

# Theoret. Physik IV: Thermodynamik u. Statistik

## Inhalt der Vorlesung:

makroskopische phänomenologische Thermodynamik

mikroskop.-stat. Begründung  $\uparrow\uparrow$  Mittelwertbildung von Mikrozuständen

Statistische Physik von Vielteilchensystemen  
(klassisch u. quantenmechanisch)

Historisch: Einteilung der Physik nach Sinneswahrnehmungen  
Optik, Akustik, Wärmelehre

Methodisch: Statistische Physik zur Beschreibung  
von Systemen mit vielen Freiheitsgraden

Flüssigkeiten  
Gase  
Festkörper  
weiche Materie

Astrophysik  
Molekülcluster (Chemie)  
Atome  
Kerne  
Elementarteilchen

## Einführung:

a) Gleichgewichtsthermodynamik (Thermostatik)

b) Nichtgleichgewicht

- lineare Thermodynamik irreversibler Prozesse
- nichtlineare " (TIP)

# Thermodynamische Systeme

(i)  $1 \text{ Mol} \hat{=} N = 6,024 \times 10^{23}$  Teilchen im 1-atomigen Gas  
 $f = 6N$  klassische Freiheitsgrade  $(r_i, p_i) \quad i=1, \dots, N$

(ii)  $N = 10^{23}$  Elektronen in einem Festkörper in jedem  
Bandzustand, aber variabler Spin  $f = N$

Mikrozustand: vollständige klassische oder quantenmechanische Angabe  
des Zustandes zu einer Zeit  $t$  (aller Freiheitsgrade  
= Mikroobservablen)

Beispiel: (i)  $r_i(t), p_i(t)$  für  $i=1, \dots, N$

(ii)  $\langle s_1, \dots, s_N | \alpha, t \rangle \quad s_i = \pm \frac{1}{2}$   
Spin-Eigenzustand

Anzahl der mögl. Mikrozustände:  $2^N$

Makrozustand (= thermodyn. Zustand):

Beschreibung durch typische makroskop. Observablen

(i) Arbeitskoordinaten (äußere Parameter): Volumen, elektr., magn. Felder

(ii) innere Systemkoordinaten (makroskopischer Mittelwert von Mikroobservablen) Energie, Impuls, el. Polarisation

Thermodynamik  $\rightarrow$  Informationsreduktion der Kenntnis des  
Mikrozustandes auf Makrozustand durch  
zeitliche Mittelung oder Ensemble Mittelung.

Literatur

F. Schlegel, Probability and Heat (Vieweg 1989)

H. Stumpf, A. Reichers: Therm. Bd I

P. T. Landsberg: Thermodynamik and Statistical Mechanics

Reif, Muschik:

W. Nolting: Grundkurs Theor. Phys. Bd. 4, 6

## 1. Grundlagen der Statistik

(i) Begriff der Wahrscheinlichkeit

(ii) Begriff der Informationsmaße

führen zu allgemeinen Zusammenhängen

→ Anwendung in daraus abgeleiteten makroskopischen thermodynamischen Relationen (z.B. Hauptsätzen)

NB: auch Anwendung bei nichtphysikalischen Problemen

• Computersimulation

• Ökonomie „Problem des Handelnsrazenden“

### 1.1. Wahrscheinlichkeitsbegriff

Ereignis : Messergebnis von Observablen oder  
(event) Mikrozustand

Die Ereignisse bilden einen Booleschen Verband  $\mathcal{A}$  (Ereignisalgebra)

$\cup$  (Vereinigung : "oder")

$\cap$  (Durchschnitt : "und")



$$A \cap B = B \cap A, \quad A \cup B = B \cup A \quad \text{Kommutativgesetz}$$

$$A \cap (B \cap C) = (A \cap B) \cap C, \quad A \cup (B \cup C) = (A \cup B) \cup C \quad \text{Assoziativgesetz}$$

$$A \cap (B \cup C) = (A \cap B) \cup (A \cap C), \quad A \cup (B \cap C) = (A \cup B) \cap (A \cup C) \quad \text{Distributivgesetz}$$

$$\exists S \quad (\text{Einselement: "sicheres Ereignis"}) \quad A \cap S = A$$

$$\exists \emptyset \quad (\text{Nullelement: "leeres Ereignis"}) \quad A \cup \emptyset = A$$

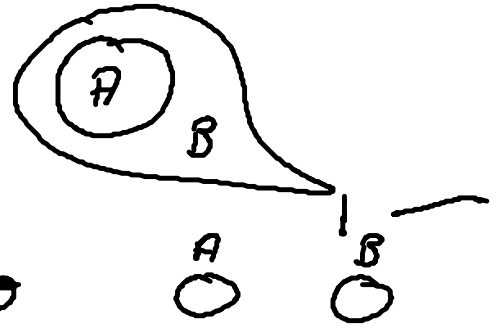
$$\forall A \in \mathcal{A} : A \cap \bar{A} = \emptyset, \quad A \cup \bar{A} = S \quad \text{Komplement}$$

$$B = \bar{\bar{A}} = \bar{A} \quad \text{nicht } A$$

Induzierte Halbordnung:

$$A \subseteq B, \quad \text{falls } A \cap B = A$$

(A impliziert B)



