

STATISTISCHE THERMODYNAMIK

Von

Prof. Dr. G. H. Findenegg

Institut für Physikalische Chemie der Ruhr-Universität Bochum

Mit 45 Abbildungen und 13 Tabellen



**DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG
DARMSTADT 1985**

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Grundzüge der physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen/hrsg von R. Haase. –
Darmstadt: Steinkopff
NE: Haase, Rolf [Hrsg.]
Bd. 2. Findenegg, Gerhard H.: Statistische Thermodynamik. – 1985

Findenegg, Gerhard H.:

Statistische Thermodynamik/von G. H. Findenegg. – Darmstadt: Steinkopff, 1985.
(Grundzüge der physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen; Bd. 2)
ISBN 3-7985-0650-7

Alle Rechte vorbehalten
(insbesondere des Nachdrucks und der Übersetzung)

Kein Teil dieses Buches darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Xerographie, Mikrofilm, unter Verwendung elektronischer Systeme oder anderer Reproduktionsverfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. Bei Herstellung einzelner Vervielfältigungsstücke des Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist nach § 54, Abs. 2 URG eine Vergütung an den Verlag zu entrichten, über deren Höhe der Verlag Auskunft erteilt.

© 1985 by Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG, Darmstadt

Verlagsredaktion: Juliane K. Weller – Herstellung: Heinz J. Schäfer

Printed in Germany

Satzherstellung: K + V Fotosatz GmbH, Beerfelden
Druck: Betz-Druck, Darmstadt

1 Grundlagen

1.1 Einleitung

Das Ziel der statistischen Theorie der Materie ist es, die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines makroskopischen Systems aus den Eigenschaften der Moleküle zu erklären und vorherzusagen. Die einzelnen Moleküle können sich in vielen verschiedenen Zuständen befinden, so daß der mikroskopische Zustand eines Vielteilchensystems niemals genau bekannt ist. Der makroskopische Zustand des Systems hängt aber nicht vom Zustand der Moleküle im einzelnen, sondern nur von *statistischen Mittelwerten* der Molekülzustände ab. Wir wollen uns dies am Beispiel des Drucks eines Gases veranschaulichen. Nach der kinetischen Gastheorie ist der Druck die zeit- und flächenbezogene Impulsänderung bei der Reflexion einer großen Zahl von Molekülen. Da sich diese im Gas völlig ungeordnet bewegen, wird die Zahl der Stöße auf eine kleine Fläche zeitlich stark schwanken. Diese fluktuierende Kraft führt bei kleinen suspendierten Teilchen zur sogenannten *Brownschen Bewegung*. Wenn man den Druck des Gases bestimmen will, ist man an diesen Fluktuationen aber nicht interessiert und mittelt über eine große Zahl von Stößen, indem man die Kraft auf eine hinreichend große Fläche mißt. Der Druck hängt somit nur von der *mittleren* Teilchendichte des Gases und der *mittleren* kinetischen Energie der Moleküle ab. Auch andere Eigenschaften von Gasen und kondensierten Stoffen können mit molekular-statistischen Methoden behandelt werden. Hierzu zählen sowohl die Gleichgewichtseigenschaften als auch Transportgrößen. Die gemeinsame Grundlage dieser verschiedenen Theorien bildet die *Statistische Mechanik*.

Die *Statistische Thermodynamik* stellt eine molekular-statistische Theorie der Gleichgewichtseigenschaften von Systemen dar. Die mikroskopische Beschreibung geht von den mechanischen und quantenmechanischen Moleküleigenschaften (Masse, Impuls, Energieeigenwerte) und den zwischenmolekularen Wechselwirkungen aus. Die Thermodynamik hingegen benutzt zur Beschreibung des Systems Begriffe wie Temperatur, Wärme, oder Entropie, deren atomistische Bedeutung zunächst unbekannt ist. Eine generelle Verknüpfungsgleichung zwischen diesen makroskopisch-thermodynamischen Größen und den mikroskopischen Eigenschaften eines Systems ist die Beziehung

$$S = -k \sum_s p_s \ln p_s, \quad [1.1]$$

wo S die Entropie und p_s die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes s des Systems darstellt; k ist eine universelle Konstante (*Boltzmann-Konstante*). Die ersten drei Kapitel des Buches behandeln die Grundlagen der Statistischen Thermodynamik und machen plausibel, wie man zu Gl. [1.1] und anderen grundlegenden Beziehungen kommt. Eine vertiefte Behandlung dieser Probleme findet man in weiterführenden Lehrbüchern.

1.2 Quantenzustände von Molekülen und Systemen

Um die thermodynamischen Eigenschaften makroskopischer Systeme mit den Eigenschaften der Moleküle zu verknüpfen, müssen wir zunächst einige wichtige Größen und Symbole einführen.

Die Quantenzustände isolierter Moleküle (*Teilchen*) werden durch Eigenfunktionen ψ_s (klein psi) und entsprechende Energieeigenwerte ε_s charakterisiert; die quantenmechanische Natur der einzelnen Zustände ψ_s (zum Beispiel die Form der Wellenfunktionen) ist für viele Probleme der Statistischen Thermodynamik ohne Bedeutung. Häufig haben mehrere Quantenzustände eines Teilchens den gleichen Energieeigenwert ε_i ; die Zahl der gleichwertigen Zustände zu einem Energieniveau ε_i wird mit dem Symbol g_i bezeichnet und Entartungsgrad genannt. Zum Beispiel gehören beim *Bohrschen* H-Atom zu jedem Wert der Hauptquantenzahl n insgesamt n^2 Quantenzustände gleicher Energie. Das niedrigste Energieniveau ε_1 ist daher nicht entartet ($g_1 = 1$), das zweite Energieniveau ε_2 ist 4fach entartet ($g_2 = 4$), usw. Anstelle einer Abzählung der einzelnen Quantenzustände ψ_s ($s = 1, 2, \dots$) kann man also auch die Energieniveaus ε_i zählen und diese mit dem jeweiligen Entartungsgrad g_i multiplizieren. Die Indizierung s bezieht sich stets auf die Summierung über Einzelzustände (englisch *states*), die Indizierung i deutet eine Summierung über Energieniveaus von Teilchen an.

Die *Schrödinger-Gleichung* ist im Prinzip auch auf makroskopische Systeme anwendbar und liefert die Eigenfunktionen des Systems Ψ_s (groß psi) und die zugehörigen Energieeigenwerte E_s . Die verschiedenen Eigenfunktionen Ψ_s werden auch als *Mikrozustände* des Systems bezeichnet; sie können im einfachsten Fall auf einer Vielfalt von Anordnungsmöglichkeiten von unterscheidbaren Teilchen beruhen (siehe unten). In makroskopischen Systemen gibt es meist eine große Zahl von Mikrozuständen gleicher oder sehr ähnlicher Energie. Wir können solche Zustände zu einem gemeinsamen Energieniveau E_j zusammenfassen; die Zahl dieser Zustände bezeichnen wir mit dem Symbol W_j (in anderen Werken auch Ω_j). Die Zahl der Mikrozustände W_j eines Energieniveaus E_j des Systems hat somit formal eine analoge Bedeutung wie der Entartungsgrad g_i eines Energieniveaus ε_i von Einzelteilchen. Auch hier müssen wir stets beachten, ob wir die Quantenzustände (Mikrozustände) des Systems mit ihren Energieeigenwerten E_s einzeln betrachten (in diesem Fall verwenden wir wieder den Index s) oder von den Energieniveaus E_j ausgehen und die W_j Mikrozustände dieser Energie gemeinsam behandeln (in diesem Fall wird der Index j verwendet).

