

4. Ensembles & Zustandssummen

4.1. Ensembles

Wir wollen nun den bereits verwendeten Begriff des Ensembles näher vertiefen und das Werkzeug der Zustandssummen einführen, die als zentrale Objekte zur konzeptionellen Vereinheitlichung der Beschreibung der statistischen Physik und Thermodynamik betrachtet werden können. In der Tat zieht sich das Konzept der Zustandssummen durch große Teile der modernen Physik.

Zur Erinnerung: die statistische Betrachtungsweise beruht auf dem Grundpostulat, dass sich ein isoliertes System mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem ihm zugänglichen Mikrozustand aufhält. Dies führte uns z.B. für die Begriffsbildung des Gleichgewichts zu den mikroskopischen Zuständen, die bei vorgegebenen makroskopischen Zustandsgrößen die Zahl an mikroskopischen Realisierungen maximieren.

Mit anderen Worten: ein System verhält sich so, dass es unser Unwissen über die mikroskopische Realisierungen maximiert...

Dennoch: die Rede von Wahrscheinlichkeiten scheint auf den ersten Blick verwirrend, wenn wir ein einzelnes konkretes System vor Augen haben. Denn zu jeder gegebenen Zeit wird es sich in genau einem Mikrozustand

aufhalten.

Hier sind nun zwei Betrachtungsweisen möglich: da wir bei vorgegebenen makroskopischen Zustandsgrößen keine Detailkenntnis des mikroskopischen Zustands haben, können wir uns vorstellen, dass das System im zeitlichen Folge verschiedene mikroskopische Realisierungen durchläuft.

Wären wir in der Lage, eine Folge von "Schmappschüssen" der mikroskopischen Zustände zu erstellen, könnten wir aus dieser Folge die Wahrscheinlichkeiten extrahieren, mit denen sich das System in bestimmten (Klassen von) Mikrozuständen aufhält.

Alternativ können wir uns vorstellen, dass wir nicht ein sondern viele makroskopisch gleichartige Systeme präpariert haben. Jedem so präparierten System ist also derselbe Bereich des Phasenraums zugänglich. Anstelle der zeitlichen Folge könnten wir nun zu einer festen Zeit alle Mikrozustände vermessen und so wiederum aus den gemessenen Häufigkeiten bestimmte Realisierungen Wahrscheinlichkeiten extrahieren.

Bestimmen wir in diesen beiden Betrachtungsweisen jeweils eine Observable, so ergibt sie sich im ersten Fall als Zeitmittel über eine Folge von

Messungen. In der zweiten Betrachtungsweise sprechen wir von einem Schranmittel.

Die Gleichheit von Zeitmittel und Schranmittel (für große Zeitnähen, bzw. eine große Schar von Systemen) ist Gegenstand der Ergodenhypothese.

Grenzwert: Wir nennen ein System ergodisch, wenn Langzeitmittel und Schranmittel (Fast) überall übereinstimmen.

Dies bedeutet, dass ein System im Lauf seiner zeitlichen Entwicklung jedem Punkt im Zustandsraum beliebig nahe kommt.

Die Ergodenhypothese besagt, dass alle realistischen makroskopischen Systeme ergodisch seien. Bisher konnte dies aber nur für wenige idealisierte Systeme gezeigt werden.

Im Folgenden gehen wir von dieser Hypothese aus und unterscheiden nicht mehr zwischen beiden Betrachtungsweisen. Wir sprechen von Ensembles (oder Gesamtheiten)

unabhängig davon, ob diese aus einer zeitlichen Folge oder eine Schar identischer Systeme hervorgehen.

Wahrscheinlichkeiten ergeben sich dann als Grenzwerte relativer Häufigkeiten, mit denen bestimmte Messwerte gefunden werden.

Üblicherweise unterscheidet man zwischen drei Arten von Wahrscheinlichkeiten:

(1) Mikrokanonisches Ensemble: abgeschlossenes System, Gesamtenergie E und Teilchenzahl N fest vorgegeben.

(2) Kanonisches Ensemble: kein Teilchenaustausch, aber nicht mehr thermisch isoliert sondern im Wärmebad "eingetaucht"

\Rightarrow Temperatur T fest vorgegeben

es zeigt sich, dass nur noch die gemittelte Gesamtenergie konstant ist, die der inneren Energie U entspricht

(3) Großkanonisches Ensemble: Systeme im Wärmebad, Teilchenaustausch erlaubt

$\Rightarrow T$ fest, mittlere innere Energie U und mittlere Teilchenzahl durch Umgebung vorgegeben.

