kinder das Prinzip so: "Wenn ihr im Wald spazieren geht, so findet ihr die Blätter niemals wie Banknoten zu Bündeln geordnet übereinander liegen, sondern völlig unordentlich am Boden verteilt. Dieser Zustand hat, da man die Blätter beliebig umordnen kann, die größte Zahl an Realisierungsmöglichkeiten und wird, wie man sieht, in der Natur angenommen."

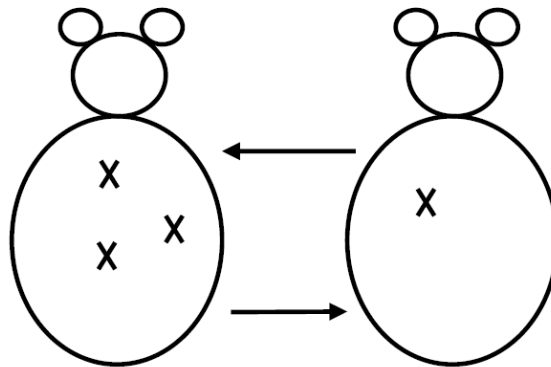
Ein schönes Beispiel an dem man das Prinzip der maximalen Entropie veranschaulichen kann, bietet das Ehrenfest'sche Flohmodell.

### 4.1 Ehrenfest'sches Flohmodell



Paul Ehrenfest 1880-1933

Flöhe die anfangs ungleich auf zwei nebeneinander sitzende Hunde verteilt sind, springen statistisch zwischen den Hunden hin und her, so dass sich die Populationen im Laufe der angleichen und die mittlere Zahl der Flöhe auf beiden Hunden gleich wird.



Flohmodell

Die Gesamtzahl der Flöhe ist  $N$ . Auf "Hund Eins" sitzen  $N_1$  Flöhe und auf "Hund Zwei"  $N - N_1$ . Die Wahrscheinlichkeit dass ein Floh abspringt ist proportional zur Zahl der Flöhe auf einem Hund. Damit wird die Wahrscheinlichkeit  $P^{t+1}(N_1)$  zur Zeit  $t + 1$  auf "Hund Eins"  $N_1$  Flöhe zu finden

$$P^{t+1}(N_1) = P^t(N_1 + 1) \frac{N_1 + 1}{N} + P^t(N_1 - 1) \frac{N - (N_1 - 1)}{N} \quad (4.1)$$

Dieser Ausdruck erklärt sich folgendermaßen. Die Wahrscheinlichkeit auf "Hund Eins" zur Zeit  $t + 1$ ,  $N_1$  Flöhe zu finden ist gleich der Summe aus zwei Wahrscheinlichkeiten, die zu Auf- und Abspringprozessen gehören: Der erste Term in (4.1) ist die Wahrscheinlichkeit, dass zur Zeit  $t$  auf "Hund Eins"  $N_1 + 1$  Flöhe saßen und einer mit der Wahrscheinlichkeit  $\frac{N_1+1}{N}$  absprang. Der zweite Term ist gleich der Wahrscheinlichkeit, dass zur Zeit  $t$ ,  $N_1 - 1$  Flöhe auf "Hund Eins" saßen, und ein Floh sprang mit der Wahrscheinlichkeit  $\frac{N_2}{N} = \frac{N-(N_1-1)}{N}$  auf von "Hund Zwei" auf "Hund Eins".

Die mittlere Anzahl

$$\langle N_1 \rangle^t = \sum_{N_1=0}^N P^t(N_1) N_1 \quad (4.2)$$

der Flöhe auf "Hund Eins" folgt indem wir mit  $N_1$  multiplizieren und summieren<sup>1</sup>, der Gleichung

$$\langle N_1 \rangle^{t+1} - \frac{N}{2} = \left(1 - \frac{2}{N}\right) \left(\langle N_1 \rangle^t - \frac{N}{2}\right) \quad (4.3)$$

d.h.

$$\langle N_1 \rangle^t - \frac{N}{2} = \left(1 - \frac{2}{N}\right)^t \left(\langle N_1 \rangle^0 - \frac{N}{2}\right) \quad (4.4)$$

Wenn zur Zeit  $t = 0$  kein Floh auf Hund eins saß ( $\langle N_1 \rangle^0 = 0$ ) nähert sich dessen mittlere Population im Laufe der Zeit exponentiell dem Mittelwert  $N/2$

$$\langle N_1 \rangle^t = \frac{N}{2} \left[1 - \left(1 - \frac{2}{N}\right)^t\right] \approx \frac{N}{2} \left[1 - e^{-\frac{t}{(N/2)}}\right] \quad (4.5)$$

---

<sup>1</sup>Bei der Summierung wurde beachtet, dass gilt:  $\sum_{N_1=0}^N N_1^2 P^t(N_1 + 1) = \sum_{L=0}^{N+1} (L - 1)^2 P^t(L)$   
 $\simeq \sum_{L=0}^N (L - 1)^2 P^t(L) = \langle N_1 \rangle^2 - 2 \langle N_1 \rangle + 1$