Am einfachsten sind solche Systeme zu beschreiben, in welchen die Teilchen voneinander *unabhängig* sind. Dies trifft bei stark verdünnten Gasen zu, wo der mittlere Teilchenabstand groß im Verhältnis zur Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte ist. In diesem Fall ist die Energie des Systems gleich der Summe der „privaten“ Energieeigenwerte der einzelnen Teilchen. Befindet sich beispielsweise Teilchen 1 im Energieniveau $\varepsilon_a(1)$, Teilchen 2 im Energieniveau $\varepsilon_b(2)$, allgemein Teilchen k im Energieniveau $\varepsilon_i(k)$, so gilt für die Energie E_j des Systems von N unabhängigen Teilchen

$$E_j = \varepsilon_a(1) + \varepsilon_b(2) + \dots = \sum_{k=1}^N \varepsilon_i(k) . \quad [1.2]$$

Die Summe erstreckt sich, wie schon gesagt, über alle Teilchen des Systems ($k = 1, 2, \dots, N$), deren jeweilige Energieeigenwerte durch den Index i angegeben sind. Werden die Zustände zweier Teilchen vertauscht,

$$\psi_a(1) + \psi_b(2) \rightarrow \psi_b(1) + \psi_a(2) ,$$

so bleibt die Energie des Systems, E_j , erhalten. Verbleibt das System bei diesem internen Austausch auch im gleichen Quantenzustand (Mikrozustand), oder handelt es sich um zwei verschiedene Mikrozustände gleicher Energie?

Die Antwort auf diese Frage hängt bei identischen Teilchen davon ab, ob diese Teilchen sich frei bewegen können wie beim idealen Gas, oder ob sie an Gitterplätze gebunden sind. In Kristallen führen die Gitterbausteine angenähert harmonische Schwingungen um ihre Ruhelage aus und können modellmäßig als unabhängige Oszillatoren behandelt werden. Jeder Oszillator k besitzt Energieniveaus $\varepsilon_i(k)$, und die Schwingungsenergie des Kristalls ist wieder durch Gl. [1.2] gegeben. Die Oszillatoren eines Kristalls sind an ihre Gitterplätze gebunden und stellen *lokalisierte Teilchen* dar; sie sind auf Grund ihrer Gitterplätze voneinander zu unterscheiden. Daher ist ein Zustand, in welchem sich das Teilchen auf einem Gitterplatz 1 in einem Quantenzustand ψ_a und ein identisches Teilchen auf Gitterplatz 2 im Quantenzustand ψ_b befindet, unterscheidbar von einem Zustand, in welchem die Quantenzustände der beiden Teilchen vertauscht sind: Es handelt sich in diesem Fall um zwei physikalisch verschiedene Mikrozustände des Systems:

Gitterplätze:	1	2	...
Mikrozustand Ψ_1 :	ψ_a	ψ_b	...
Mikrozustand Ψ_2 :	ψ_b	ψ_a	...

Bei Systemen von nichtlokalisierten Teilchen (z. B. Gasen) bewirkt die Vertauschung der Quantenzustände zweier identischer Teilchen hingegen keine Änderung der physikalischen Eigenschaften: Die beiden Zustände sind nicht unterscheidbar und bilden den gleichen Mikrozustand des Gases.

1.3 Statistische Gesamtheiten

In der Thermodynamik werden Systeme hinsichtlich der Wechselwirkung mit der Umgebung (Stoffaustausch, Wärmeaustausch, Leistung von Arbeit) als abgeschlossene Systeme, stofflich geschlossene Systeme und offene Systeme klassifiziert (vgl. Bd. I, S. 39). Beschränkt man sich bei Arbeitsanteilen auf Volumenarbeit, so ergeben sich die folgenden wichtigen Fälle:

- a) Systeme mit gegebenen Werten der inneren Energie U , des Volumens V und der Stoffmengen n_k ihrer Komponenten (*abgeschlossene Systeme*);
- b) Systeme mit gegebenen Werten des Volumens und der Stoffmengen, die sich im thermischen Gleichgewicht mit einem Bad der Temperatur T befinden (*stofflich geschlossene Systeme*);
- c) Systeme mit gegebenem Volumen, die sich sowohl im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befinden als auch im Gleichgewicht mit Vorratsgefäßen für die einzelnen Komponenten (*offene Systeme*).

Im mikroskopischen Bild entspricht jedem der drei Systemtypen eine definierte Anzahl von Quantenzuständen (Mikrozuständen), die man als *Gesamtheit* oder *Ensemble* bezeichnet:

- a) Als *mikrokanonische Gesamtheit* bezeichnet man die Gesamtheit der Mikrozustände eines abgeschlossenen Systems (Energie, Volumen und Stoffmengen konstant). Für ein System von N unabhängigen Teilchen sind dies alle Mikrozustände, für welche die Bilanzgleichung [1.2] erfüllt ist.
- b) Die *kanonische Gesamtheit* umfaßt alle Mikrozustände, die ein stofflich geschlossenes System (Volumen und Stoffmengen konstant) bei einer Temperatur T erreichen kann. Da die Gesamtenergie des Systems nicht festgelegt ist, fällt die Beschränkung durch die Bilanzgleichung [1.2] weg, so daß hier alle N Teilchen beliebige Quantenzustände einnehmen können. Die kanonische Gesamtheit enthält somit die Summe aller mikrokanonischen Gesamtheiten für gegebenes Volumen und gegebene Stoffmengen des Systems. Im thermischen Gleichgewicht mit einem Bad kommt allerdings nur ganz bestimmten Energien des Systems eine signifikante Wahrscheinlichkeit zu.
- c) Eine *großkanonische Gesamtheit* umfaßt alle Quantenzustände eines offenen Systems von gegebenem Volumen. Da die Teilchenzahl hier alle Werte annehmen kann, enthält die großkanonische Gesamtheit alle kanonischen Gesamtheiten für $N = 1, 2, \dots$ (bis unendlich). Im stofflichen Gleichgewicht mit einem Reservoir kommt allerdings nur bestimmten Zahlenwerten von N (und somit bestimmten kanonischen Gesamtheiten) eine signifikante Wahrscheinlichkeit zu.

Wir stehen nun vor der Aufgabe, die Wahrscheinlichkeit einzelner Mikrozustände, bzw. Gruppen von Mikrozuständen, und die sich daraus ergebenden statistischen Mittelwerte für die thermodynamischen Größen zu ermitteln. Im Rahmen dieses Buches beschränken wir uns dabei auf die mikrokanonische und die kanonische Gesamtheit. Der Formalismus der großkanonischen Gesamtheit ist für den Anfänger schwerer verständlich; andererseits ermöglicht er einen eleganten Zugang zu vielen Gebieten der Statistischen Thermodynamik. Der interessierte Leser wird hierzu auf die weiterführende Literatur verwiesen.