Das im Kapitel 2 betrachtete Ensemble entspricht dem mikrokanonischen Ensemble: Teilchenzahl (und Volumen) und Energie waren fest vorgegeben. Die Wahrscheinlichkeit, einen zugänglichen Mikrozustand i zu finden ist

$$p_i = \frac{1}{\Omega} \quad (\Omega: \text{Zahl der zugänglichen Mikrozustände}) \quad (4.1)$$

falls $E_i = E$, $N_i = N$ und $p_i = 0$ sonst.

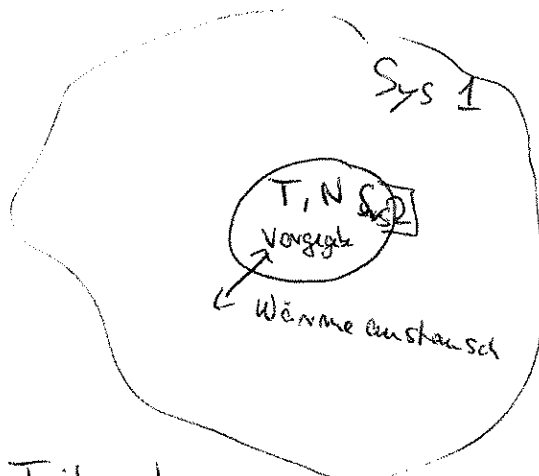
4.2 Kanonische Zustandssumme

133

Nun gehen wir zum kanonischen Ensemble über, dazu fassen wir dieses als Teilsystem 2 eines mikrokanonischen Ensembles auf, bei dem ein (sehr viel größeres) Teilsystem 1 als Wärmebad dient.

D.h. Gesamtenergie E ist vorgegeben, es gilt

$$E = E_1 + E_2$$



Die Wahrscheinlichkeit im Teilsystem 2 den Mikrozustand i zu finden ist proportional zur Zahl der Zustände im ersten Teilsystem mit Energie $E_1 = E - E_{2i}$

$$p_i = C \Omega_1(E - E_{2i}) \quad (4.2)$$

mit Normierungskonstante C .

Nach Voraussetzung ist $E_{2i} \ll E$, so dass wir entwickeln dürfen:

$$\ln \Omega_1(E - E_{2i}) = \ln \Omega_1(E) - \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=E} E_{2i} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{E_{2i}}{E}\right)^2\right) \quad (4.3)$$

Verwenden wir die inverse Temperatur gemäß der statistischen Definition, gilt

$$\ln \Omega_1(E - E_{2i}) = \ln \Omega_1(E) - \beta E_{2i} \quad (4.4)$$

$$\text{bzw. } \Omega_1(E-E_i) = \Omega_1(E) e^{-\beta E_i}$$

Damit folgt für die Wahrscheinlichkeit

$$P_i = C' e^{-\beta E_i} = C' e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (4.5)$$

Die Proportionalitätskonstante folgt aus der Normierungsbedingung für Wahrscheinlichkeiten (im Folgenden sei der Teilsystemindex "2" weggelassen):

$$\| P_i = Z_c^{-1} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad \text{mit } Z_c = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (4.6)$$

Dies ist die Boltzmann-Verteilung.

Befindet sich also ein System im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad bei Temperatur T , so fällt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Mikrozustand i besetzt ist, exponentiell mit der zugehörigen Energie E_i ab.

Hier taucht bereits die kanonische Zustandssumme Z_c als Normierungsfaktor auf. Mit ihrer Hilfe kann die mittlere Energie, die der inneren Energie entspricht (für kanonische Ensembles) direkt bestimmt werden. Es gilt

$$\begin{aligned}
 \underline{U} &= \langle E_i \rangle = \sum_i E_i P_i \\
 &= \frac{1}{Z_c} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \quad , \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \\
 &= -\frac{1}{Z_c} \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z_c} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_c \\
 &= -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} \quad (4.7)
 \end{aligned}$$

Es wird sich zeigen, dass in der Tat alle thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften aus der Zustandssumme bestimmt werden können. Die Zustandssumme kann daher als fundamentale Größe der Thermodynamik verstanden werden.

