Wahrscheinlichkeit, Entropie

(theoretische Grundlagen der Wärmelehre)

Wahrscheinlichkeiten $p(A)$ von Ereignissen A haben folgende (axiomatische) Eigenschaften:

(A1) $0 \le p(A) \le 1 \quad \forall A$

(A2) Für das "sichere" Ereignis I gilt $p(I) = 1$

(A3) Falls sich zwei Ereignisse A und B ausschließen, gilt

$$p(A \text{ oder } B) = p(A) + p(B)$$

$\Rightarrow \quad p(\text{nicht } A) = 1 - p(A)$

Die Ereignisse A und B heißen "unabhängig" falls gilt

$$p(A \text{ und } B) = p(A) \cdot p(B)$$

"Elementarereignisse"

Die Ereignisse $A_1, A_2, \dots, A_n$ heißen Elementarereignisse, falls sie paarweise disjunkt sind, also $A_k \Rightarrow \text{nicht } A_i \ \forall i \neq k$

$\Omega = \{A_1, \dots, A_n\}$ = Ereignisraum. Ein Ereignis A ist eine Teilmenge von Ω

Ferner ordnet man Wahrscheinlichkeiten zu:

$$p_k > 0 \qquad \sum_{k=1}^{n} p_k = 1$$

Spezialfall: $p_k = \frac{1}{n} \quad \forall k$

$$\Rightarrow \quad p(A) = \frac{\text{Anzahl Elemente in } A}{n}$$

Beispiele

1.) ein idealer Würfel; Elementarereignis = Augenzahl k

$$p(k) = \frac{1}{6} \qquad 1 \le k \le 6$$

2.) zwei ideale Würfel ; Elementarereignis = Summe der Augenzahlen

$k_2 \backslash k_1$	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
2	3	4	5	6	7	8
3	4	5	6	7	8	9
4	5	6	7	8	9	10
5	6	7	8	9	10	11
6	7	8	9	10	11	12

$\Rightarrow$

k	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$p^{(2)}(k)$	$\frac{1}{36}$	$\frac{2}{36}$	$\frac{3}{36}$	$\frac{4}{36}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{6}{36}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{4}{36}$	$\frac{3}{36}$	$\frac{2}{36}$	$\frac{1}{36}$

alternativ:

$$p^{(2)}(k) = \sum_{j=1}^{6} p(j)\,p(k-j) = \begin{cases} \sum_{j=1}^{k-1} \frac{1}{6}\cdot\frac{1}{6} = \frac{k-1}{36} & \text{für } 2 \le k \le 7 \\ \sum_{j=k-6}^{6} \frac{1}{6}\,\frac{1}{6} = \frac{13-k}{36} & \text{für } 7 \le k \le 12 \end{cases}$$

Die Wahrscheinlichkeit $p^{(n)}(k)$, k Augen mit n Würfeln zu würfeln konzentriert sich für wachsende n immer mehr um $3n$

3.) Binomial-Verteilung

zwei Elementarereignisse A und B = nicht A mit

$$p(A) =: p$$
$$p(B) = 1-p =: q$$

Nach N Versuchen ist die Wahrscheinlichkeit von k Ereignissen A und $N-k$ Ereignissen B mit einer bestimmten Anordnung

$$p^k q^{N-k}$$

Was ist die Wahrscheinlichkeit, wenn uns die Reihenfolge der Anordnung nicht interessiert?

n verschiedene Objekte $\rightarrow$ $n!$ Anordnungen

n verschiedene Objekte, davon k gleich $\rightarrow$ $\frac{n!}{k!}$ Anordnungen

n verschiedene Objekte, davon k_1 und k_2 gleich $\rightarrow$ $\frac{n!}{k_1!\,k_2!}$

$$\Rightarrow \quad \underbrace{P_N(k)}_{\text{Binomialverteilung}} = \frac{N!}{k!(N-k)!}\, p^k q^{N-k} = \underbrace{\binom{N}{k}}_{\text{"N über k"}} p^k q^{N-k}$$