Wir betrachten nun ein *abgeschlossenes System* (Volumen V , Teilchenzahl N) im Energieniveau $E_j = E$, zu dem es W erreichbare Mikrozustände Ψ_s gibt ($s = 1, 2, \dots, W$). Wir werden im folgenden voraussetzen, daß alle diese Mikro-

zustände statistisch gleichwertig sind, so daß sich unser System in jedem einzelnen der W Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit befinden wird; es gilt also

$$\text{Wahrscheinlichkeit von } \psi_s = \frac{\text{Zahl der günstigen Fälle}}{\text{Zahl der möglichen Fälle}} = \frac{1}{W}.$$

Bei komplizierten Systemen kann es Zustände geben, die nur schwer erreichbar sind. Man denke beispielsweise an eine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff, die in Abwesenheit eines geeigneten Katalysators bei Raumtemperatur praktisch stabil gegenüber der Bildung von Wasser ist. Durch die Bildung von Wasser würde die Zahl der Mikrozustände des Systems stark vergrößert. Die chemische Erfahrung lehrt jedoch, daß diese zusätzlichen Mikrozustände unter den gegebenen Bedingungen nicht erreichbar sind und bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit vernachlässigbar sind. Dabei wird also postuliert, daß sich das Gleichgewicht für gewisse molekulare Prozesse sehr schnell einstellt, für andere hingegen unendlich langsam. Eine ausführlichere Diskussion dieser Problematik findet man bei *Denbigh*.

Erstes Postulat: Alle W erreichbaren Mikrozustände eines abgeschlossenen Systems der Energie E haben die gleiche Wahrscheinlichkeit $1/W$.

Wir können uns vorstellen, daß ein abgeschlossenes System während einer hinreichend langen Beobachtungszeit sämtliche erreichbaren Mikrozustände sehr oft durchläuft und in jedem Zustand einen Bruchteil $1/W$ der Zeit verbringt. Die thermodynamischen Eigenschaften des Systems stellen also zeitliche Mittelwerte über die entsprechenden Eigenschaften der einzelnen Quantenzustände dar.

1.4 Statistische Verteilungen*

In diesem Abschnitt besprechen wir allgemeine Gesetzmäßigkeiten von statistischen Verteilungen und berechnen die wahrscheinlichste Verteilung von N unabhängigen, identischen Teilchen auf ihre einzelnen Quantenzustände ψ_s . Wir betrachten dabei zunächst den einfachsten Fall: Alle Quantenzustände haben den gleichen Energieeigenwert. Zur Veranschaulichung denken wir uns solche Teilchen als Würfel; den verschiedenen Quantenzuständen der Teilchen entsprechen die Augenzahlen 1 bis 6 der Würfel. Ein Wurf mit N Würfeln liefert zum Beispiel N_1 Einsen, N_2 Zweien, usw., allgemein N_s Teilchen im Zustand s . Die Verteilung $N_1, N_2, \dots, N_s, \dots$ charakterisieren wir durch die abgekürzte Schreibweise $\{N_s\}$:

$$\{N_s\} = N_1, N_2, \dots, N_s, \dots$$

*) Dieser längere Abschnitt kann beim ersten Durcharbeiten überschlagen werden.

Für jede mögliche Verteilung gilt die Bilanzgleichung

$$\sum_s N_s = N_1 + N_2 + \cdots + N_s + \cdots = N, \quad [1.3]$$

wobei über alle Zustände eines Teilchens summiert wird.

Wir betrachten nun verschiedene Verteilungen von N identischen, aber *unterscheidbaren* Teilchen, die wir uns als verschiedenfarbige Würfel vorstellen. Die Zahl der unterscheidbaren Ergebnisse für eine gegebene Verteilung $\{N_s\}$ bezeichnen wir mit dem Symbol $w\{N_s\}$. Die folgende Aufstellung zeigt drei verschiedene Verteilungen für sechs Würfel ($N = 6$):

Zustände s :	1	2	3	4	5	6	
Verteilungszahlen:	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6	$w\{N_s\}$
Verteilung $\{N'_s\}$	6	0	0	0	0	0	1
Verteilung $\{N''_s\}$	5	1	0	0	0	0	6
Verteilung $\{N^*_s\}$	1	1	1	1	1	1	720

Für die Verteilung $\{N'_s\}$, bei der alle sechs Würfel die Eins zeigen, gibt es nur eine einzige Realisierungsmöglichkeit, d. h. $w\{N'_s\} = 1$. Für die Verteilung $\{N''_s\}$ mit fünf Einsen und einer Zwei ist $w\{N''_s\} = 6$, da diese Verteilung durch 6 unterscheidbare Ergebnisse realisierbar ist, je nachdem, welcher der 6 Würfel (blau, gelb, grün, rot, schwarz oder weiß) die Zwei zeigt. Eine wesentlich größere Zahl von Realisierungsmöglichkeiten gibt es für die Verteilung $\{N^*_s\}$, bei der je ein Würfel die Augenzahlen 1 bis 6 zeigt. Für diese sogenannte *Gleichverteilung* ist

$$w\{N^*_s\} = 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 \equiv 6! = 720,$$

da es zunächst 6 Möglichkeiten gibt, einen Würfel mit der Augenzahl 1 festzulegen, für jede davon wieder 5 Möglichkeiten für den Würfel mit der Augenzahl 2 (wird z. B. für die Eins der blaue Würfel ausgewählt, so bleiben für die Zwei der gelbe, grüne, rote, schwarze oder weiße); für jede getroffene Wahl der Würfel mit den Augenzahlen 1 und 2 bleiben 4 Möglichkeiten für den Würfel mit der Augenzahl 3, und so fort.

Die Gesamtzahl der möglichen Ergebnisse für 6 unterscheidbare Würfel beträgt

$$W = 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 = 6^6 = 46656.$$

Jedes dieser W Ergebnisse ist *a priori* gleich wahrscheinlich, seine Wahrscheinlichkeit beträgt also gerade $1/W$ (1. Postulat). Da sich jedes Ergebnis einer bestimmten Verteilung $\{N_s\}$ zuordnen läßt, gilt ferner

$$W = w\{N'_s\} + w\{N''_s\} + \cdots + w\{N^*_s\} + \cdots = \sum w\{N_s\}, \quad [1.4]$$

wobei über alle möglichen Verteilungen summiert wird. Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung $\{N_s\}$, für die es gerade $w\{N_s\}$ Realisierungen gibt, beträgt daher

$$\mathcal{P}_N\{N_s\} = \frac{w\{N_s\}}{W}. \quad [1.5]$$

Im obigen Beispiel ist also die Wahrscheinlichkeit der Verteilung $\{N_s'\}$ (lauter Einsen) $\mathcal{P}_6\{N_s'\} = 1/46656 \approx 2 \cdot 10^{-5}$, die Wahrscheinlichkeit für die Gleichverteilung $\{N_s^*\}$ (jede Augenzahl genau einmal vertreten) beträgt hingegen $\mathcal{P}_6\{N_s^*\} = 720/46656 \approx 1,5 \cdot 10^{-2}$. Wie sich leicht überprüfen läßt, stellt diese Gleichverteilung die *wahrscheinlichste Verteilung* der Augenzahlen der sechs Würfel dar.