Beispielsweise kann die Zustandssumme zur Berechnung von Mittelwerten genutzt werden. In Kapitel 2 haben wir z.B. die verallgemeinerten Kräfte aus Mittelwerten von Ableitungen der Hamiltonfunktion nach einem äußeren Parameter a definiert:

$$\delta W = X da = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle da = - \left\langle \frac{\partial E_i}{\partial a} \right\rangle da \quad (4.8)$$

Die Mittelwertbildung war dabei über das Phasenraumintegral definiert. Im kanonischen Ensemble hilft uns nun die Boltzmann-Verteilung:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial E_i}{\partial a} \right\rangle &= \frac{1}{Z_c} \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial a} e^{-\beta E_i} \\ &= \frac{1}{Z_c} \sum_i (-\beta)^{-1} \frac{\partial}{\partial a} e^{-\beta E_i} \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\delta W}} \stackrel{(4.8)}{=} \frac{1}{\beta Z_c} \frac{\partial}{\partial a} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad da = k_B T \underline{\underline{\frac{\partial \ln Z_c}{\partial a} da}} \quad (4.10)$$

Für den Druck als verallgemeinerte Kraft unter Volumenänderungen ergibt sich folglich

$$p = k_B T \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V}. \quad (4.11)$$

p ist also unmittelbar aus der Zustandssumme berechenbar.

Zwei bisher gemachte Beobachtungen lassen sich nun zusammenfassen durch das Differenzial der Zustandssumme als Funktion von β (inverse Temperatur) und Volumen V :

$$d \ln Z_c = \frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V} dV \quad (4.12)$$

Mit (4.7) und (4.11) folgt

$$d \ln Z_c = -U d\beta + \underbrace{\frac{P}{k_B T}}_{= P\beta} dV = -U d\beta + \beta \delta W$$

$$= -d(U\beta) + \beta dU + \beta \delta W \quad (4.13)$$

bzw.

$$d(\ln Z_c + \beta U) = \frac{1}{k_B T} (dU + \delta W) \stackrel{1.HS}{=} \frac{\delta Q}{k_B T} \quad (4.14)$$

Mit $\delta Q = T ds$ ergibt das Integral von (4.14):

$$S = k_B (\ln Z_c + \beta U) + \text{const.} \quad (4.15)$$

$$\text{bzw.: } -k_B T \ln Z_c = U - TS,$$

wobei wir die irrelevante Konstante beiseite gelassen haben.

Hieraus folgt der Zusammenhang zwischen kanonischer Zustandssumme und freier Energie:

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z_c} \quad (4.16)$$

Dies ist ähnlich bedeutsam wie der Zusammenhang

$S = k_B \ln \Omega$. Analog zu (4.16) wird das Phasenraumvolumen Ω auch als mikrokanonische Zustandssumme bezeichnet.

Mithilfe der kanonischen Zustandssumme kann man direkt berechnen, wie stark die Energie eines kanonischen Ensembles um den Mittelwert U herum fluktuiert. Die Kenngröße dafür ist die Varianz

$$\begin{aligned} \delta E^2 &= \langle (E - U)^2 \rangle = \langle E^2 - 2EU + U^2 \rangle \\ &= \langle E^2 \rangle - 2 \underbrace{\langle E \rangle}_{=U} U + U^2 \underbrace{\langle 1 \rangle}_{=1} \\ &= \langle E^2 \rangle - U^2 \end{aligned} \quad (4.17)$$

Für den ersten Term finden wir

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \frac{1}{Z_c} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z_c} \frac{\partial^2 Z_c}{\partial \beta^2} \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\underbrace{\frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial \beta}}_{=-U} \right) - \left(\frac{1}{Z_c^2} \right) \left(\frac{\partial Z_c}{\partial \beta} \right)^2 \\ &\stackrel{(4.7)}{=} - \frac{\partial U}{\partial \beta} + U^2 \end{aligned} \quad (4.18)$$