Anwendung: binomische Formel:

$$(a+b)^N = \underbrace{(a+b)(a+b)\cdots(a+b)}_{N\text{-mal}} = \sum_{k=0}^{N} \binom{N}{k} a^k b^{N-k}$$

$a^k b^{N-k}$ tritt $\binom{N}{k}$ mal auf

Spezialfall: Für $q = 1-p$

$$1 = 1^N = (p+1-p)^N = (p+q)^N = \sum_{k=0}^{N} \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k}$$

$\Rightarrow$ Binomialverteilung ist korrekt normiert:

$$\sum_{k=0}^{N} P_N(k) = \sum_{k=0}^{N} \cancel{P_N(k)} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} = 1$$

Man kann zeigen:

$$\underbrace{\bar{k}}_{\text{Mittelwert}} = \sum_{k=0}^{N} k\, P_N(k) = p N$$

$$\underbrace{\Delta k}_{\text{"Standardabweichung"}} := \left[\sum_{k=0}^{N} (k-\bar{k})^2 P_N(k)\right]^{1/2} = \sqrt{p(1-p)N}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\Delta h}{\bar{h}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0 \quad \text{für } N \to \infty$$

Grenzfälle: unter Verwendung der Stirlingschen Näherung

$$n! \simeq \sqrt{2\pi n}\, n^n e^{-n} \qquad \text{für } n \gg 1$$

kann man zeigen:

a) für $N \gg 1$ ist $\quad P_N(h) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi pqN}} e^{-(h-pN)^2/(2pqN)}$

→ Gaußverteilung (Normalverteilung) mit

$$\bar{h} = pN$$
$$\Delta h = \sqrt{pqN}$$

b) für $N \gg 1$, $p \to 0$ mit $pN = \lambda = \text{const.}$ gilt

$$P_N(h) \simeq P_\lambda(h) = \frac{\lambda^h}{h!} e^{-\lambda}$$

→ Poissonverteilung mit

$$\bar{h} = \lambda = pN$$
$$\Delta h = \sqrt{\lambda}$$

<u>Wahrscheinlichkeit und Häufigkeit</u>

Für die experimentelle "Häufigkeit" $h_N(A)$ für ein Ereignis A bei N statistisch unabhängigen Experimenten gilt:

$$h_N(A) = \frac{N(A)}{N} \underset{N\to\infty}{\longrightarrow} p(A)$$

wo $N(A)$ = Anzahl der Fälle in denen A auftrat

Problem: N ist oft klein

Einschub: Wahrscheinlichkeit und Statistik

Sei x_i, $i=1,\dots,N$ eine Meßreihe einer Observablen X. Dann definiert man Mittelwert, Varianz und Standardabweichung durch

$$\bar{x} := \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i \qquad \text{Mittelwert}$$

$$\Delta x^2 = \overline{(x-\bar{x})^2} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_i-\bar{x})^2 \qquad \text{Varianz}$$

$$\Delta x = \sqrt{\Delta x^2} \qquad \text{Standardabweichung}$$

Die Varianz kann man auch schreiben als

$$\Delta x^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(x_i^2 - 2x_i\bar{x} + \bar{x}^2\right) = \overline{x^2} - 2\bar{x}\bar{x} + \bar{x}^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2$$

Die Observable X könne nun die diskreten Werte x_j, $j=1,\dots,K$ mit Wahrscheinlichkeiten p_j annehmen. Dann definiere man

$$\mu = \sum_{j=1}^{K} p_j x_j \qquad \sigma^2 = \sum_{j=1}^{K} p_j (x_j-\mu)^2$$

Wenn alternativ X kontinuierliche Werte annimmt, wobei $p(x)dx$ die Wahrscheinlichkeit ist daß X Werte in dem infinitesimalen Intervall zwischen $x-\frac{dx}{2}$ und $x+\frac{dx}{2}$ annimmt, dann definiert man

$$\mu = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x)\, x\, dx \qquad \sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x)(x-\mu)^2 dx$$