Bei $N = 12$ Würfel ist die Zahl der möglichen Verteilungen (12 Einsen; 11 Einsen und eine Zwei; usw.) bereits wesentlich größer als bei 6 Würfeln, so daß die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Ergebnisses (z. B. lauter Einsen, oder die Gleichverteilung $N_1 = N_2 = \dots = N_6$) geringer ist als bei 6 Würfeln. *Relativ* ändern sich die Wahrscheinlichkeiten dieser beiden Verteilungen bei Erhöhung von N aber sehr unterschiedlich:

Verteilung	\mathcal{P}_6	\mathcal{P}_{12}	$\mathcal{P}_{12}/\mathcal{P}_6$
Lauter Einsen	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Gleichverteilung	0,015	0,0034	0,2

Während die Wahrscheinlichkeit für lauter Einsen also um den Faktor 10^5 kleiner wird, nimmt die Wahrscheinlichkeit, genau die Gleichverteilung zu erreichen, nur um einen Faktor 5 ab. In der Statistik interessiert man sich aber gewöhnlich nicht für die Wahrscheinlichkeit einer diskreten Verteilung $\{N_s\}$, sondern für die Wahrscheinlichkeit von Verteilungen, bei welchen die Verteilungsbrüche N_s/N von vorgegebenen Werten höchstens um einen bestimmten Prozentsatz abweichen. Wir werden im nächsten Abschnitt anhand der Binomialverteilung sehen, daß diese *Wahrscheinlichkeitsdichte* in der Nähe der Gleichverteilung mit steigendem N *sehr stark zunimmt*. Für ideale Würfel ergibt sich, daß die Wahrscheinlichkeit eines Ergebnisses, bei dem die Verteilungsbrüche N_s/N um weniger als z. B. 1 Prozent von der Gleichverteilung $N_s/N = 1/6$ abweichen, mit steigender Zahl N stark zunimmt. Diese Tatsache wird in der Wahrscheinlichkeitstheorie als *Gesetz der großen Zahlen* bezeichnet:

Bei hinreichend großen Werten von N spielen nur Verteilungen in unmittelbarer Nähe der wahrscheinlichsten Verteilung eine Rolle.

1.4.1 Binomialverteilung und Gauß-Verteilung

Hier betrachten wir Elemente, für die es nur zwei mögliche Zustände A und K gibt; der Zustand A trifft mit der Wahrscheinlichkeit p auf, der Zustand K mit

der Wahrscheinlichkeit $1 - p$. Als Beispiel denke man an eine Münze mit den Seiten „Kopf“ und „Adler“; in diesem Fall ist $p \approx 0,5$. Wird diese Münze nacheinander N mal aufgeworfen, erhält man beispielsweise die Abfolge von Ergebnissen

$A A K A K K K A \dots$

Für die Wahrscheinlichkeit dieser Abfolge gilt, da es sich um unabhängige Einzelergebnisse handelt,

$$pp(1-p)p(1-p)(1-p)(1-p)p\dots = p^n(1-p)^{N-n}.$$

Hier bedeutet n die Anzahl der Ergebnisse A , $N - n$ dementsprechend die Anzahl der Ergebnisse K . Die Wahrscheinlichkeit für n mal A und $N - n$ mal K in beliebiger Abfolge erhält man, indem man den obigen Ausdruck mit der Zahl der unterscheidbaren Anordnungsmöglichkeiten der n Elemente A und $N - n$ Elemente K multipliziert. Dies liefert das Ergebnis

$$\mathcal{P}_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n(1-p)^{N-n}. \quad [1.6]$$

Haben die Zustände A und K die gleiche Wahrscheinlichkeit ($p = 1 - p = 0,5$), so vereinfacht sich der Ausdruck für $\mathcal{P}_N(n)$ zu

$$\mathcal{P}_N(n) = \left(\frac{1}{2}\right)^N w_N(n),$$

wobei der Faktor $w_N(n)$ die Zahl der unterscheidbaren Anordnungen von n Elementen vom Typ A und $N - n$ Elementen vom Typ K angibt und als *Binomialkoeffizient* bezeichnet wird:

$$w_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad [1.7]$$

$N! = N(N-1)(N-2)\dots 3 \cdot 2 \cdot 1$ (N Fakultät) ist die Zahl der Anordnungen von N unterscheidbaren Elementen, da es N Möglichkeiten für die Besetzung des 1. Platzes der Abfolge gibt, für jede davon wieder $N - 1$ Möglichkeiten für die Besetzung des 2. Platzes, usw. Sind von den N Elementen n gleich (z. B. Typ A), so führt ihre Vertauschung zu keiner anderen Anordnung; daher ist $N!$ durch die Zahl der möglichen Anordnungen dieser n Elemente, also durch $n!$ zu teilen. Sind auch die restlichen $N - n$ Elemente gleich (Typ K), so ist auch noch durch $(N - n)!$ zu teilen, so daß man Gl. [1.7] erhält.

Eine Auftragung des Binomialkoeffizienten $w_N(n)$ als Funktion der ganzzahligen Werte von n ($0 \leq n \leq N$) ergibt die *Binomialverteilung*. Wir interessieren uns im folgenden für die Binomialverteilung bei großen Werten von N . In diesem Fall kann man n als *kontinuierliche Variable* auffassen und die Regeln der Differentialrechnung anwenden. Für große Werte von N gilt für $N!$ die *Stirlingsche Näherung*¹

¹) In besserer Näherung gilt

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} (N/e)^N.$$

$$N! \approx (N/e)^N \quad [1.8a]$$

$$\ln(N!) \approx N \ln N - N. \quad [1.8b]$$

Wir suchen nun das Maximum der Binomialverteilung $w_N(n)$ für gegebenes N . Dazu können wir die Ableitung von $w_N(n)$ nach n bilden und diese null setzen. Mathematisch ist es aber einfacher, das Maximum der Funktion $\ln w_N(n)$ zu bestimmen. Aus Gl. [1.7] und [1.8b] ergibt sich

$$\begin{aligned} \ln w_N(n) &= N \ln N - N - n \ln n + n - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) \\ \left(\frac{d \ln w_N}{dn} \right)_N &= 0 = -\ln n + \ln(N-n) \end{aligned} \quad [1.9]$$

und somit $n^* = N/2$. Der Ausdruck $w_N(n)$ und somit auch die Wahrscheinlichkeitsfunktion $\mathcal{P}_N(n)$ hat also ein Maximum für die gleichmäßige Verteilung der N Elemente auf die beiden Zustände. Man kann die Funktion $\ln w_N(n)$ in eine Taylorreihe um den Punkt $n^* = N/2$ entwickeln

$$\ln w_N(n) = \ln w_N(n^*) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \ln w}{dn^2} \right)_{n=n^*} \cdot (n-n^*)^2 + \dots \quad [1.10]$$