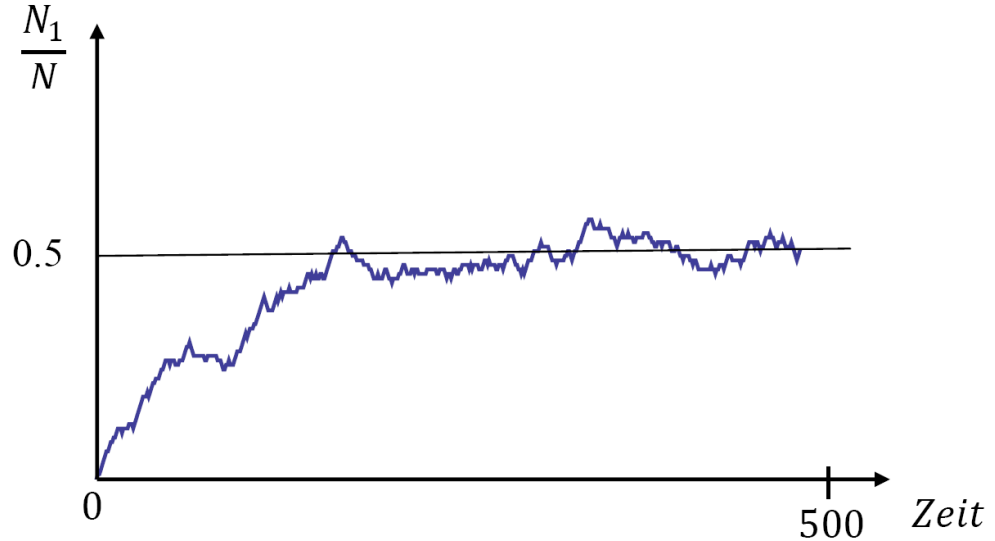


Abb. 3.3 Simulation des Flohmodells mit  $N = 100$  Flöhen. Dabei wurde von  $i = 1..N$  in jedem Zeitschritt ein Floh  $i^*$  zufällig ausgewählt und sein Wert "Floh sitzt auf Hund Eins oder auf Hund Zwei" mit der Wahrscheinlichkeit  $\frac{1}{2}$  zufällig ausgewürfelt. Man sieht deutlich wie das System im Lauf der Zeit den Zustand  $N_1/N = 1/2$  anstrebt und sich dadurch eine Zeitrichtung im System auszeichnet, obwohl dessen Dynamik völlig symmetrisch in der Zeit ist, da beide der möglichen Sprungrichtungen der Flöhe mit gleichen Wahrscheinlichkeiten auftreten

Diese Annäherung an das Gleichgewicht kommt dadurch zustande, dass für große Zeiten alle möglichen  $2^N$  Zustände des Systems gleichwahrscheinlich werden und die Verteilung  $P^t(N_1)$  sich einer Binomialverteilung  $P^\infty(N_1) = 2^{-N} \binom{N}{N_1}$  annähert die (4.1) im Grenzfall  $t \rightarrow \infty$  löst da gilt

$$\binom{N}{N_1} = \binom{N}{N_1+1} \frac{N_1+1}{N} + \binom{N}{N_1-1} \frac{N-(N_1-1)}{N} \quad (4.6)$$

Die Auszeichnung einer Zeitrichtung in diesem Ausgleichsprozess entsteht dadurch, dass der gleichverteilte Zustand die maximale Zahl  $\binom{N}{N/2}$  von Realisierungsmöglichkeiten hat und da für sehr große Werte von  $N$  (mit der Stirling'schen Formel) gilt

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \binom{N}{N/2} \Rightarrow 2^N \quad (4.7)$$

auch jede statistisch erzeugte Konfiguration mit mit Wahrscheinlichkeit 1 zu diesem Zustand gehört.

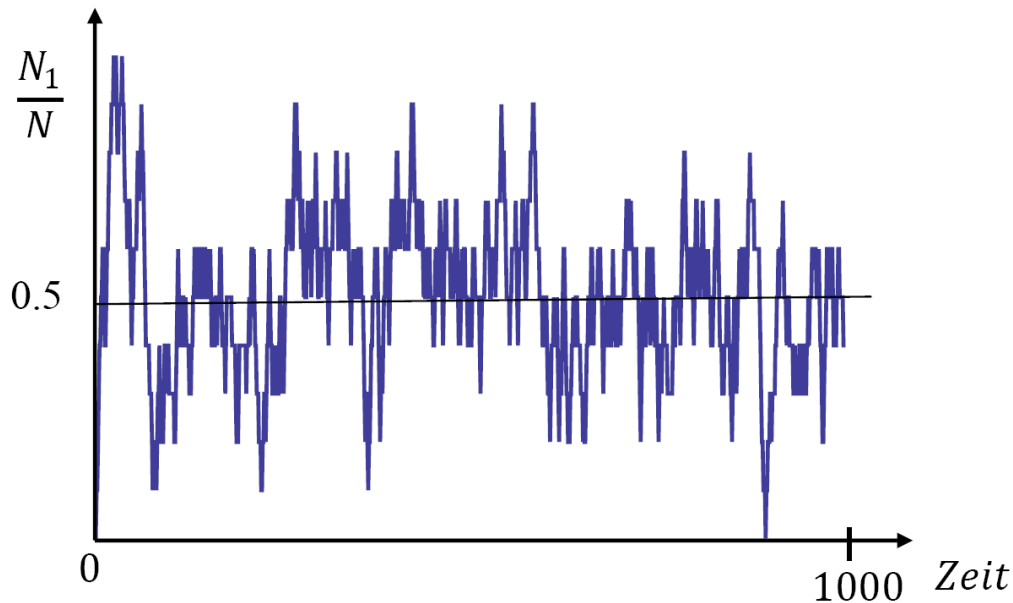


Abb. 3.3: Simulation des Flohmodells mit  $N = 10$  Flöhen nach dem gleichen Prinzip wie in Abb. 3.3. Die kleine Zahl  $N$  führt dazu, dass das System schon innerhalb von 1000 Zeitschritten zum Ausgangszustand (0 Flöhe auf Hund Eins) zurückkehrt

. Wichtig ist dabei, dass diese Auszeichnung der Zeitrichtung eine Auswirkung der Größe von  $N$  ist, die es eben nur sehr unwahrscheinlich macht, dass das System zum Anfangszustand  $N_1 = 0$  zurückkehrt. Wie die Simulation in Abb. 3.5 zeigt, kehrt für einen kleinen Wert  $N = 10$  das System schon nach etwa  $2^{10} \simeq 1000$  Zeitschritten wieder in den Anfangszustand zurück. Die Zeitrichtung ist also darauf zurückzuführen, dass ein großes System im Laufe der Zeit den Zustand maximaler Unordnung mit einer maximalen Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten annimmt. Die Entropie dieser Verteilung strebt daher im Laufe der Zeit einem Maximum zu.

Wir verwenden dieses Prinzip nun um die Wahrscheinlichkeiten in der Dichtematrix zu bestimmen. Die Idee ist, dass wir über diese Wahrscheinlichkeiten nur sehr wenig wissen und **Prinzip der maximalen Entropie** uns helfen wird die (oft wenige) vorhandene Information, als Nebenbedingungen in die Wahrscheinlichkeiten einzubauen.