A und B sind disjunkt falls  $A \cap B = \emptyset$   
Vollständig disjunkte Ereignismenge (sample set)

$$\{A_1, A_2, \dots, A_n\} \quad \text{mit} \quad A_i \cap A_j = A_i \delta_{ij}$$

$$\bigcup_{i=1}^n A_i = S$$

Beispiel:  $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$  beim Würfeln

(NB: keine Algebra da  $A \cup B \notin M$ )

## Wahrscheinlichkeit

empirische Definition:

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(A)}{N}$$

$\left( \frac{N(A)}{N} \right)$  relative Häufigkeit des Ereignisses A

$N(A)$  Zahl der Experimente mit Ergebnis A

$N$  Zahl der Experimente insgesamt)

• axiomatische Definition (Kolmogoroff)

Sei  $A \in \mathcal{A}$  (Boolscher Verband)

Sei  $S \in \mathcal{A}$  das sichere Ereignis. Dann erfüllt die Wahrscheinlichkeit  $P(A)$  die Axiome:

$$P(A) \geq 0$$

$$P(S) = 1$$

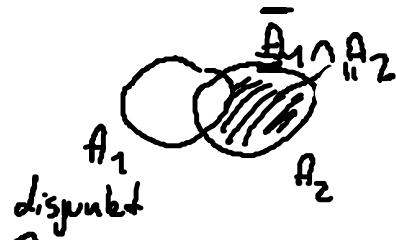
$$A \cap B = \emptyset \Rightarrow P(A \cup B) = P(A) + P(B)$$

└

Folgerungen:

$$P(A) + P(\bar{A}) = P(A \cup \bar{A}) = 1$$

$$\Rightarrow P(A) \leq 1$$



⊕ Zerlegung in disjunkte Ereignisse:  $A_1 \cup A_2 = A_1 + \bar{A}_1 \cap A_2$  (1)

$$A_2 = (A_1 \cap A_2) + (\bar{A}_1 \cap A_2) \quad (2)$$

$$(1) \quad P(A_1 \cup A_2) = P(A_1) + P(\bar{A}_1 \cap A_2)$$

$$(2) \quad P(A_2) = P(A_1 \cap A_2) + P(\bar{A}_1 \cap A_2)$$

$$\text{Also } P(A_1 \cup A_2) + \underbrace{P(A_1 \cap A_2)}_{\geq 0} = P(A_1) + P(A_2)$$

$$\Rightarrow P(A_1 \cup A_2) \leq P(A_1) + P(A_2)$$

Speziell

$$(2) \Rightarrow P(A_1) \leq P(A_2)$$

falls  $A_1 \subseteq A_2$   
da  $P(A_1 \cap A_2) = P(A_1)$   
 $P(\bar{A}_1 \cap A_2) \geq 0$

Bedingte Wahrscheinlichkeit

$$P(A | B) := \frac{P(A \cap B)}{P(B)}$$

Wahrscheinlichkeit für A unter der Bedingung, dass B eingetreten ist.

$A_1, A_2$  heißen unkorreliert, falls

$$P(A_2|A_1) = P(A_2)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{P(A_1 \cap A_2) = P(A_1) \cdot P(A_2)}$$

NB: somit folgt auch  $P(A_1|A_2) = P(A_1)$

## Zufallsvariable

Eine Zufallsvariable ist gegeben durch

(i) eine Menge  $M$  von vollständig disjunkten Ereignissen (sample set)  $x_i$

(ii) eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(x_i)$  über  $M$

Es gilt die  
Normierung

$$\sum_i P(x_i) = 1$$

Für eine kontinuierliche  
Menge ( $x \in \mathbb{R}$ ) definiert

$$P(x' \leq x \leq x' + dx') = \int_{x'}^x p(x') dx'$$

eine Wahrscheinlichkeitsdichte (Wahrscheinlichkeitsverteilung)  $g(x)$

(Übergang zu diskreten Ereignissen:

$$g(x) = \sum_{i=1}^n \delta(x - x^{(i)}) P_i$$

$$\text{Normierung: } \int_a^b dx g(x) = 1$$

## Physikalische Interpretation:

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung kann man sich realisiert denken durch ein Ensemble von vielen "äquivalenten" Systemen, d.h. durch die Dichteverteilung  $g(x)dx$  der Mitglieder des Ensembles mit Werten zwischen  $x$  und  $x+dx$ .

## Verallgemeinerung auf $d$ Zufallsvariablen

$$x = (x_1, x_2, \dots, x_d) \in \mathbb{R}^d, \quad d^d x = dx_1 dx_2 \dots dx_d$$

Normierung  $\int d^d x \rho(x) = 1$