Der lineare Term in $(n-n^*)$ fehlt, da die erste Ableitung am Maximum der Funktion $\ln w_N(n)$ null ist; für die zweite Ableitung liefert Gl. [1.9] an dieser Stelle den Wert $-4/N$. Höhere Terme der Reihe [1.10] können für große Werte von N vernachlässigt werden. Wir erhalten somit eine kontinuierliche Verteilung

$$w_N(n) = w_N(n^*) \exp \left[-\frac{2(n-n^*)^2}{N} \right], \quad [1.11]$$

die mathematisch die Form einer *Gaußschen Glockenkurve* hat. Setzen wir für den Wert des Maximums $w_N(n^*) = (2/\sqrt{2\pi N})2^N$ ein,¹ so ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $\mathcal{P}_N(n) = (\frac{1}{2})^N w_N(n)$ die übliche Form der Gauß-Funktion

$$\mathcal{P}_N(n) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(n-n^*)^2}{2\sigma^2} \right], \quad [1.12]$$

wobei wir als Abkürzung die Größe $\sigma = \sqrt{N/4}$ eingeführt haben, die sogenannte Standardabweichung bezüglich der Variablen n ; sie ist ein Maß für die Breite einer Verteilung. Die Breite einer Verteilung nimmt mit steigendem N also nur mit \sqrt{N} zu; gleichzeitig nimmt der Funktionswert des Maximums, wo der Exponent in Gl. [1.12] den Wert 1 hat, mit $1/\sigma$ bzw. $1/\sqrt{N}$ ab. Dieses bedeutet beispielsweise, daß es unwahrscheinlicher ist, bei 1000maligem Werfen einer Münze *genau* 500mal Adler zu erreichen, als bei 100maligem Werfen *genau* 50mal, da es im ersten Fall eine größere Zahl von Verteilungen in der Nähe dieser wahrschein-

¹) Diesen Ausdruck erhält man durch Einsetzen der „besseren“ Stirling-Näherung in Gl. [1.7], mit $n^* = N - n^* = N/2$.

lichsten Verteilung gibt (501:499, 502:498, usw.); daher nimmt auch die Breite der Verteilung bei einer Auftragung von $\mathcal{P}_N(n)$ gegen n mit steigendem N zu. Meist ist jedoch nicht diese absolute Breite der Verteilung von Interesse, sondern die Wahrscheinlichkeit, daß die Verteilung beispielsweise um höchstens 1 Prozent von der Gleichverteilung abweicht. Hierzu ersetzt man die Variable n durch $x = n/N$ (den *Bruchteil* der Elemente im Zustand A) und trägt die Funktion $\mathcal{P}_N(x)$ gegen x auf, wie in Abb. 1.1. Die Standardabweichung der Funktion $\mathcal{P}_N(x)$ beträgt $\sigma_x = \sigma/N = 1/\sqrt{4N}$. Dementsprechend nimmt die Breite der Verteilung bezüglich der Variablen x ($0 \leq x \leq 1$) mit steigendem N proportional zu $1/\sqrt{N}$ ab, während der Funktionswert des Maximums der Glockenkurve proportional zu \sqrt{N} zunimmt. Die Fläche unter der Funktion $\mathcal{P}_N(x)$ hat dabei stets den Wert 1. Im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ wird die Kurve unendlich hoch und unendlich schmal: graphisch entspricht dies einer senkrechten Linie bei $n/N = 0,5$; mathematisch wird dieser Grenzwert durch die sogenannte *Diracsche Deltafunktion* $\delta(n)$ dargestellt. Damit haben wir das Gesetz der großen Zahlen für ein spezielles Beispiel bewiesen (Grenzwertsatz von *Laplace-Moivre*).

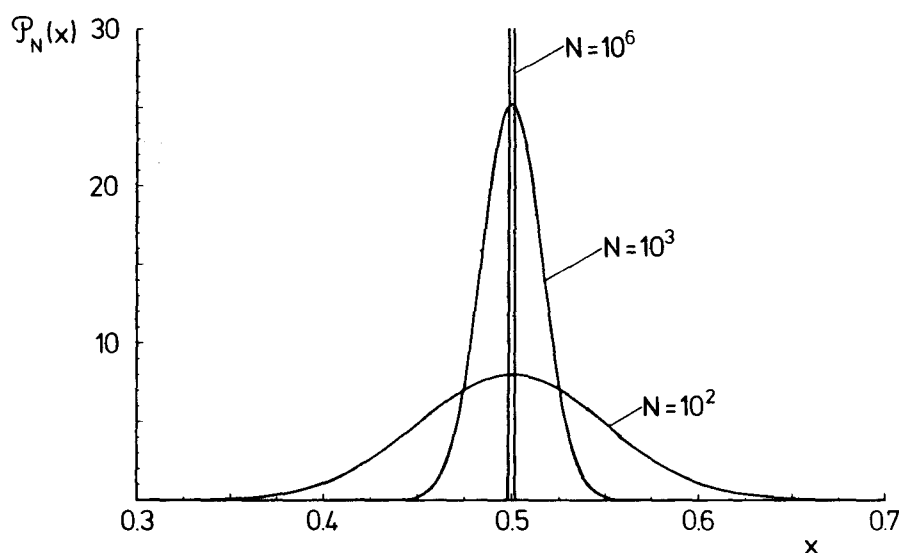


Abb. 1.1. Gauß-Verteilung: Wahrscheinlichkeitsdichte $\mathcal{P}_N(x)$ als Funktion von $x = n/N$ (N = Gesamtzahl der Elemente, n = Zahl der Elemente im Zustand A)

Mit wie großen Abweichungen vom Gesetz der großen Zahlen ist zu rechnen, wenn N von der Größenordnung der Teilchenzahl makroskopischer Systeme ist? Setzen wir $N = 10^{20}$ und ermitteln die Wahrscheinlichkeit einer Verteilung auf zwei gleichwertige Zustände A und K , bei welcher der Molenbruch von Teilchen im ersten Zustand, $x = n/N$, vom wahrscheinlichsten Wert $x^* = 0,5$ gerade um 1 ppb (1 part per billion, eins in 10^9) abweicht, d. h. $|x - x^*| = 10^{-9}$; diese Abweichung entspricht dem 20fachen der Standardabweichung $\sigma_x = 1/\sqrt{4N} = 5 \cdot 10^{-11}$ und ist daher schon extrem unwahrscheinlich.