## 4.2 Gleichverteilung

Der einfachste Fall tritt auf, wenn wir als Nebenbedingung nur die Aussage haben, dass die Wahrscheinlichkeiten  $\{p_i\}$  normiert sind

$$\sum_{i=1}^N p_i = 1 \quad (4.8)$$

Wir bestimmen nun das Maximum von  $S$  unter dieser Nebenbedingung. Da es um die Lage des Maximums zu finden, auf die Vorfaktoren in  $S$  nicht ankommt maximieren wir statt **(3.11)**

$$\bar{S} = (\log 2) I = - \sum_{i=1}^N p_i \log p_i \quad (4.9)$$

Indem wir die Nebenbedingung **(4.8)** über den Lagrangeparameter  $\lambda$  berücksichtigen suchen wir das Maximum der Funktion

$$A = - \sum_{i=1}^N p_i \log p_i - \lambda \left( \sum_{i=1}^N p_i - 1 \right) \quad (4.10)$$

Aus

$$\frac{\partial}{\partial p_j} A = - \log p_j - 1 - \lambda = 0 \quad (4.11)$$

folgt

$$p_j = e^{-1-\lambda} \quad (4.12)$$

und die Nebenbedingung liefert

$$\sum_{i=1}^N p_i = N e^{-1-\lambda} = 1 \quad (4.13)$$

d.h. die Gleichverteilung

$$p_j = \frac{1}{N} \quad (4.14)$$

Da ein völlig isoliertes System physikalisch wenig realistisch ist, wenden wir uns nun einem System zu, dessen mittlere Energie durch Ankopplung an ein Wärmebad vorgegeben wird.

### 4.3 Boltzmannverteilung

Jetzt geben wir die mittlere Energie

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N p_i E_i \quad (4.15)$$

des Systems vor. Indem wir die zwei Nebenbedingungen **(4.8,4.15)** bei der Maximierung der Entropie über zwei Lagrangeparameter berücksichtigen suchen wir in Analogie zu **(4.10)** das Maximum der Funktion

$$B = - \sum_{i=1}^N p_i \log p_i - \lambda_1 \left( \sum_{i=1}^N p_i - 1 \right) - \lambda_2 \left( \sum_{i=1}^N p_i E_i - \langle E \rangle \right) \quad (4.16)$$

Aus

$$\frac{\partial}{\partial p_j} B = - \log p_j - 1 - \lambda_1 - \lambda_2 E_j = 0 \quad (4.17)$$

folgt

$$p_j = e^{-1-\lambda_1} e^{-\lambda_2 E_j} \quad (4.18)$$

Mit den Abkürzungen

$$Z = e^{1+\lambda_1} \quad (4.19)$$

$$\lambda_2 = \beta \quad (4.20)$$

wird aus

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (4.21)$$

Die Normierung liefert

$$1 = \sum_{i=1}^N p_i = \sum_{i=1}^N \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (4.22)$$

d.h.

$$Z = \sum_{i=1}^N e^{-\beta E_i} \quad (4.23)$$

$Z$  entsteht durch Summation über alle Zustände des Systems und wird daher als **Zustandssumme** bezeichnet.

Aus der Nebenbedingung folgt

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N E_i e^{-\beta E_i} \quad (4.24)$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^N E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_{i=1}^N e^{-\beta E_i}} \quad (4.25)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \left( \sum_{i=1}^N e^{-\beta E_i} \right) \quad (4.26)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \quad (4.27)$$

Es stellt sich die Frage nach der physikalischen Bedeutung des Lagrangeparameters  $\beta$ .

### 4.3.1 Physikalische Bedeutung von $\beta$

Wir berechnen nun die **Zustandssumme**  $Z$  für ein Gas aus freien Teilchen und folgern aus der bekannten Zustandsgleichung des idealen Gases, dass gilt:  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . Dabei misst die Temperatur  $T$  des Systems die mittlere kinetische Energie der Teilchen.

Für ein eindimensionales Teilchen der Masse  $m$  gilt die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = E \psi \quad (4.28)$$

wobei wir periodische Randbedingungen auf der Länge  $L$  fordern

$$\psi(x + L) = \psi(x) \quad (4.29)$$

Die Lösungen von (4.28) sind

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (4.30)$$

und gehöre zum Energiewerten

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4.31)$$

Die Randbedingung (4.29) führt zu der Forderung

$$e^{ikL} = 1 \quad (4.32)$$

d.h.

$$kL = 2\pi n \text{ mit } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.33)$$

Damit werden die  $k$  Werte abzählbar

$$k = \frac{2\pi}{L} n \quad (4.34)$$

und es gilt

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 n^2 \quad (4.35)$$

Die Zustandssumme  $Z$  hat daher die Form

$$Z = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\beta E_k} \quad (4.36)$$

Wir wandeln diese Summe in ein Integral um, indem wir ausnutzen, dass der Abstand der  $k$  Werte

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} \quad (4.37)$$

für  $L \rightarrow \infty$  nach Null geht, d.h. es gilt indem (4.36) wir mit  $\frac{L}{2\pi} \Delta k = 1$  multiplizieren

$$Z = \frac{L}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \Delta k e^{-\beta E_k} \quad (4.38)$$

$$\rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\beta E_k} \quad (4.39)$$

$$= \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \quad (4.40)$$

Mit der Substitutin  $k = x\beta^{-\frac{1}{2}}$  folgt daraus

$$Z = \beta^{-\frac{1}{2}} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{\hbar^2 x^2}{2m}} = \beta^{-\frac{1}{2}} \text{const.} \quad (4.41)$$



wobei *const.* eine von  $\beta$  unabhängige Konstante ist

$$\text{const.} = \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{\hbar^2 x^2}{2m}} \quad (4.42)$$

die nach (4.24) bei der Berechnung von  $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$  herausfällt, so dass für ein Teilchen in einer Dimension gilt

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \beta^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \beta^{-1} \quad (4.43)$$

Für ein Teilchen in drei Dimensionen erhalten wir in Analogie dazu (vergl. 4.38)

$$Z_3 = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x dk_y dk_z e^{-\beta \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}} = (Z_1)^3 \quad (4.44)$$

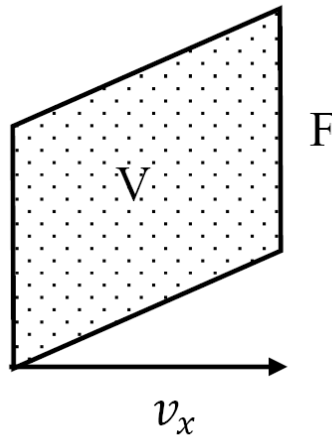
Und für  $N$  unabhängige Teilchen in drei Dimensionen schließlich

$$Z_{3N} = (Z_1)^{3N} \propto \beta^{-\frac{3N}{2}} \quad (4.45)$$

Für die mittlere Energie von  $N$  Teilchen die sich in einem dreidimensionalen Volumen  $L^3$  bewegen erhalten wir somit das **von  $\hbar$  unabhängige Resultat**

$$\langle E \rangle_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_{3N} = \frac{3N}{2} \beta^{-1} \quad (4.46)$$

Wir können also das Ergebnis (4.46) mit dem eines klassischen idealen Gases vergleichen (die Quantenmechanische Formulierung diente bei der obigen Herleitung lediglich zur zur Abzählung der Zustände).