Mit der Definition der Wärmekapazität folgt

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= - \frac{\partial U}{\partial \beta} + U^2 = - \underbrace{\left(\frac{dT}{d\beta} \right)}_{\substack{\partial U \\ \partial T = C_V}} \frac{\partial U}{\partial T} + U^2 \\ &= \left(\frac{d\beta}{dT} \right)^{-1} = \left(\frac{d \frac{1}{k_B T}}{dT} \right)^{-1} = k_B T^2 \\ &= k_B T^2 C_V + U^2 \end{aligned} \quad (4.19)$$

und somit

$$\underline{\underline{\delta E^2 = k_B T^2 C_V}} \quad (4.20)$$

Falls C_V nicht von T abhängt, gilt: $U = C_V T$,
sodass für die relativen Fluktuationen gilt:

$$\frac{\delta E}{U} = \frac{T \sqrt{k_B C_V}}{C_V T} = \sqrt{\frac{k_B}{C_V}}. \quad (4.21)$$

Z.B. Für ein ideales Gas finden wir $C_V = \frac{f N k_B}{2}$

$$\Rightarrow \frac{\delta E}{U} = \sqrt{\frac{2}{f N}} \quad (4.22)$$

Für ein Mol, $N = N_A$, gilt also in etwa $\frac{\delta E}{U} \approx 10^{-12}$,
d.h. die Fluktuationen sind i.d.R. jenseits aller
Messgenauigkeit. Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$
verschwinden die relativen Fluktuationen.

Die kanonische Zustandssumme erlaubt uns auch nochmals einen neuen Blick auf den Unterschied zwischen Arbeit und Wärme, in (4.7) fanden wir bereits

$$U = \sum_i p_i E_i \quad \text{mit} \quad p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_c} \quad (4.23)$$

Das Differenzial kann entsprechend als

$$dU = \sum_i (E_i dp_i + p_i dE_i) \quad (4.24)$$

geschrieben werden. Für die Arbeit finden wir in (4.10):

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\delta W}} &= \frac{1}{\beta Z_c} \frac{\partial}{\partial a} \sum_i e^{-\beta E_i} da = - \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial E_i}{\partial a} da \right)}_{dE_i} \underbrace{\frac{e^{-\beta E_i}}{Z_c}}_{p_i} \\ &= \underline{\underline{- \sum_i p_i dE_i}} \end{aligned} \quad (4.25)$$

Mit dem 1. HS und (4.24) folgern wir

$$\underline{\underline{\delta Q}} = \underline{\underline{\sum_i E_i dp_i}} \quad (4.26)$$

Während (4.25) besagt, dass Arbeitsänderungen durch Änderungen der Zustandsenergien (bei gleichbleibender Besetzungswahrscheinlichkeit) zustande kommen, führt (4.26) Wärmeänderungen allein auf Änderungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten (bei gleichbleibenden Energien) zurück.

Mit unserem Resultat aus (4.15) folgt des Weiteren
noch die kanonische Darstellung der Entropie,

$$S = k_B (\ln Z_c + \beta U) \stackrel{(4.23)}{=} k_B (\ln Z_c + \beta \sum_i p_i E_i) \quad (4.27)$$

Hier verwenden wir nun

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_c} \Rightarrow E_i = -\frac{1}{\beta} \ln p_i Z_c, \quad (4.28)$$

so dass

$$\begin{aligned} S &= k_B (\ln Z_c - \sum_i p_i \underbrace{\ln(p_i Z_c)}_{=\ln p_i + \ln Z_c}) \\ &= k_B (\cancel{\ln Z_c} - \cancel{\ln Z_c} \underbrace{\sum_i p_i}_{=1} - \sum_i p_i \ln p_i) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left\| S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \right\| \quad (4.29)$$

Dieser Ausdruck, der erstmals 1929 von Szilard niedergeschrieben wurde, wird auch für ganz allgemeine Wahrscheinlichkeitsverteilungen außerhalb von Thermodynamik und Statistik verwendet. Er ist eng verwandt mit der Shannon-Entropie in der Informationstheorie. Für kontinuierliche Verteilungen wird aus der Summe ein Integral.