1.4.2 Methode des größten Terms

Wir kehren nun zu dem am Beginn des Abschnitts 1.4 angeschnittenen Problem zurück und bestimmen die wahrscheinlichste Verteilung von N Elementen auf m Zustände ($s = 1, 2, \dots, m$), die jedes einzelne Element mit gleicher Wahrscheinlichkeit $1/m$ einnehmen kann. Die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten $w\{N_s\}$ einer Verteilung mit N_1 Elementen im Zustand 1, N_2 Elementen im Zustand 2, usw., ergibt sich durch Verallgemeinerung von Gl. [1.7]

$$w\{N_s\} = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_m!}, \quad [1.14]$$

wobei wieder vorausgesetzt ist, daß die N Elemente unterscheidbar sind. Für die Verteilungszahlen gilt natürlich die Nebenbedingung

$$\sum_{s=1}^m N_s = N_1 + N_2 + \dots + N_m = N. \quad [1.15]$$

Den maximalen Wert von $w\{N_s\}$ kann man in Analogie zum früher behandelten Fall der Binomialverteilung durch Ableiten der Funktion $\ln w\{N_s\}$ nach den unabhängigen Variablen N_s erhalten

$$d \ln w = \frac{\partial \ln w}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial \ln w}{\partial N_2} dN_2 + \dots + \frac{\partial \ln w}{\partial N_m} dN_m = 0, \quad [1.16]$$

mit der Nebenbedingung

$$dN_1 + dN_2 + \dots + dN_m = 0. \quad [1.17]$$

In Gl. [1.16] ist $d \ln w$ das totale Differential von $\ln w$ und $\partial \ln w / \partial N_1$ die partielle Ableitung nach N_1 bei konstant gehaltenen Werten aller übrigen Variablen N_2, \dots, N_m . Für eine vorgegebene Gesamtzahl von N Elementen ist es wegen der Nebenbedingung [1.15] bzw. [1.17] aber nicht möglich, eine Verteilungszahl zu ändern (z. B. $dN_1 \neq 0$), alle übrigen aber konstant zu halten ($dN_s = 0$ für $s = 2, \dots, m$); eine der Verteilungszahlen (hier N_1) ist also keine unabhängige Variable. Man kann diese Variable aus Gl. [1.16] nach der Methode der *Lagrange'schen Multiplikatoren* eliminieren. Dazu multipliziert man die Nebenbedingung, Gl. [1.17], mit einer Konstanten α und subtrahiert sie von Gl. [1.16]. Man erhält

$$d \ln w = \sum_{s=1}^m \left(\frac{\partial \ln w}{\partial N_s} - \alpha \right) dN_s = 0. \quad [1.18]$$

Der Wert der Konstanten α wird so festgelegt, daß

$$\frac{\partial \ln w}{\partial N_1} - \alpha = 0, \quad [1.19a]$$

so daß in Gl. [1.18] nur die Terme mit den unabhängigen Variablen N_2 bis N_m übrigbleiben. Für beliebige Änderungen dieser Variablen kann die Summe in Gl. [1.18] aber nur dann null sein, wenn alle Klammerausdrücke null sind:

$$\frac{\partial \ln w}{\partial N_s} - \alpha = 0 \quad (s = 2, \dots, m). \quad [1.19b]$$

Die Bedingung für das Maximum der Funktion $\ln w\{N_s\}$ lautet also, daß Gl. [1.19] für sämtliche Variablen N_1 bis N_m erfüllt ist. Aus Gl. [1.14] ergibt sich mit der *Stirlingschen* Näherung [1.8 b]

$$\begin{aligned} \ln w &= N \ln N - N - \sum_{s=1}^m (N_s \ln N_s - N_s), \\ \frac{\partial \ln w}{\partial N_s} &= -\ln N_s \end{aligned} \quad [1.20]$$

und durch Einsetzen in Gl. [1.19] erhält man die Verteilungszahlen der wahrscheinlichsten Verteilung

$$N_s^* = e^{-\alpha} = N/m \quad (s = 1, \dots, m); \quad [1.21]$$

die zweite Beziehung von Gl. [1.21] ergibt sich durch Einsetzen der ersten in die Bilanzgleichung [1.15]. Wie bei der Binomialverteilung ($m = 2$) werden auch bei der Multinomialverteilung ($m > 2$) die relativen Abweichungen von der wahrscheinlichsten Verteilung $\{N^*\}$ mit steigendem N immer geringer. Für sehr große Werte von N kann man schließlich alle Abweichungen von der wahrscheinlichsten Verteilung vernachlässigen.

Der aufmerksame Leser wird gegen die obige Argumentation einwenden, daß es bei großen Werten von N eine große Zahl von Verteilungen gibt, deren Verteilungszahlen von der wahrscheinlichsten Verteilung nur geringfügig abweichen, so daß die Zahl ihrer Realisierungsmöglichkeiten $w\{N_s\}$ von ähnlicher Größe wie $w\{N_s^*\}$ ist. Welcher Fehler entsteht durch Vernachlässigung dieser Terme in Gl. [1.4]? Setzen wir für unsere Abschätzung voraus, daß W in Gl. [1.4] aus einer Summe von r Termen der Größe $t_{\max} = w\{N_s^*\}$ besteht, also $W \approx r t_{\max}$. Wir müssen nun vorwegnehmen, daß es in der Statistischen Thermodynamik nicht auf den Betrag von W , sondern auf den Betrag des Logarithmus von W ankommt:

$$\ln W \approx \ln(r \cdot t_{\max}) = \ln r + \ln t_{\max}.$$

Für makroskopische Systeme ist t_{\max} von der Größenordnung e^N , bzw. $\ln t_{\max} = N \approx 10^{20}$. Hingegen ist r proportional zur Standardabweichung der Verteilungsfunktion um die wahrscheinlichste Verteilung $w\{N_s^*\}$, also von der Größenordnung \sqrt{N} , d. h. $\ln r = \frac{1}{2} \ln N \approx 23$. Somit ist $\ln r$ vernachlässigbar gegenüber $\ln t_{\max}$ und wir erhalten das zunächst überraschende Ergebnis

$$\ln W = \ln \sum_{n=1}^r t_n \approx \ln t_{\max}.$$

Der Logarithmus einer Summe von großen Termen ist also annähernd gleich dem Logarithmus des größten Terms der Summe. Dieses Ergebnis bildet die Grundlage der *Methode des größten Terms*, wonach man nur jene Realisierungsmöglichkeiten eines Systems zu berücksichtigen braucht, die der wahrscheinlichsten Verteilung entsprechen.

1.4.3 Wahrscheinlichste Energieverteilung einer Mikrokanonischen Gesamtheit

Bisher haben wir statistische Verteilungen untersucht, bei welchen die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten des Systems durch keine äußeren Auflagen beschränkt wird. Eine Einschränkung würde im Beispiel mit den Würfeln etwa darin bestehen, daß nur solche Verteilungen zugelassen werden, bei welchen die Summe der Augenzahlen aller N Würfel einen bestimmten Wert hat. Andere Beispiele sind die Verteilungen einer gegebenen Zahl von Spielsteinen auf N Felder (siehe Abb. 1.2), oder ein abgeschlossenes System von N räumlich lokalisierten, unabhängigen Teilchen mit Energieniveaus ε_s , wobei die Gesamtenergie einen gegebenen Wert E hat. In diesem Fall sind nur solche Mikrozustände erreichbar, für welche zusätzlich zu Gl. [1.15] noch die folgende Bilanzgleichung gilt:

$$\sum_s N_s \varepsilon_s = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \dots = E. \quad [1.22]$$

Wie man leicht einsieht, wird durch diese Bedingung die Zahl der möglichen Verteilungen gegenüber dem in Abschnitt 1.4.2 behandelten Fall stark eingeschränkt und wir müssen klären, welche von den mit Gl. [1.22] verträglichen Verteilungen $\{N_s\}$ die größte Wahrscheinlichkeit hat.