Für Meßreihen der Länge N gilt dann

$$\lim_{N\to\infty}\bar{x} = \mu \qquad \lim_{N\to\infty}\Delta x^2 = \sigma^2$$

Man kann zeigen daß für endliche N

$$|\bar{x}-\mu| \sim \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad \text{typischerweise}$$

Beispiel für eine kontinuierliche Verteilung:

Normal- oder Gaußverteilung:

$$p_\sigma(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\, e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

μ und σ sind dabei Mittelwert ~~bzw.~~ Standardabweichung

Beweis:
$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx\right)^2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)/2\sigma^2}\, dx\, dy \underset{\downarrow}{=}$$

ebene Polarkoordinaten

$$= \int_0^{2\pi}\left(\int_0^{\infty} e^{-r^2/2\sigma^2}\, r\, dr\right) d\varphi =$$

$$= 2\pi \, \frac{1}{2}\int_0^{\infty} e^{-r^2/2\sigma^2}\, dr^2 = 2\pi\,\sigma^2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} p_\sigma(x)\, dx = 1$$

Normierung

$$\Rightarrow 0 = \frac{d1}{d\mu} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\,\frac{1}{\sigma^2}\int_{-\infty}^{+\infty} (x-\mu)\, e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}\, dx$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} x\, p_\sigma(x)\, dx - \mu$$

$$\Rightarrow \bar{x} = \mu$$

$$0 = \frac{d^2 1}{d\mu^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\,\frac{1}{\sigma^4}\int_{-\infty}^{+\infty} (x-\mu)^2 e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}\, dx$$

$$- \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\,\frac{1}{\sigma^2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}\, dx = \frac{\Delta x^2}{\sigma^4} - \frac{1}{\sigma^2}$$

$$\Rightarrow \Delta x^2 = \sigma^2$$

Entropie und Maß der Unbestimmtheit

Betrachte ein System mit N diskreten Zuständen oder Ereignisse $k = 1, .., N$ mit Wahrscheinlichkeiten p_k ; $\sum_{k=1}^{N} p_k = 1$

Die <u>Entropie</u>

$$S = -\text{const.} \sum_{k=1}^{N} p_k \ln p_k = S(p_1, .., p_N)$$

ist ein Maß der Unbestimmtheit. Bis auf die positive Proportionalitätskonstante ist es <u>eindeutig</u> durch folgende Eigenschaften bestimmt:

a) $S(p_1, .., p_N)$ ist stetig in allen p_k

b) $S\left(\frac{1}{N}, .., \frac{1}{N}\right)$ ist monoton wachsend mit N

c) Kompositionsregel: S ist invariant unter Zusammenfassung von Zuständen / Ereignissen zu Teilmengen: Seien z. B. die Zustände $1 \le k \le j$ zu $\mathcal{M}_1$ und die Zustände $j+1 \le k \le N$ zu $\mathcal{M}_2$ zusammengefaßt. Mit

$$w_1 := \sum_{k=1}^{j} p_k \; ; \quad w_2 = \sum_{k=j+1}^{N} p_k = 1 - w_1$$

Gesamtwahrscheinlichkeiten von $\mathcal{M}_1$ bzw. $\mathcal{M}_2$

$$p_k^{(1)} := \frac{p_k}{w_1} \quad \text{„Wahrscheinlichkeit innerhalb } \mathcal{M}_1\text{"} \quad 1 \le k \le j$$

$$p_k^{(2)} := \frac{p_k}{w_2} \quad \text{„ \quad „ } \mathcal{M}_2 \quad j+1 \le k \le N$$

gilt dann

$$S(p_1 .., p_N) = S(w_1, w_2) + w_1 S\left(p_1^{(1)}, .., p_j^{(1)}\right) + w_2 S\left(p_{j+1}^{(2)}, .., p_N^{(2)}\right)$$