Bislang haben wir eine Notation verwendet, die annahm, dass die Mikrozustände und Energien diskret durch nummeriert werden können. Bereits im Kapitel 2 haben wir Systeme mit kontinuierlichen (Phasenraum-) Variablen behandelt; so war die mikrokanonische Zustandssumme gegeben durch

$$\begin{aligned} \Omega(U) &= \int d\Gamma \delta_{\text{Dirac}} [H(q,p) - U] \\ &\stackrel{\text{FW}}{=} \frac{1}{h_0^f} \int \prod_{i=1}^N dq_i dp_i \end{aligned} \quad (4.30)$$

Für die kanonische Zustandssumme ist nun die Energie nicht mehr scharf festgelegt. Anstelle der δ -Funktion taucht nun der Boltzmann-Faktor auf:

$$Z_c = \int d\Gamma e^{-\beta H(q,p)} \quad (4.31)$$

Damit lässt sich die Zustandssumme eines idealen Gases direkt berechnen. Dazu beginnen wir mit der Hamilton-Funktion

$$H(q,p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \quad (4.32)$$

für N Teilchen der Masse m ohne Wechselwirkung.

Wir erhalten:

$$Z_c = \frac{1}{h_0^{\mathcal{F}}} \underbrace{\int \prod_{i=1}^N dq_i}_{= V^N} dp_i e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}$$

$$= \frac{1}{h_0^{\mathcal{F}}} V^N \int \prod_i dp_i e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}$$

Punktteilchen
 $\mathcal{F} = 3 \cdot N$

$$= \left(\frac{1}{h_0^3} V \int d^3 p e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \right)^N$$

$$= \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^3 = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow Z_c = \left(\frac{V}{h_0^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right)^N \quad (4.33)$$

Gemäß (4.11) können wir direkt den Druck berechnen:

$$p = k_B T \frac{\partial \ln Z_c}{\partial V} = k_B T \left(\underbrace{\frac{\partial \ln V^N}{\partial V}}_{N \frac{\partial \ln V}{\partial V}} + \underbrace{\frac{\partial \text{const.}}{\partial V}}_{=0} \right)$$

$$= \frac{k_B N T}{V} \quad \Leftrightarrow \quad \underline{\underline{pV = k_B N T}} \quad (4.34)$$

Damit folgt sogar die Zustandsgleichung aus der Zustandssumme.

Wir wollen uns die Zustandssumme (4.33) noch einmal anschauen, $Z_c = \left(\frac{V}{h_0^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right)^N$.

Gemäß (4.16) folgt daraus für die freie Energie (bis auf eine Konstante):

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z_c \\ &= -k_B T N \left[\frac{3}{2} \ln (2\pi m k_B T) + \ln V - \ln h_0^3 \right] \end{aligned} \quad (4.34.a)$$

Vergleichen wir dies mit dem thermodynamischen Ergebnis (vgl. Übungen), so finden wir dort insbesondere für die logarithmischen Terme

$$\begin{aligned} F|_{\text{log's}} &= -i.t. C_V \ln \frac{T}{T_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} \\ &= -T C_V \ln \frac{T}{T_0} - T C_V (\gamma-1) \ln \frac{V}{V_0} \\ &\quad \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\substack{\text{Punktförmige} \\ \text{Gasatome}}} \quad \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\substack{\frac{3}{2} N k_B}} \quad \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\substack{\text{Wahl} \\ = C_p - C_V = N k_B}} \end{aligned} \\ &= -k_B T N \left[\frac{3}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{V}{V_0} \right] \quad (4.34.b)$$

Durch geeignete Wahl der physikalisch irrelevanten Konstanten T_0, V_0, h_0 lassen sich (4.34.a) & (4.34.b) in Übereinstimmung bringen.

Bei genauerer Betrachtung besteht jedoch ein Unterschied:

Bei einer Diskussion der Extensivität (Ver- λ -Fadung) der Stoffmenge, ver- λ -facht sich auch das Volumen (als extensive Größe). In (4.34.b) wird dies berücksichtigt, da sich auch das Referenzvolumen ver- λ -facht $V_0 \rightarrow \lambda V_0$. Dies wird in (4.34.a) nicht berücksichtigt (die "Pixelgröße" h_0 im Phasenraum spielt bei einer Diskussion der Extensivität keine Rolle).