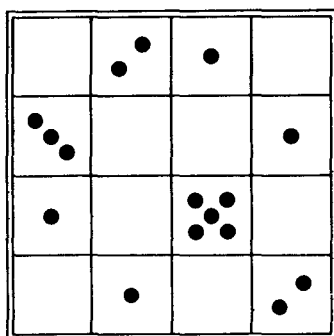


Abb. 1.2. Spielbrett mit einer Zufallsverteilung von 16 Steinen (●) auf $N = 16$ Feldern. Jedes Feld entspricht einem Teilchen, jeder Stein einem Energiequant ε . (Zur Veranschaulichung eines abgeschlossenen Systems von N lokalisierten Teilchen mit einer Gesamtenergie $E = N\varepsilon$)

Wir gehen wieder von Gl. [1.14] für $w\{N_s\}$ aus, wobei jetzt zwei Nebenbedingungen, Gl. [1.15] und [1.22], erfüllt sein müssen, so daß zwei der Verteilungszahlen N_s keine unabhängigen Variablen sind. Zur Bestimmung des Maximums von $\ln w\{N_s\}$ wenden wir wieder die Methode der *Lagrangeschen* Multiplikatoren an. Am Maximum von $\ln w$ muß für jede Änderung der Verteilungszahlen N_s gelten

$$d \ln w = \sum_s \left(\frac{\partial \ln w}{\partial N_s} \right) dN_s = 0, \quad [1.16]$$

$$\sum_s dN_s = 0, \quad [1.17]$$

$$\sum_s \varepsilon_s dN_s = 0. \quad [1.23]$$

Man multipliziert die erste Nebenbedingung, Gl. [1.17], wieder mit einer Konstanten α , die zweite Nebenbedingung, Gl. [1.23], mit einer Konstanten β , und subtrahiert beide von Gl. [1.16]:

$$d \ln w = \sum_s \left[\frac{\partial \ln w}{\partial N_s} - \alpha - \beta \varepsilon_s \right] dN_s = 0. \quad [1.24]$$

Wählt man die Konstanten α und β nun in der Weise, daß die Klammerausdrücke etwa für $s = 1$ und $s = 2$ null werden (zwei Bestimmungsgleichungen für die zwei Unbekannten α und β), so verbleiben in Gl. [1.24] nur noch *unabhängige* Variablen N_s ($s = 3, 4, \dots$). Das Differential $d \ln w$ kann für beliebige Änderungen dieser Variablen nur dann immer null sein, wenn alle Klammerausdrücke gerade den Wert null haben. Daher folgt als Bedingungsgleichung für das Maximum von $w\{N_s\}$ für *alle* Variablen

$$\frac{\partial \ln w}{\partial N_s} - \alpha - \beta \varepsilon_s = 0 \quad (s = 1, 2, 3, \dots) \quad [1.25]$$

und mit Gl. [1.20]

$$N_s^* = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_s}. \quad [1.26]$$

Dies ist ein Ergebnis, welches an die Stelle der für den unbeschränkten Fall hergeleiteten Beziehung [1.21] tritt. Durch Einsetzen dieser wahrscheinlichsten Verteilungszahlen in die Bilanzgleichungen [1.15] und [1.22] folgt

$$e^{-\alpha} \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} = N \quad [1.27]$$

$$e^{-\alpha} \sum_s \varepsilon_s e^{-\beta \varepsilon_s} = E. \quad [1.28]$$

Aus den Gln. [1.26] – [1.28] erhält man folgende Beziehung für den wahrscheinlichsten Teilchenbruch N_s^*/N in den einzelnen Zuständen s und für die mittlere Energie pro Teilchen $\bar{\varepsilon}$

$$\frac{N_s^*}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}}, \quad [1.29]$$

$$\frac{E}{N} \equiv \bar{\varepsilon} = \frac{\sum_s \varepsilon_s e^{-\beta \varepsilon_s}}{\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}}. \quad [1.30]$$

Die Summe im Nenner dieser beiden Ausdrücke erstreckt sich über alle Quantenzustände des betrachteten Teilchens und wird *Zustandssumme des Teilchens* genannt und durch das Symbol z dargestellt

$$z \equiv \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s}. \quad [1.31]$$

Gl. [1.29] ist das *Boltzmann-Verteilungsgesetz*, welches wir hier für den speziellen Fall eines abgeschlossenen Systems von lokalisierten Teilchen hergeleitet haben. Nach Gl. [1.30] hängt die mittlere Energie eines Teilchens $\bar{\varepsilon}$ nur von der (vorgegebenen) Lage seiner Energieniveaus ε_s und dem Wert der Konstanten β ab: β ist also ein Maß für die im Mittel verfügbare Energie eines Teilchens. Eine weiterführende Überlegung im Abschnitt 1.4.4 ergibt, daß β eine universelle Funktion der Temperatur T ist. Die Form dieser Funktion wird durch einen Vergleich der statistischen und der thermodynamischen Ausdrücke für reversible Zustandsänderungen eines stofflich geschlossenen Systems nahegelegt (Abschnitt 2.2). Diese Überlegungen führen zur Äquivalenzbeziehung

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad [1.32]$$

wobei k die *Boltzmann-Konstante* ist.

Betrachten wir als Beispiel die wahrscheinlichsten Verteilungszahlen eines Systems von N Teilchen mit äquidistanten, nicht-entarteten Energieniveaus $\varepsilon_v = v\varepsilon$ ($v = 0, 1, \dots$); in diesem Fall ergibt sich für die Zustandssumme, Gl. [1.31]

$$z = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon v} = \sum_{v=0}^{\infty} (e^{-\beta\varepsilon})^v = \sum_{v=0}^{\infty} q^v = 1 + q + q^2 + \dots = \frac{1}{1-q}, \quad [1.33]$$

wobei wir die Abkürzung $q = e^{-\beta\varepsilon}$ und die Summenregel einer geometrischen Reihe benutzt haben. Für $\bar{\varepsilon}$ liefert Gl. [1.30] in diesem Fall

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{\sum v\varepsilon q^v}{\sum q^v} = q\varepsilon \frac{d(\sum q^v)/dq}{\sum q^v} = q\varepsilon \frac{d \ln(\sum q^v)}{dq} \\ &= q\varepsilon \frac{d}{dq} \ln \frac{1}{1-q} = \varepsilon \frac{q}{1-q}. \end{aligned} \quad [1.34]$$

