

Kapitel 8

Grundlagen der statistischen Physik

8.1 Das Grundpostulat der statistischen Physik

8.1.1 Mikro- und Makrozustände

- Die Beschreibung physikalischer Systeme mithilfe der Methoden der klassischen Mechanik stößt an ihre Grenzen bei Systemen, die aus sehr vielen Teilen zusammengesetzt sind und damit sehr viele Freiheitsgrade f haben. Die Lösung der mechanischen Gleichungen, z.B. in Gestalt der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen, wird dann schnell sehr kompliziert. Wenn man sie gelöst hätte, wären die verallgemeinerten Koordinaten q_i und die dazu kanonisch konjugierten Impulse p_i , $1 \leq i \leq f$, zu jedem Zeitpunkt bekannt, wenn sie zu einem Zeitpunkt bekannt waren.
- Die verallgemeinerten Koordinaten und Impulse eines Systems mit f Freiheitsgraden spannen den $2f$ -dimensionalen Phasenraum auf, dessen Punkte durch Angabe der $2f$ Zahlen $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ gekennzeichnet sind. Eine vollständige Kenntnis des Systems bedeutet, dass diese Zahlen zu jedem beliebigen Zeitpunkt t bekannt sind und damit die Trajektorie des Systems im Phasenraum.
- Je größer die Anzahl f der Freiheitsgrade wird, umso weniger ist man in der Regel daran interessiert, die genaue Lage des Systems im Phasenraum zu kennen. Es erfordert enormen Aufwand, sie zu berechnen, und sie enthält in der Regel sehr viel mehr Information als nötig. Betrachten wir zum Beispiel einen Liter eines Gases. Es

enthält unter Normalbedingungen

$$N = \frac{1}{22.4} \text{ mol} = \frac{6.022 \times 10^{23}}{22.4} = 2.69 \times 10^{22} \quad (8.1)$$

Teilchen. Wenn wir sie als Punktteilchen auffassen, hat jedes davon drei Freiheitsgrade, also ist $f = 8.07 \times 10^{22}$. Zweifellos sind nicht der genaue Ort und der genaue Impuls aller dieser Teilchen zu jedem beliebigen Zeitpunkt irgendwie physikalisch relevant.

- Der genaue mechanische Zustand des Systems, der durch die Angabe aller Phasenraumkoordinaten gekennzeichnet ist, ist deshalb für unser physikalisches Verständnis unwichtig. Allein er wird aber durch die mechanischen Gleichungen beschrieben. Statt seiner sind wir am *Makrozustand* des Systems interessiert, also an den physikalischen Eigenschaften des Gesamtsystems, die durch wenige, makroskopisch messbare Parameter x_j ausgedrückt werden sollen. Solche makroskopischen Parameter können zum Beispiel die Gesamtenergie, das Volumen, der Druck usw. eines Gases sein.
- Um den Makrozustand physikalisch zu beschreiben, müssen wir zunächst eine Zustandsbeschreibung suchen, die keine genaue Kenntnis aller Phasenraumkoordinaten voraussetzt. Dazu denken wir uns zunächst den $2f$ -dimensionalen Phasenraum in Zellen gleicher Größe gegliedert,

$$\delta q_i \delta p_j = h_0, \quad (8.2)$$

wobei h_0 in der klassischen Mechanik beliebig klein gewählt werden kann. Indem wir h_0 geeignet einstellen, können wir wählen, wie genau wir den präzisen Zustand des Systems in die Betrachtung einbeziehen wollen. Die Zellen lassen sich abzählen, so dass jeder Zelle eine Zahl n zugeordnet werden kann. Der Zustand des Systems kann nun durch die Angabe der Zelle n gekennzeichnet werden, in der es sich gerade befindet. Jede Phasenraumzelle kennzeichnet einen *Mikrozustand* des Systems.

8.1.2 Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im Phasenraum

- Ohne weitere Kenntnisse können wir nicht sagen, in welchem Mikrozustand sich ein System gerade befindet. Stattdessen können wir fragen, mit welcher *Wahrscheinlichkeit* es sich in einer Zelle n des Phasenraums befindet, wenn die makroskopischen Zustandsparameter x_j auf bestimmte Weise eingestellt sind.

- Damit ist folgendes gemeint: In der Regel wird sich das System bei vorgegebenen x_j in einer großen Anzahl verschiedener Phasenraumzellen aufhalten können. Das bedeutet, dass in der Regel viele verschiedene Mikrozustände mit dem durch die Parameter x_j vorgegebenen Makrozustand vereinbar sein werden. Wir nennen sie die dem System unter den gegebenen Bedingungen *zugänglichen* Mikrozustände. Nun stellen wir uns vor, das physikalische System bei gleichbleibenden Parametern x_j viele verschiedene Male zu realisieren. Dadurch entsteht ein *Ensemble* (gedachter) physikalischer Systeme, die makroskopisch gleichartig sind.
- Jedes System dieses Ensembles wird zu einem bestimmten Zeitpunkt einen der ihm zugänglichen Mikrozustände einnehmen, aber wir wissen nicht, welchen. Ohne weitere Kenntnis des Mikrozustands können wir bestenfalls angeben, mit welcher *Wahrscheinlichkeit* p_n das System den Mikrozustand n einnehmen wird. Das bedeutet, dass wir erwarten, in einem Ensemble aus N makroskopisch gleichartigen Systemen die mittlere Anzahl

$$\bar{N}_n = p_n N \quad (8.3)$$

von Systemen im Zustand n zu finden.

- Wir können über die Wahrscheinlichkeiten p_n *a priori* nichts aussagen, weil wir keinerlei detaillierte Kenntnisse zur Verfügung haben. Wir können aber hoffen, zu allgemein gültigen Aussagen zu gelangen, wenn wir uns auf Systeme beschränken, für die sich die Wahrscheinlichkeiten p_n zeitlich nicht ändern. Von solchen Systemen sagen wir, sie seien im *Gleichgewicht*. Das bedeutet, dass sich das Ensemble aus vielen Systemen zeitlich nicht ändern wird.
- Für isolierte Systeme im Gleichgewicht, deren Gesamtenergie E konstant bleibt, führen wir nun das folgende plausible Postulat ein:

Isolierte Systeme im Gleichgewicht halten sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem ihnen zugänglichen Zustand auf.

Da die Energie in isolierten Systemen konstant bleibt, kennzeichnen wir isolierte Systeme durch ihre Energie E und bezeichnen die Anzahl der ihnen zugänglichen Zustände mit

$$\Omega(E) := \text{Anzahl zugänglicher Zustände bei Energie } E \quad (8.4)$$

Da wir den Phasenraum in Zellen endlicher Größe eingeteilt haben, wird die Energie nicht *genau* einen beliebigen Wert E annehmen können. Deswegen ist mit solchen Aussagen immer gemeint, dass die Energie zwischen E und $E + \delta E$ liegen soll, wobei $\delta E \ll E$ ist.