Eigenschaften der Entropie

a) $S \geq 0$ da $0 \leq p_k \leq 1$ $\ln p_k \leq 0$

$S = 0 \iff \exists k \quad p_k = 1 \rightarrow$ nur ein sicheres Ereignis
Informationsgewinn $= 0$

b) Für zwei beliebige Wahrscheinlichkeitverteilungen $\{p_1, \dots, p_N\}$, $\{p_1', \dots, p_N'\}$ gilt:

$$\sum_{k=1}^{N} p_k' \ln \frac{p_k'}{p_k} \geq 0$$

und Gleichheitszeichen genau dann wenn $p_k = p_k' \;\forall k$

Beweis: Es gilt $\ln x \geq 1 - \frac{1}{x} \quad \forall x > 0$

da $\ln 1 = 1 - \frac{1}{1} = 0$ und $\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \geq \frac{1}{x^2} = \frac{d}{dx}\left(1 - \frac{1}{x}\right)$; $x \geq 1$

und $\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \leq \frac{1}{x^2} = \frac{d}{dx}\left(1 - \frac{1}{x}\right)$; $x \leq 1$

$$\Rightarrow \ln \frac{p_k'}{p_k} \geq 1 - \frac{p_k}{p_k'}$$

multipliziere mit p_k' und summiere über k

$$\Rightarrow \sum_{k=1}^{N} p_k' \ln \frac{p_k'}{p_k} \geq \sum_{k=1}^{N} (p_k' - p_k) = 0$$

$$\Rightarrow S\left(\tfrac{1}{N}, \dots, \tfrac{1}{N}\right) = -\sum_{k=1}^{N} \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} + \underbrace{\sum_{k=1}^{N} p_k' \ln p_k' + S(p_1', \dots p_N')}_{=0}$$

$$= -\ln \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} p_k' + \sum_{k=1}^{N} p_k' \ln p_k' + S(p_1', \dots, p_N')$$

$$= \sum_{k=1}^{N} p_k' \ln \frac{p_k'}{(1/N)} + S(p_1', \dots p_N') \geq S(p_1', \dots p_N')$$

c) $\Rightarrow$ Gleichverteilung hat maximale Entropie

$$S\left(\tfrac{1}{N}, \dots, \tfrac{1}{N}\right) = \ln N$$

Explizite Demonstration daß die Boltzmann-Verteilung tatsächlich S unter der Nebenbedingung $E = \sum_n p_n \varepsilon_n = \text{fix}$ maximiert:

Sei $\tilde{S} = S(\tilde{p}_1, \tilde{p}_2, \dots)$

$$0 \le \sum_n \tilde{p}_n \ln \frac{\tilde{p}_n}{p_n} = \sum_n \tilde{p}_n \ln \tilde{p}_n - \sum_n \tilde{p}_n \ln p_n$$

siehe vorherigen Beweis für beliebige Verteilungen

$$= -\tilde{S} + \sum_n \tilde{p}_n (\ln Z + \beta \varepsilon_n) = -\tilde{S} + \sum_n p_n (\ln Z + \beta \varepsilon_n)$$

p_n = Boltzmann-Verteilung

Nebenbedingungen

$$\sum_n p_n = \sum_n \tilde{p}_n = 1$$

$$\sum_n \tilde{p}_n \varepsilon_n = \sum_n p_n \varepsilon_n$$

$$= -\tilde{S} - \sum_n p_n \ln p_n = -\tilde{S} + S(p_1, p_2, \dots)$$

$\ln p_n = -\ln Z - \beta \varepsilon_n$

$$\Rightarrow \quad S(\tilde{p}_1, \tilde{p}_2, \dots) \le S(p_1, p_2, \dots)$$

d) Die Information die man erhält wenn man ein Ereignis der Wahrscheinlichkeit p_k beobachtet ist

$$I(p_k) = -\ln p_k \qquad \text{(je größer, je kleiner Wahrscheinlichkeit)}$$

$$\Rightarrow S = \sum_{k=1}^{N} p_k I(p_k) \quad \rightarrow \text{mittlere Information der Verteilung } \{p_1 .. , p_N\}$$

Erweiterungen auf unendliche Systeme:

$$S(p_1, .., p_n, ..) = -\sum_{k=1}^{\infty} p_k \ln p_k$$

$$S(p) = -\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \ln p(x)\, dx$$

Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten für die Zustände eines Systems