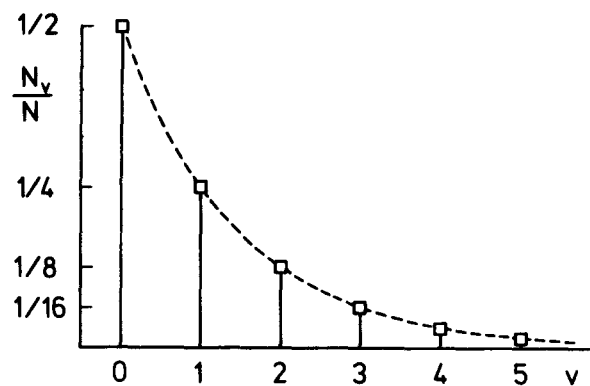


Abb. 1.3. Wahrscheinlichste Energieverteilung eines Systems von N Teilchen mit äquidistanten Energieniveaus $\varepsilon_v = v\varepsilon$ für eine Gesamtenergie $E = N\varepsilon$. Die Teilchenbrüche N_v^*/N entsprechen ungefähr der in Abb. 1.2 dargestellten Verteilung

Abbildung 1.3 zeigt die wahrscheinlichsten Teilchenbrüche N_v^*/N eines solchen Systems für den speziellen Fall, daß $\beta\varepsilon$ den Wert $\ln 2$ hat, d. h. $q = \frac{1}{2}$ und $\bar{\varepsilon} = \varepsilon$. In diesem Beispiel kommt also auf jedes Teilchen im Mittel gerade ein „Energiequant“ ε (in Abb. 1.2 ein Spielstein pro Feld). Am wahrscheinlichsten ist dann eine Verteilung, bei der die Hälfte der Teilchen kein Energiequant hat, nur ein Viertel der Teilchen gerade ein Energiequant, während sich das verbleibende Viertel der Teilchen drei Viertel aller Energiequanten teilt. Für diese „ungerechte“ Verteilung gibt es in Abb. 1.2 die größte Zahl von Anordnungsmöglichkeiten, wie man sich durch folgendes Experiment überzeugen kann: Auf ein Spielbrett mit N Feldern wird zu Beginn ein Stein pro Feld gelegt. Man wählt durch Würfeln zwei Felder a und b und gibt den Stein von Feld a auf Feld b . Nachdem dieser Prozeß genügend oft wiederholt wurde, hat sich eine Zufallsverteilung der Steine ergeben. Man setzt nun das Spiel fort und zählt, wie häufig die verschiedenen Verteilungen vorkommen. Solche Experimente können auch mit einem Computer simuliert werden. *Computer-Simulationen* werden bei komplizierten Systemen zur Ermittlung von statistischen Mittelwerten häufig angewandt. Entscheidend für jeden einzelnen Schritt ist dabei die Wahl einer Zufallszahl. Wegen der Analogie zu Glücksspielen wird dieses numerische Verfahren als *Monte-Carlo-Methode* bezeichnet.

1.4.4 Zwei Mikrokanonische Gesamtheiten in thermischem Kontakt

Um die physikalische Bedeutung des im Abschnitt 1.4.3 eingeführten Parameters β zu verstehen, betrachten wir zwei Mikrokanonische Gesamtheiten von N' bzw. N'' lokalisierten Teilchen mit Energieeigenwerten ε'_s bzw. ε''_s ($s = 1, 2, \dots$). Bei gegebenen Energien E' bzw. E'' der isolierten Systeme gilt für die wahrscheinlichsten Verteilungszahlen gemäß Gl. [1.29]

$$N_s^{*'} / N' = e^{-\beta' \varepsilon'_s} / \left(\sum_s e^{-\beta' \varepsilon'_s} \right) \quad [1.35a]$$

$$N_s^{*''} / N'' = e^{-\beta'' \varepsilon''_s} / \left(\sum_s e^{-\beta'' \varepsilon''_s} \right). \quad [1.35b]$$

Hier ist der Parameter β' eine Funktion von E' , und β'' ist eine Funktion von E'' . Verbindet man die beiden Systeme durch eine thermisch leitende Wand, so werden sich die Energien E' und E'' und die Verteilungszahlen $\{N'_s\}$ und $\{N''_s\}$ im allgemeinen ändern, während die Gesamtenergie E und die Teilchenzahlen N' und N'' konstant bleiben. Für die Zahl der unterscheidbaren Mikrozustände einer gegebenen Verteilung $\{\bar{N}'_s; \bar{N}''_s\}$ der kombinierten Mikrokanonischen Gesamtheit gilt anstelle von Gl. [1.14]

$$w = w\{\bar{N}'_s\} \cdot w\{\bar{N}''_s\} = \frac{N'!}{\prod_s (\bar{N}'_s!)} \cdot \frac{N''!}{\prod_s (\bar{N}''_s!)} \quad [1.36]$$

mit den drei Bilanzgleichungen

$$N' = \sum_s \bar{N}'_s; \quad N'' = \sum_s \bar{N}''_s; \quad [1.37]$$

$$E = E' + E'' = \sum_s \bar{N}'_s \varepsilon'_s + \sum_s \bar{N}''_s \varepsilon''_s. \quad [1.38]$$

Die Faktorisierung von w in Gl. [1.36] beruht auf der Tatsache, daß für gegebene Verteilungszahlen jeder Mikrozustand der Gesamtheit $\{\bar{N}'_s\}$ mit jedem Mikrozustand der Gesamtheit $\{\bar{N}''_s\}$ einen eigenen Mikrozustand der kombinierten Gesamtheit $\{\bar{N}'_s; \bar{N}''_s\}$ ergibt. Eine zu Abschnitt 1.4.3 analoge Rechnung, mit drei *Lagrangeschen* Multiplikatoren, $\bar{\alpha}'$, $\bar{\alpha}''$ und $\bar{\beta}$, führt zu folgenden Ausdrücken für die wahrscheinlichsten Verteilungszahlen der kombinierten Gesamtheit:

$$\bar{N}'_s / N' = e^{-\bar{\beta} \varepsilon'_s} / \left(\sum_s e^{-\bar{\beta} \varepsilon'_s} \right) \quad [1.39a]$$

$$\bar{N}''_s / N'' = e^{-\bar{\beta} \varepsilon''_s} / \left(\sum_s e^{-\bar{\beta} \varepsilon''_s} \right). \quad [1.39b]$$

Diese Ausdrücke werden identisch mit jenen für die getrennten Gesamtheiten, Gl. [1.35], wenn

$$\beta' = \beta'' = \bar{\beta}. \quad [1.40]$$

Im thermischen Gleichgewicht nimmt der Parameter β in den beiden Systemen also einen gemeinsamen Wert an. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Lage der Energieniveaus der betrachteten Teilchen (ε'_s bzw. ε''_s), d. h. unabhängig von der chemischen Natur der Teilchen. Gl. [1.40] stellt somit eine mikroskopische Analogie zum thermodynamischen Satz dar, daß Systeme im thermischen Gleichgewicht eine gemeinsame Temperatur annehmen (*Nullter Hauptsatz der Thermodynamik*; s. Band I, S. 7). Wir haben somit gezeigt, daß β eine universelle (stoffunabhängige) Funktion der Temperatur ist.