In (4.34.a) "fehlt" also ein Term $\sim -k_B T N \ln \frac{1}{N}$,

damit F in (4.34.a) vollständig extensiv ist. Nach der Stirling-Formel $\ln N! \simeq N \ln N + \dots$

können wir diesen als "fehlenden" Faktor im Maß von Z_c in (4.33) auffassen:

$$d\Gamma = \frac{1}{h_0^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i \rightarrow \frac{1}{h_0^{3N}} \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i \quad (4.34.c)$$

Die klassische statistische Physik kann diesen

"Gibbschen Korrekturfaktor" nicht erklären. Man kann

ihm jedoch dadurch motivieren, dass Teilchenkonfigurationen,

die sich im Phasenraum nur in der Durchnummerierung

der Teilchen unterscheiden, als gleich betrachtet und

nur einmal gezählt werden. D.h. der Korrekturfaktor

ist dann wohl begründet, wenn die Teilchen auch klassisch als nicht-unterscheidbar angesehen werden.

Das gleiche Ergebnis folgt auch, wenn wir die klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenstatistik ableiten.

Die kanonische Zustandssumme lautet dann mit Gibbsschem Korrekturfaktor für ununterscheidbare Teilchen

$$Z_c = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h_0^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right)^N =: \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N \quad (4.34.d)$$

mit der thermischen Wellenlänge

$$\lambda_T = \frac{h_0}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (4.34.e)$$

die für $h_0 \equiv h$ auch als thermische DeBroglie-Wellenlänge bezeichnet wird. Sie kann als einfaches Mittel der Abschätzung von Quanteneffekten benutzt werden: Ist sie vergleichbar mit der mittleren freien Weglänge oder dem mittleren Abstand der Teilchen, werden Quanteneffekte zunehmend wichtig. Da λ_T mit abnehmender Temperatur zunimmt, spielen Quanteneffekte bei tiefen Temperaturen eine zunehmend wichtige Rolle.

(NB: die Notwendigkeit des Gibbsschen Korrekturfaktors haben wir indirekt auch schon beim Gibbsschen Paradoxon bei der Durchmischung identischer Gase gesehen.)

Ebenso lässt sich mit dem kanonischen Ensemble nochmals ein sehr allgemeiner Blick auf den Gleichverteilungssatz werfen. Anders als bislang (ideale Gasannahmen) machen wir nun nur sehr wenige Annahmen

- 1) Aus einem System mit F Freiheitsgraden wählen wir den i -ten willkürlich heraus und nehmen an, dass die Hamiltonfunktion separabel im zugehörigen Impuls ist:

$$H(q, p) = \varepsilon_i(p_i) + H'(q_1, \dots, q_F; p_1, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_F) \quad (4.35)$$

- 2) Diese 1-Teilchen kinetische Energie sei quadratisch im p_i :

$$\varepsilon_i = a_i p_i^2 \quad (4.36)$$

Wir betrachten die mittlere Energie dieses Freiheitsgrads:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_i \rangle &= \frac{1}{Z_c} \int \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i - \beta H'} d\Gamma \\ &= \frac{\int \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i - \beta H'} d\Gamma}{\int e^{-\beta \varepsilon_i - \beta H'} d\Gamma} \quad (4.37) \end{aligned}$$

Mit $d\Gamma = dp_i d\Gamma'$ folgt

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int d\Gamma' e^{-\beta H'} \int dp_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\int d\Gamma' e^{-\beta H'} \int dp_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (4.38)$$

Mit Annahme 2) benötigen wir nun:

$$a_i \int_{-\infty}^{\infty} p_i^2 e^{-\beta a_i p_i^2} dp_i = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a_i \beta^3}} \quad (4.39)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta a_i p_i^2} dp_i = \sqrt{\frac{\pi}{a_i \beta}}$$

Es folgt für die ^{kinetische} mittlere Energie dieses Freiheitsgrads:

$$\underline{\langle \varepsilon_i \rangle} = \frac{1}{2\beta} = \underline{\frac{k_B T}{2}} \quad (4.40)$$

Dies ist der allgemeine Gleichverteilungssatz. Es folgt unmittelbar für ein System mit N Teilchen und jeweils f Freiheitsgraden für die Summe der kinetischen Energien

$$\langle \sum_i \varepsilon_{i,kin} \rangle = \frac{f}{2} k_B N T \quad (4.41)$$

Für wechselwirkungsfreie Teilchen ist dies $= U$, die innere Energie, wie bisher gefunden. Da die p_i im kanonischen Formalismus auch verallgemeinerte Impulse (z.B. Drehimpulse) sein können, gilt (4.40) entsprechend auch für Rotationsfreiheitsgrade. Für wechselwirkende Teilchen muss im

U in der Regel noch die Bindungsenergie berücksichtigt werden.