Zur Berechnung des Druckes eines idealen Gases.

Der Druck auf eine Fläche  $F$  durch die Teilchen eines Gases im Volumen  $V$  die in der Zeit  $dt$  mit der Geschwindigkeit  $v_x$  aufprallen ist bestimmt durch das Produkt aus:

Dichte  $\frac{N}{V}$  der Teilchen  $\times$  Volumen der in der Zeit  $dt$  aufprallenden Teilchen  $\times$  Impulsänderung pro Sekunde (= Kraft) pro Teilchen

$$P_{v_x} = \left(\frac{N}{V}\right) (Fv_x dt) \left(\frac{2mv_x}{dt}\right) / F \quad (4.47)$$

Der mittlere Druck  $P = \langle P_{v_x} \rangle$  wird dann, wenn wir nur über alle Teilchen mitteln die in positiver  $x$  Richtung auf  $F$  auftreffen (das sind die Hälfte der Teilchen die sich in  $x$  Richtung bewegen)

$$P = \langle P_{v_x} \rangle = \frac{N}{V} \langle mv_x^2 \rangle = \frac{N}{V} 2 \langle E_x \rangle \quad (4.48)$$

Nach (4.43) gilt  $\langle E_x \rangle = \frac{1}{2} \beta^{-1}$ , so dass zusammen mit (4.48) folgt

$$PV = N\beta^{-1} \quad (4.49)$$

Der Vergleich mit der Zustandsgleichung eines idealen Gases mit der Temperatur  $T$

$$PV = Nk_B T \quad (4.50)$$

liefert das gesuchte Resultat

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (4.51)$$

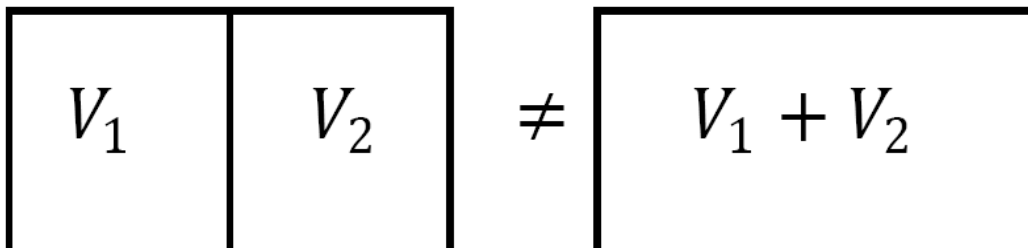
Die mittlere Gesamtenergie des Gases wird

$$\langle E \rangle = 3N \frac{1}{2} k_B T \quad (4.52)$$

und mittlere Energie pro Freiheitsgrad eines idealen Gases mit der Temperatur  $T$  hat somit den Wert

$$\frac{1}{2} k_B T \quad (4.53)$$

## 4.4 Gibbs'sches Paradoxon



Gibbs'sches Paradoxon: Bei einem idealen Gas ist die Entropie des zusammengesetzten Systems  $S(V_1 + V_2)$  nicht gleich der Summe aus den einzelnen Entropien  $S(V_1 + V_2) \neq S(V_1) + S(V_2)$

Das Paradoxon besteht darin, dass aus klassischen Formel für die Entropie eines idealen Gases (das falsche Resultat) folgt, dass die Entropie eines aus zwei Teilen zusammengesetzten Systems nicht gleich der Summe der Entropien der Einzelsysteme ist. Die Lösung erfolgt, indem man durch einen Faktor bei der Berechnung der Entropie berücksichtigt, dass die Teilchen identisch sind.

Wir beginnen mit der Berechnung der Zustandssumme  $Z_1$  eines Teilchens in einer Dimension. Nach (4.41) gilt

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \frac{L}{2\pi} \int dk e^{-\beta \frac{(\hbar k)^2}{2m}} & (4.54) \\
 &= \frac{L}{h} \int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \\
 &= \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \\
 &= \frac{L}{\lambda}
 \end{aligned}$$

d.h.

$$Z_1 = \frac{L}{\lambda} \quad (4.55)$$

wobei

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (4.56)$$

Dieser Ausdruck (4.56) ist von der Größenordnung der **thermischen de Broglie Wellenlänge**  $\lambda_{Th}$ , denn es gilt

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T & (4.57) \\
 \Rightarrow p &= \sqrt{\langle p^2 \rangle} = \sqrt{m k_B T} \\
 \Rightarrow \lambda_T &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{m k_B T}}
 \end{aligned}$$

So lange wie die thermische de Broglie Wellenlänge sehr viel kleiner ist als der mittlere Teilchenabstand  $a$

$$\lambda_T \ll a \quad (4.58)$$

können Quanteneffekte vernachlässigt werden. Wir werden dies im nächsten Abschnitt im Rahmen der "**quasiklassischen Näherung**" ausnutzen.

Für die kanonische Gesamtheit mit

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (4.59)$$

wird die Entropie

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i p_i \log p_i \\ &= -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} (-\beta E_i - \log Z) \\ &= k_B (\beta \langle E \rangle + \log Z) \end{aligned} \quad (4.60)$$

Für ein ideales Gas gilt nach (4.52)

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.61)$$

Da die  $N$  Teilchen unabhängig voneinander sind folgt für die Zustandssumme  $Z$  eines idealen Gases

$$Z = (Z_1)^{3N} = \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (4.62)$$

Damit wird die Entropie des idealen Gases

$$S = k_B \left[ \frac{3}{2} N + N \log \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) \right] \quad (4.63)$$

Für zwei Systeme mit  $N_1, V_1$  und  $N_2, V_2$  folgt

$$\begin{aligned} &S(N_1, V_1) + S(N_2, V_2) \\ &= k_B \left[ \frac{3}{2} N_1 + N_1 \log \left( \frac{V_1}{\lambda^3} \right) \right] \\ &\quad + k_B \left[ \frac{3}{2} N_2 + N_2 \log \left( \frac{V_2}{\lambda^3} \right) \right] \\ &\neq k_B \left[ \frac{3}{2} (N_1 + N_2) + (N_1 + N_2) \log \left( \frac{V_1 + V_2}{\lambda^3} \right) \right] \\ &= S(N_1 + N_2, V_1 + V_2) \end{aligned}$$

Die obige Entropie (4.63) ist nicht extensiv obwohl dies zu erwarten ist, da die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines zusammengesetzten Systems gleich dem Produkt der Realisierungsmöglichkeiten der Einzelsystems ist (man denke nur an zwei Würfel) und daher die Entropien (als Logarithmen dieser

Größen) sich addieren sollten.