---

Prinzip: maximale Unbestimmtheit oder Entropie

Betrachte N Zustände mit Energien

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq .. \varepsilon_N \qquad N \gg 1$$

Wir kennen lediglich den Mittelwert der Energie

$$E = \overline{E} = \sum_k \varepsilon_k p_k$$

z. B. ideales Gas $N \simeq 10^{23}$ Moleküle

Maximiere $S = -\sum_k p_k \ln p_k$ unter den Nebenbedingungen $\sum_k p_k = 1$

$\sum_k \varepsilon_k p_k = E$

Methode der Langrange-Multiplikatoren: Suche Extremum der neuen Funktion

$$f(p_1, .., \lambda, \beta) = -\sum_k p_k \ln p_k + \lambda\left(1 - \sum_k p_k\right) + \beta\left(E - \sum_k \varepsilon_k p_k\right)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial p_n} = -\ln p_n - 1 - \lambda - \beta \varepsilon_n = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda} = 1 - \sum_n p_n = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} = E - \sum_n \varepsilon_n p_n = 0$$

Nebenbedingungen beim Extremum automatisch erfüllt

$$1. \text{ Gl.} = \quad p_n = e^{-1-\lambda-\beta\varepsilon_n} = \frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon_n} \qquad Z = e^{1+\lambda}$$

$$\Rightarrow \quad 1 = \sum_n p_n = \frac{1}{Z}\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} \quad \Rightarrow \quad Z = \sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = \text{„Zustandssumme"}$$

$$= e^{1+\lambda}$$

$\rightarrow$ damit ist λ festgelegt

β wird durch die zweite Nebenbedingung $\sum_n \varepsilon_n p_n = E$ festgelegt:

Wenn $\varepsilon_1 \le E \le \varepsilon_N$, dann gibt es immer eine Lösung denn für die Funktion

$$g(\beta) := \frac{1}{Z}\sum_{n=1}^{N} \varepsilon_n e^{-\beta\varepsilon_n}$$

gilt

$$\lim_{\beta\to\infty} g(\beta) = \varepsilon_1 \qquad \lim_{\beta\to-\infty} g(\beta) = \varepsilon_N$$

und $g(\beta)$ fällt monoton da

$$\frac{dg}{d\beta} = -\frac{1}{Z}\sum_{n=1}^{N}\varepsilon_n^2 e^{-\beta\varepsilon_n} + \frac{1}{Z^2}\left(\sum_{n=1}^{N}\varepsilon_n e^{-\beta\varepsilon_n}\right)^2 =$$

$$= -\sum_{n=1}^{N}\varepsilon_n^2 p_n + \left(\sum_{n=1}^{N}\varepsilon_n p_n\right)^2 =$$

$$= -\sum_{n=1}^{N}\left[\varepsilon_n^2 - 2\varepsilon_n\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_j p_j + \left(\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_j p_j\right)^2\right] p_n$$

$$= -\sum_{n=1}^{N}\left(\varepsilon_n - \sum_{j=1}^{N}\varepsilon_j p_j\right)^2 p_n \le 0$$

Boltzmann-Verteilung – allgemeine Eigenschaften

$$p_k = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_k} \qquad \text{mit} \quad Z = \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \qquad T = \text{absolute Temperatur}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum_k \varepsilon_k e^{-\beta \varepsilon_k} = -Z \sum_k \varepsilon_k p_k = -Z E$$

$$\Rightarrow \quad E = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$S = -\sum_k p_k \ln p_k = -\sum_k p_k \left(-\ln Z - \beta \varepsilon_k\right) =$$

$$= \ln Z + \beta E$$

Anwendungen

1.) Magnetisierung – Paramagnetismus

Ein magnetisches Moment μ befinde sich in einem Magnetfeld B. In der Quantenmechanik gibt es dann zwei Energiezustände mit Energie $E_\pm = \pm \mu B$ (parallele oder antiparallele Ausrichtung)

