Theoret. Physik IV: Thermodynamik u. Statistik

Inhalt der Vorlesung:

Makroskopische phänomenologische Thermodynamik

mikroskop.-stat. Begründung $\Uparrow$ Mittelwertbildung von Mikroobservablen

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

$\swarrow$

Flüssigkeiten	Astrophysik
Gase	Molekülcluster (Chemie)
Festkörper	Atome
weiche Materie	Kerne
	Elementarteilchen

Einteilung:

a) Gleichgewichtsthermodynamik (Thermostatik)

b) Nichtgleichgewicht
- lineare Thermodynamik irreversibler Prozesse
- nichtlineare " (TIP)

Thermodynamische Systeme

(i) 1 Mol $\hat{=}$ $N = 6{,}024 \times 10^{23}$ Teilchen im 1-atomigen Gas
$f = 6N$ klassische Freiheitsgrade $(\underline{r}_i, \underline{p}_i)$ $i = 1, \dots N$

(ii) $N = 10^{23}$ Elektronen in einem Festkörper in festen Bandzuständen, aber variablem Spin $f = N$

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

Beispiel: (i) $\underline{r}_i(t)$ $\underline{p}_i(t)$ für $i = 1, \dots, N$

(ii) $\langle s_1, \dots\dots, s_N \mid \alpha, t \rangle$ $s_i = \pm\frac{1}{2}$
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 $\longrightarrow$ Informationsreduktion der Kenntnis des Mikrozustandes auf Makrozustand durch zeitliche Mittelung oder Ensemble Mittelung.

Literatur

F. Schlögl, Probability and Heat (Vieweg 1989)

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

P. T. Landsberg: Thermodynamics 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 Handlungsreisenden"

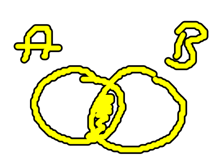
1.1. Wahrscheinlichkeitsbegriff

Ereignis (event) : Messergebnis von Observablen oder Mikrozustand

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

$\cup$ (Vereinigung : "oder")

$\cap$ (Durchschnitt : "und")



$A \cap B = B \cap A$, $A \cup B = B \cup A$ Kommutativgesetz

$A \cap (B \cap C) = (A \cap B) \cap C$, $A \cup (B \cup C) = (A \cup B) \cup C$ Assoziativgesetz

Distributivgesetz

$A \cap (B \cup C) = (A \cap B) \cup (A \cap C)$, $A \cup (B \cap C)$

$(A \cup B) \cap (A \cup C)$

$\exists\, S$ (Einselement: "sicheres Ereignis") $A \cap S = A$

$\exists\, \emptyset$ (Nullelement: "leeres Ereignis") $A \cup \emptyset = A$

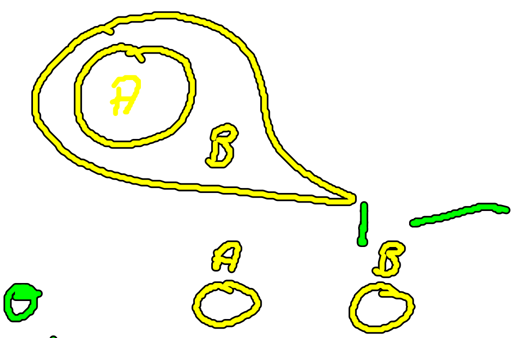
$\forall A \in \mathfrak{A} \; : \; A \cap B = \emptyset$, $A \cup B = S$ Komplement

$B = \neg A = \overline{A}$ nicht A

Induzierte Halbordnung:

$A \subseteq B$, falls $A \cap B = A$

(A impliziert B)



A und B sind disjunkt falls $A \cap B = \emptyset$

Vollständig disjunkte Ereignismenge (sample set)

$\{A_1, A_2 \ldots A_n\}$ mit $A_i \cap A_j = A_i \delta_{ij}$

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

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

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

Wahrscheinlichkeit

- empirische Definition: $$P(A) = \lim_{N \to \infty} \frac{N(A)}{N}$$

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

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

N Zahl der Experimente insgesamt)

- axiomatische Definition (Kolmogoroff)

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

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

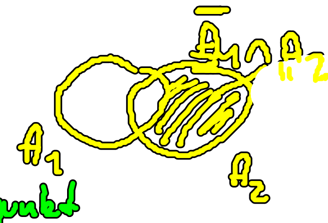
$$P(A) \geq 0$$

$$P(S) = 1$$

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

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

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



Ü Zerlegung in disjunkte Ereignisse: $A_1 \cup A_2 = \overbrace{A_1 + \bar{A}_1 \cap A_2}^{\text{disjunkt}}$ (1)

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

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

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

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

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

Speziell

(2) $\implies P(A_1) \leq P(A_2)$ falls $A_1 \leq A_2$

da $P(A_1 \cap A_2) = P(A_1)$

$P(\bar{A}_1 \cap A_2) \geq 0$

Bedingte Wahrscheinlichkeit

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

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 $P(x' \leq x \leq x' + dx') = \rho(x')dx'$

eine __Wahrscheinlichkeitsdichte__ (Wahrscheinlichkeitsverteilung) $\rho(x)$

(Übergang zu diskreten Ereignissen:
$$\rho(x) = \sum_{i=1}^{n} \delta(x - x^{(i)}) P_i$$
)

Normierung: $\int_a^b dx\, \rho(x) = 1$

__Physikalische Interpretation__:

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

__Verallgemeinerung__ auf d Zufallsvariablen

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

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