In der Zustandssumme

$$Z = \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} \int d^3 p_1 \dots \int d^3 p_N e^{-\frac{\beta}{2m}(\vec{p}_1^2 + \dots + \vec{p}_N^2)} \quad (4.64)$$

gehört zu allen  $N!$  Permutationen

$$\begin{aligned} & \vec{p}_1 \vec{p}_2 \vec{p}_3 \dots \vec{p}_N \\ & \vec{p}_2 \vec{p}_1 \vec{p}_3 \dots \vec{p}_N \\ & \dots \\ & \vec{p}_N \vec{p}_{N-1} \dots \vec{p}_1 \end{aligned} \quad (4.65)$$

der gleiche Zustand, da es sich um identische, d.h nicht unterscheidbare Teilchen handelt.

Zustandssumme muss daher korrigiert werden zu

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} \int d^3 p_1 \dots \int d^3 p_N e^{-\frac{\beta}{2m}(\vec{p}_1^2 + \dots + \vec{p}_N^2)} \quad (4.66)$$

Dies liefert

$$\log Z = N \log \left(\frac{V}{\lambda^3}\right) - \log N! \quad (4.67)$$

woraus für  $N \gg 1$  mit der Stirling'schen Formel  $N! \simeq \left(\frac{N}{e}\right)^N$  folgt

$$\log Z = N \left( \log \left(\frac{V}{N\lambda^3}\right) + 1 \right) \quad (4.68)$$

Dies führt zu einer extensiven Entropie

$$\begin{aligned} S &= k_B N \left[ \frac{5}{2} + \log \left(\frac{V}{N\lambda^3}\right) \right] \\ & \quad k_B N \left[ \frac{5}{2} + \log \left(\frac{1}{\rho\lambda^3}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.69)$$

für die gilt

$$S(N_1, V_1) + S(N_2, V_2) = S(N_1 + N_2, V_1 + V_2) \quad (4.70)$$

da die Dichte  $\rho = \frac{N}{V}$  für alle betrachteten Systeme gleich groß ist

$$\rho = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \quad (4.71)$$

## 4.5 Zustandsdichte

Wir schreiben nun die Zustandssumme

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (4.72)$$

in der Form<sup>2</sup>

$$Z = \int dE \rho(E) e^{-\beta E} \quad (4.73)$$

und berechnen die dabei auftretende **Zustandsdichte**  $\rho(E)$  für das ideale Gas. Der resultierende Ausdruck vermittelt ein anschauliches Bild dafür, dass die relativen Fluktuationen in einem thermodynamischen System mit sehr vielen Freiheitsgraden klein sind.

Die Zustandssumme  $Z$  für ein Teilchen eines idealen Gases in einer Dimension ist nach (4.41)

$$Z = \frac{L}{h} \int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (4.74)$$

dabei ist

$$\frac{L dp}{h} \quad (4.75)$$

die Zahl der Zustände im Phasenraumvolumen

$$L dp \quad (4.76)$$

(Nach der Heisenberg'schen Unschärferelation benötigt ein Zustand im zweidimensionalen Phasenraum mindestens das "Volumen"  $\Delta x \Delta p \simeq h$ ).

Mit

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} \\ p &= \sqrt{2mE} \\ dE &= \frac{p}{m} dp \\ dp &= \sqrt{\frac{m}{2E}} dE \end{aligned} \quad (4.77)$$

folgt

$$\begin{aligned} Z &= \frac{L}{h} \int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \\ &= 2 \frac{L}{h} \int_0^\infty dE \sqrt{\frac{m}{2E}} e^{-\beta E} \\ &= \int_0^\infty dE \rho(E) e^{-\beta E} \end{aligned} \quad (4.78)$$

wobei die **Zustandsdichte**  $\rho(E)$  gegeben ist durch

$$\rho(E) = 2 \frac{L}{h} \sqrt{\frac{m}{2E}} = \frac{L}{h} \sqrt{2m} E^{-\frac{1}{2}} \quad (4.79)$$

<sup>2</sup>In  $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$  wird über alle Energiezustände  $E_i$  summiert. Falls mehrere Energiezustände entartet sind tritt der gleiche Faktor in der Zustandssumme mehrfach auf und wir können schreiben als  $Z = \sum_k \rho_k e^{-\beta E_k}$  wobei die Summe jetzt über alle verschiedenen Energiezustände  $E_k$  läuft und  $\rho_k$  den Entartungsgrad des jeweiligen Energieniveaus angibt. Die Energiezustandsdichte  $\rho(E)$  ist nichts anderes als die kontinuierliche Version dieses Entartungsgrades  $\rho_k$ .

Die Zustandsdichte lässt sich auch direkt berechnen über

$$\rho(E) = \frac{L}{h} \int dp \delta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) \quad (4.80)$$

denn mit (4.77) wird daraus

$$\rho(E) = \frac{L}{h} \int dE' \sqrt{\frac{m}{2E'}} \delta(E - E') = \frac{L}{h} \sqrt{2mE}^{-\frac{1}{2}} \quad (4.81)$$

Analog zu (4.80) folgt für  $N$  Teilchen mit  $3N$  Freiheitsgraden

$$\rho(E) = \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} \int dp_1 \dots dp_{3N} \delta\left(E - \frac{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2}{2m}\right) \quad (4.82)$$

Mit  $p_i = x_i \sqrt{E}$  und  $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$  folgt daraus

$$\rho(E) = \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} \int dx_1 \dots dx_{3N} \delta\left[E \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^{3N} x_i^2}{2m}\right)\right] \quad (4.83)$$

$$= E^{\frac{3N}{2}-1} \int dx_1 \dots dx_{3N} \delta\left[1 - \frac{\sum_{i=1}^{3N} x_i^2}{2m}\right] \quad (4.84)$$