Die Boltzmann-Verteilung bei Temperatur T ergibt dann

$$p_\pm = \frac{1}{Z} e^{\mp \mu B / k_B T} \qquad Z = e^{-\mu B/k_B T} + e^{\mu B / k_B T} =$$

$$= 2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T}$$

$$\Rightarrow \quad E = \mu B (p_+ - p_-) = \mu B \frac{e^{-\mu B/k_B T} - e^{\mu B/k_B T}}{e^{-\mu B/k_B T} + e^{\mu B/k_B T}} = -\mu B \tanh \frac{\mu B}{k_B T}$$

mittlere Magnetisierung $M = \mu (p_+ - p_-) = -\mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T} = \frac{E}{B}$

Entropie $S = \ln Z + \beta E = \ln\left(2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T}\right) - \frac{\mu B}{k_B T} \tanh \frac{\mu B}{k_B T}$

Spezifische Wärme $C = \frac{\partial E}{\partial T} = -\mu B \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu B}{k_B T}} \left(- \frac{\mu B}{k_B T^2} \right)$

$$= k_B \left(\frac{\mu B}{k_B T \cosh \frac{\mu B}{k_B T}} \right)^2$$

hat Maximum bei $\simeq T_B = \frac{\mu B}{k_B}$

2.) Ideales einatomiges Gas mit N Atomen

$$E_k = \sum_{n=1}^{N} \frac{\vec{p}_n^{\,2}}{2m}$$

Die Anzahl der Zustände in einem Phasenraumelement $dx\,dp_x$ pro Freiheitsgrad sei $\frac{dx\,dp_x}{h}$ (in der Quantenmechanik ist h das Planck'sche Wirkungsquantum)

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{n=1}^{N} \vec{p}_n^{\,2}/2m} d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N \, d^3\vec{p}_1 \cdots d^3\vec{p}_N$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\int e^{-\beta \vec{p}^{\,2}/2m} d^3\vec{p} \right)^N$$

Nun ist $\int e^{-\beta \vec{p}^{\,2}/2m} d^3\vec{p} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2/2m} dp_x \right)^3 =$

$$= \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{m}{\beta}}} e^{-\beta p_x^2/2m} dp_x}_{\text{Gauß-Integral} = 1} \right)^3 = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow Z = \left(V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right)^N$$

$$\Rightarrow \ln Z = N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} \right]$$

$$\Rightarrow E = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$\Rightarrow$ Energie pro Freiheitsgrad $= \frac{1}{2} k_B T$ im Mittel

$$S = \ln Z + \beta E = N \left[\ln V + \frac{3}{2}\left(1 + \ln \frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)\right]$$

Druck $\underbrace{p = -\frac{\partial E}{\partial V}}_{\text{Definition}} = -\sum_h P_h \frac{\partial \varepsilon_h}{\partial V} = -\frac{1}{Z}\sum_h \frac{\partial \varepsilon_h}{\partial V} e^{-\beta \varepsilon_h}$

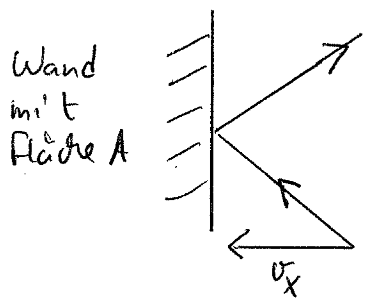
$$= \frac{1}{Z\beta}\frac{\partial}{\partial V}\sum_h e^{-\beta\varepsilon_h} \underset{\text{dies gilt allgemein}}{=} \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

Unter Verwendung von $\ln Z$ für das ideale Gas:

$$p = \frac{N}{\beta V} = \frac{N k_B T}{V} \quad \Rightarrow \quad pV = N k_B T$$

ideale Gasgleichung !