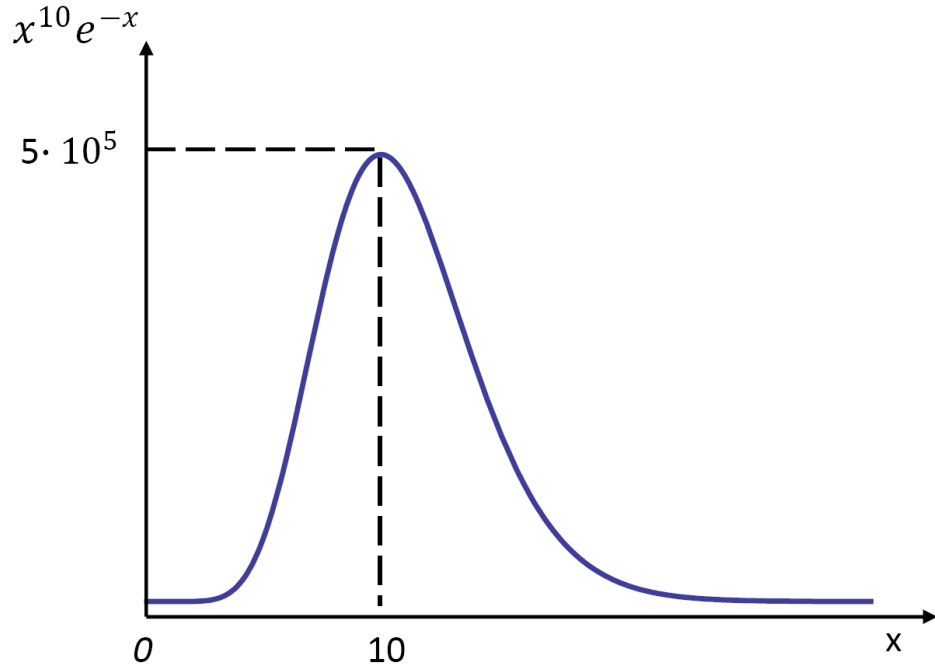
$$\propto E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (4.85)$$

Die Zustandssumme für ein ideales Gas aus  $N$  Teilchen wird damit in Analogie zu (4.78)

$$Z_{3N} = \int dE \rho(E) e^{-\beta E} \quad (4.86)$$

$$\propto \int dE E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\beta E} \quad (4.87)$$

$$= \int dE e^{-\beta E + (\frac{3N}{2}-1) \log E} \quad (4.88)$$



Die Funktion  $x^N e^{-x}$  zeigt schon für  $N = 10$  ein sehr hohes scharfes Maximum bei  $x \simeq 10$ .

Wie Abb. zeigt hat durch den starken Anstieg von  $E^{\frac{3N}{2}-1}$  das Integral ein scharfes Maximum (bei dem Maximum  $E^*$  des Exponenten) für das gilt

$$\frac{d}{dE} \left[ -\beta E + \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) \log E \right]_{E^*} = 0 \quad (4.89)$$

d.h.

$$E^* = \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) k_B T \quad (4.90)$$

Für  $N \gg 1$  ist  $E^*$  gleich der mittleren Energie des idealen Gases

$$\langle E \rangle = \frac{3N}{2} k_B T \quad (4.91)$$

Abb. zeigt, dass das scharfe Maximum in der Energieverteilung eine Konsequenz der großen Anzahl der Freiheitsgrade des Systems ist.

Wir berechnen nun allgemein die spezifische Wärme  $C$

$$C = \frac{d}{dT} \langle E \rangle \quad (4.92)$$

eines Systems im Wärmebad der Temperatur  $T$  und zeigen, dass sie proportional zu dem Schwankungsquadrat der Energie des Systems ist .

Nach (4.24) gilt allgemein

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \quad (4.93)$$



so dass folgt

$$C = \left( -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z \right) \left( \frac{d}{dT} \beta \right) \quad (4.94)$$

$$= \frac{-1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (4.95)$$

$$= \frac{1}{k_B T^2} \frac{(\sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i})(\sum_i E_i e^{-\beta E_i}) - (\sum_i E_i e^{-\beta E_i})^2}{(\sum_i e^{-\beta E_i})^2} \quad (4.96)$$

$$= \frac{1}{k_B T^2} \left( \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) \quad (4.97)$$

Für das ideale Gas gilt speziell  $\langle E \rangle = \frac{3N}{2} k_B T$  d.h.

$$C = \frac{d}{dT} \langle E \rangle = \frac{3N}{2} k_B \quad (4.98)$$

Damit folgt, dass die relativen Energieschwankungen beim idealen Gas für  $N \gg 1$  sehr klein werden

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.99)$$

## 4.6 Quasiklassische Näherung

Im Folgenden zeigen wir, dass für den Grenzfall der quasiklassischen Näherung, bei der wir die Nichtvertauschbarkeit der quantenmechanischen Operatoren vernachlässigen, die Zustandssumme (und entsprechend auch die Mittelwerte) als Integrale über den Phasenraum darstellbar sind. Die Näherung heisst "quasi"-klassisch, da bei der Integration über einen  $2n$ -Dimensionalen Phasenraum stets noch ein Vorfaktor  $(1/h)^n$  bleibt, der für die richtige Abzählung der Zustände sorgt.

Wir betrachten zunächst in einer Dimension ein Teilchen der Masse  $m$  im Potential  $V$  mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x) \quad (4.100)$$

und den Eigenzuständen  $|i\rangle$  die zu den Eigenwerten  $E_i$  gehören

$$\hat{H} |i\rangle = E_i |i\rangle \quad (4.101)$$

Die Zustandssumme wird dann

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i \langle i | e^{-\beta \hat{H}} | i \rangle = \text{Spe}^{-\beta \hat{H}} \quad (4.102)$$

Da die Spur unabhängig von der Basis ist<sup>3</sup>, können wir als Basis die Eigenzustände

$$|p\rangle \quad (4.103)$$

---

<sup>3</sup> $\sum_i \langle i | \hat{A} | i \rangle = \sum_\nu \sum_\mu \sum_i \langle i | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | i \rangle =$   
 $= \sum_\nu \sum_\mu \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \sum_i \langle \mu | i \rangle \langle i | \nu \rangle = \sum_\nu \sum_\mu \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \delta_{\nu, \mu} =$   
 $= \sum_\nu \langle \nu | \hat{A} | \nu \rangle$

des Impulsoperators für ein freies Teilchen mit periodischen Randbedingungen im "Volumen"  $L$  betrachten, für die gilt

$$\hat{p}|p\rangle = p|p\rangle$$

Die Komponenten der Eigenwerte  $p = \hbar k$  sind abzählbar und es gilt nach (4.34)

$$p = \hbar \frac{2\pi}{L} n; n = 0, \pm 1, \dots \quad (4.104)$$

Damit wird mit

$$\begin{aligned} Z &= \sum_p \langle p| e^{-\beta \hat{H}} |p\rangle \quad (4.105) \\ &= \left(\frac{L}{h}\right) \int dp \langle p| e^{-\beta \hat{H}} |p\rangle \\ &= \left(\frac{L}{h}\right) \int dp \int dx \langle p| e^{-\beta \hat{H}} |x\rangle \langle x| p\rangle \end{aligned}$$

wobei wir schließlich noch  $\int dx |x\rangle \langle x| = 1$  eingeschoben haben.

Jetzt machen wir die *quasiklassische Näherung* und vernachlässigen für  $\lambda \ll a$  die Nichtvertauschbarkeit von  $\hat{p}$  und  $x$  so dass gilt

$$e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\beta \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})\right)} = e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}} e^{-\beta V(\hat{x})} + O(\hbar) \quad (4.106)$$

Damit wird

$$\begin{aligned} \langle p| e^{-\beta \hat{H}} |p\rangle &= \langle p| e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}} e^{-\beta V(\hat{x})} |x\rangle \quad (4.107) \\ &= e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} e^{-\beta V(p)} \langle p| x\rangle \end{aligned}$$

wobei wir  $\langle p| e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}} = e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \langle p|$  und  $e^{-\beta V(\hat{x})} |x\rangle = |x\rangle e^{-\beta V(x)}$  verwendet haben, um Operatoren durch Eigenwerte zu ersetzen.

Aus ... folgt damit

$$Z = \left(\frac{L}{h}\right) \int dp \int dx e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} e^{-\beta V(x)} \langle p| x\rangle \langle x| p\rangle \quad (4.108)$$

Mit

$$\langle x| p\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{\frac{i}{\hbar} px} \quad (4.109)$$

erhalten wir daraus schließlich das - bis auf den Vorfaktor  $\left(\frac{1}{h}\right)$ - **quasi-klassische Resultat**

$$Z = \left(\frac{1}{h}\right) \int dp \int dx e^{-\beta \left[\frac{p^2}{2m} + V(x)\right]} + O(\hbar) \quad (4.110)$$

wobei die Zustandssumme in ein Integral über den Phasenraum umgewandelt wird.

Die Verallgemeinerung von (4.110) auf ein Gas von  $N$  Teilchen, die über ein Potential  $V(\vec{x}_i - \vec{x}_j)$  wechselwirkenden - und sie sich auch noch in einem im äußeren Potential  $\phi$  befinden können - lautet mit der Hamiltonfunktion

$$H(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j}^N V(\vec{x}_i - \vec{x}_j) + \sum_i^N \phi(\vec{x}_i) \quad (4.111)$$

$$Z = \left(\frac{1}{h}\right)^{3N} \int d^{3N}p \int d^{3N}x \exp[-\beta H(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)] + O(\hbar) \quad (4.112)$$

Diese Gleichung ist die klassische Näherung des quantenmechanischen Ausdrucks

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i \langle i | e^{-\beta \hat{H}} | i \rangle \quad (4.113)$$

für die Zustandssumme.



# Kapitel 5

## Erster Hauptsatz

Der erste Hauptsatz ist ein Erhaltungssatz für die Mittelwerte eines Vielteilchensystems.

Wir führen diese Mittelwerte ein, indem wir die kanonische Verteilung verallgemeinern und ausser der mittleren Energie noch als zusätzliche Nebenbedingungen die mittlere Teilchenzahl und das mittlere Volumen konstant halten und dann die Entropie maximieren.

Wir erinnern an die Vorgehensweise (4.15) zur Herleitung der **kanonischen Verteilung** bei der die mittlere Energie  $\langle E \rangle$  fixiert wurde.

Es wurde die Entropie

$$S = - \sum_i p_i \log p_i \quad (5.1)$$

mit den 2 Nebenbedingungen

$$\sum_i p_i = 1 \quad (5.2)$$

$$\sum_i p_i E_i = \langle E \rangle \quad (5.3)$$

(mit Hilfe der Lagrangeparameter  $\lambda_0$  und  $\lambda_1$ ) maximiert. Das Resultat war (4.18)

$$p_i = \frac{e^{-\lambda_1 E_i}}{Z} \text{ mit } Z = \sum_i e^{-\lambda_1 E_i} \text{ und } \lambda_1 = \beta \quad (5.4)$$

sowie

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \log Z \quad (5.5)$$

Wir halten jetzt zusätzlich die mittlere Teilchenzahl  $\langle N \rangle$  fest und gelangen zur **großkanonischen Verteilung** indem wir die Entropie (4.48) unter den 3 Nebenbedingungen

$$\sum_i p_i = 1 \quad (5.6)$$

$$\sum_i p_i E_i = \langle E \rangle \quad (5.7)$$

$$\sum_i p_i N_i = \langle N \rangle \quad (5.8)$$

mit Hilfe der Lagrangeparameter  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  maximieren. Analog zu (4.48) erhalten wir dann

$$p_i = \frac{e^{-\lambda_1 E_i - \lambda_2 N_i}}{Z} \text{ mit } Z = \sum_i e^{-\lambda_1 E_i - \lambda_2 N_i} \text{ und } \lambda_1 = \beta \quad (5.9)$$

sowie

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \lambda_1} \log Z \quad (5.10)$$

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \lambda_2} \log Z \quad (5.11)$$

Es soll hier betont werden, dass  $i$  einen Zustand bezeichnet, der zu einer bestimmten Energie mit einer Teilchenzahl  $N_i$  gehört. Wir werden  $Z = \sum_i e^{-\lambda_1 E_i - \lambda_2 N_i}$  später noch für ein ideales Gas explizit berechnen.

Der Schritt zur **verallgemeinerten großkanonischen Verteilung** erfolgt dann, indem wir zusätzlich nur noch das mittlere Volumen fixieren. Wir maximieren also die Entropie (4.48) unter den Nebenbedingungen

$$\sum_i p_i = 1 \quad (5.12)$$

$$\sum_i p_i E_i = \langle E \rangle \quad (5.13)$$

$$\sum_i p_i N_i = \langle N \rangle \quad (5.14)$$

$$\sum_i p_i V_i = \langle V \rangle \quad (5.15)$$

mit Hilfe der Lagrangeparameter  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  und erhalten

$$p_i = \frac{e^{-\lambda_1 E_i - \lambda_2 N_i - \lambda_3 V_i}}{Z} \text{ mit } Z = \sum_i e^{-\lambda_1 E_i - \lambda_2 N_i} \text{ und } \lambda_1 = \beta \quad (5.16)$$

sowie

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \lambda_1} \log Z \quad (5.17)$$

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \lambda_2} \log Z \quad (5.18)$$

$$\langle V \rangle = -\frac{\partial}{\partial \lambda_3} \log Z \quad (5.19)$$

Zur **Herleitung des ersten Hauptsatzes** betrachten wir nun die Boltzmann'sche Entropie des durch (5.16) beschriebenen Systems

$$S = -k_B \sum_i p_i \log p_i \quad (5.20)$$

$$= k_B \sum_i p_i [\lambda_1 E_i + \lambda_2 N_i + \lambda_3 V_i] + k_B \log Z \quad (5.21)$$

$$= k_B [\lambda_1 \langle E \rangle + \lambda_2 \langle N \rangle + \lambda_3 \langle V \rangle + \log Z] \quad (5.22)$$