Unabhängige phänomenologische Ableitung:



Berechne den Impulsübertrag auf Fläche A während einer Zeit Δt:
Sei $\frac{dp}{dv_x}(v_x)\,dv_x$ die Wahrscheinlichkeit daß ~~ein Gasteilchen~~ die x-Komponente der Geschwindigkeit eines Gasteilchens zwischen v_x und $v_x + dv_x$ liegt; n = # Teilchen / Volumen

$\Rightarrow n A v_x \Delta t \frac{dp}{dv_x} dv_x$ Teilchen werden innerhalb Δt den Impuls $2mv_x$ durch elastische Reflexion auf die Wand übertragen

$$\Rightarrow \quad \text{Druck } p = \frac{\text{Kraft } F}{\text{Fläche } A} = \frac{\text{Impulsübertrag}}{A\,\Delta t} =$$

$$= 2nm \int_0^\infty \frac{dp}{dv_x} v_x^2\, dv_x = nm\langle v_x^2\rangle = \frac{1}{3} nm \langle v^2\rangle$$

nur positive v_x tragen bei

nur die Hälfte aller Teilchen haben $v_x > 0$

$$\langle v^2\rangle = \langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle = 3\langle v_x^2\rangle$$

$$= \frac{2}{3}\frac{N}{V}\langle E_{kin}\rangle = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\langle E\rangle = \frac{N k_B T}{V}$$

ideales Gas

Gemäß der Boltzmannverteilung ist die Geschwindigkeitsverteilung

$$\frac{d^3p}{dv_x dv_y dv_z} = f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/(2k_BT)}$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/(2k_BT)}$$

Diese Verteilung ist normiert:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x\, dv_y\, dv_z\, f(v_x, v_y, v_z) = 1$$

In einem homogenen Gravitationsfeld mit Potential $V(\vec{r}) = mgz$ ist die Dichteverteilung gemäß Boltzmann

$$f(z) = \frac{mg}{k_BT} e^{-\frac{mgz}{k_BT}}$$

Hauptsätze der Thermodynamik

1. Hauptsatz:

$E = \text{const.}$ für ein isoliertes System

innere Energie

ansonsten $\Delta E = W + Q$

Arbeit Wärme

2. Hauptsatz:

$\Delta S \geq 0$ für ein isoliertes System (Entropiezunahme)

ansonsten $dS = \frac{đQ}{T}$

3. Hauptsatz:

$S \to S_0 = \text{const.}$ für $T \to 0$

S_0 unabhängig von Struktur des Systems

Bemerkungen zum 2. Hauptsatz:
Bewegungsgleichungen sind i.a. invariant unter Zeitumkehr
was naiv $\Delta S = 0$ implizieren würde, da es keine irreversiblen mikroskopischen Prozeße geben sollte. Aber die Entropie bezieht sich nicht auf Prozeße, sondern auf Kenntnisse davon.
kleine Demonstration: Die Besetzungswahrscheinlichkeiten p_i bestimmter Zustände i unterliegen der Ratengleichung

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_k w_{k\to i}\, p_k - p_i \sum_k w_{i\to k}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d}{dt} \sum_i p_i = \sum_{i,k} \left(w_{k\to i}\, p_k - w_{i\to k}\, p_i \right) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{vertausche } i \text{ und } k \\ \text{im 2. Ausdruck}}}{=} 0$$

Sei nun $w_{k\to i} = w_{i\to k} = w_{ik}$ symmetrisch

$$\Rightarrow \quad \frac{dS}{dt} = - \sum_i \frac{d}{dt}\left(p_i \ln p_i\right) = - \sum_i \frac{dp_i}{dt}\left(1 + \ln p_i\right) =$$

$$= - \sum_{i,k} w_{ik}\left(p_k - p_i\right)\left(1 + \ln p_i\right) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Symmetrisierung}}}{=} \frac{1}{2} \sum_{i,k} w_{ik}\left(p_i - p_k\right)\left(\ln p_i - \ln p_k\right) \geq 0$$

weil $w_{ik} \geq 0$, $(p_i - p_k)(\ln p_i - \ln p_k) \geq 0$ (ln ist monoton wachsend)

Es gibt interessante kosmologische Aspekte des 2. Hauptsatzes!