Daraus folgt

$$dS = k_B [d\lambda_1 \langle E \rangle + d\lambda_2 \langle N \rangle + d\lambda_3 \langle V \rangle] \quad (5.23)$$

$$+ \lambda_1 d \langle E \rangle + \lambda_2 d \langle N \rangle + \lambda_3 d \langle V \rangle + d \log Z] \quad (5.24)$$

Da gilt

$$d \log Z = \sum_{k=1}^3 \left( \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \log Z \right) d\lambda_k \quad (5.25)$$

$$= - [d\lambda_1 \langle E \rangle + d\lambda_2 \langle N \rangle + d\lambda_3 \langle V \rangle] \quad (5.26)$$

erhalten wir aus **(5.23)**

$$dS = k_B [\lambda_1 d \langle E \rangle + \lambda_2 d \langle N \rangle + \lambda_3 d \langle V \rangle] \quad (5.27)$$

Mit  $\lambda_1 = \beta = \frac{1}{k_B T}$  und den Definitionen

$$\lambda_2 = -\mu\beta \quad (5.28)$$

$$\lambda_3 = p\beta \quad (5.29)$$

erhalten wir indem wir für die Mittelwerte der Einfachheit halber nur noch die Buchstaben schreiben

$$\langle E \rangle \Rightarrow E \quad (5.30)$$

$$\langle N \rangle \Rightarrow N \quad (5.31)$$

$$\langle V \rangle \Rightarrow V \quad (5.32)$$

aus

$$dS = \frac{1}{T} [dE - \mu dN + p dV] \quad (5.33)$$

Durch Umordnen folgt daraus der **"Erste Hauptsatz" den wir als Änergiesatz für Mittelwerte bezeichnen können**

$$dE = T dS + \mu dN - p dV \quad (5.34)$$

d.h. in Worten: Die Änderung  $dE$  der mittleren inneren Energie erfolgt durch Teilchenzufuhr  $dN$  Volumenänderung  $dV$  und Entropieänderung  $dS$ .

Dabei sind.

(a)  $\mu$  das **"Chemische Potential"** das die Energieänderung  $dE$  angibt, wenn bei festgehaltener Entropie ( $dS = 0$ ) und bei festgehaltenem Volumen ( $dV = 0$ ) dem System ein Teilchen zugefügt wird.

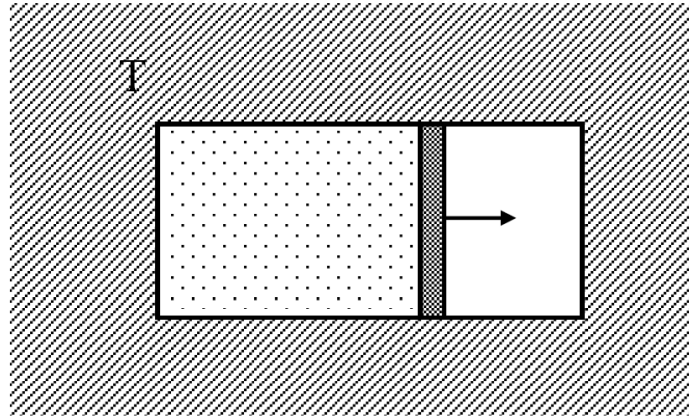
$$dE = \mu dN \quad (5.35)$$

(b)  $p$  ist der **Druck**, der die Änderung der Energie angibt, wenn bei festgehaltener Entropie und bei fester Teilchenzahl das Volumen variiert wird.

$$dE = -p dV \quad (5.36)$$

$$p dV = (pF) dx = \text{Kraft} \times \text{Weg} \quad (5.37)$$

(c) Bleibt die Frage was ist  $T dS$  ?



Ein ideales Gas expandiert in einem Wärmebad mit der Temperatur  $T$ .

Wir betrachten hierzu das Verhalten der Entropie eines idealen Gases

$$S = k_B N \left[ \frac{5}{2} + \log(\lambda^{-3}) + \log\left(\frac{V}{N}\right) \right] \quad (5.38)$$

wenn das Gas bei festgehaltener Temperatur d.h. wie in Abb. dargestellt in einem Wärmebad expandiert:

1. Volumenänderung:

$$V_0 \rightarrow V_1 \quad (5.39)$$

2. Entropieänderung :

$$S_1 - S_0 = k_B N \log\left(\frac{V_1}{V_0}\right) \quad (5.40)$$

3. Die vom idealen Gas geleistete Arbeit (Moleküle klopfen und drücken Kolben raus) wird wenn wir die Zustandsgleichung des idealen Gases  $pV = Nk_B T$  verwenden

$$\int_{V_0}^{V_1} p dV = Nk_B T \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = Nk_B T \log\left(\frac{V_1}{V_0}\right) \quad (5.41)$$

4. Die Änderung der inneren Energie  $E = \frac{3N}{2} k_B T$  des Gases ist bei festgehaltener Temperatur Null:

$$dE = 0 \quad (5.42)$$

5. Die Wärmemenge, d.h. die Energie  $Q_1 - Q_0$  die dem Wärmebad entnommen wurde, ist gleich der geleisteten Arbeit

$$Q_1 - Q_0 = Nk_B T \log\left(\frac{V_1}{V_0}\right) \quad (5.43)$$

Aus dem 1. Hauptsatz folgt

$$S_1 - S_0 = k_B N \log\left(\frac{V_1}{V_0}\right) = \frac{1}{T} \int_{V_0}^{V_1} p dV \quad (5.44)$$

und mit erhalten wir

$$\frac{1}{T} \int_{V_0}^{V_1} p dV = \frac{Q_1 - Q_0}{T} \quad (5.45)$$



woraus schließlich die Verbindung der Entropieänderung mit der, dem Wärmebad entnommenen Wärmemenge folgt

$$\Delta S = k_B N \log \left( \frac{V_1}{V_0} \right) = \frac{\Delta Q}{T} \quad (5.46)$$

Der erste Hauptsatz erhält damit die Form

$$dE = dQ + \mu dN - p dV \quad (5.47)$$

dh. die Änderung der inneren Energie erfolgt durch Änderung der zugeführten Wärmemenge oder durch Teilchenzahländerung oder durch Volumenänderung.