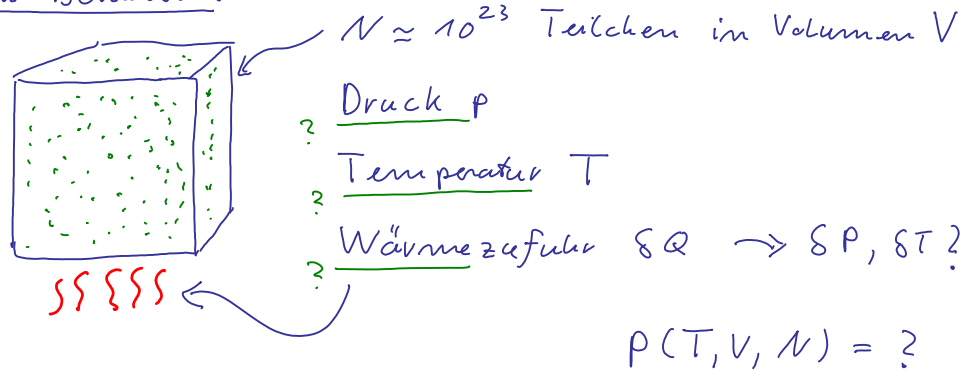


# Statistische Physik und Thermodynamik

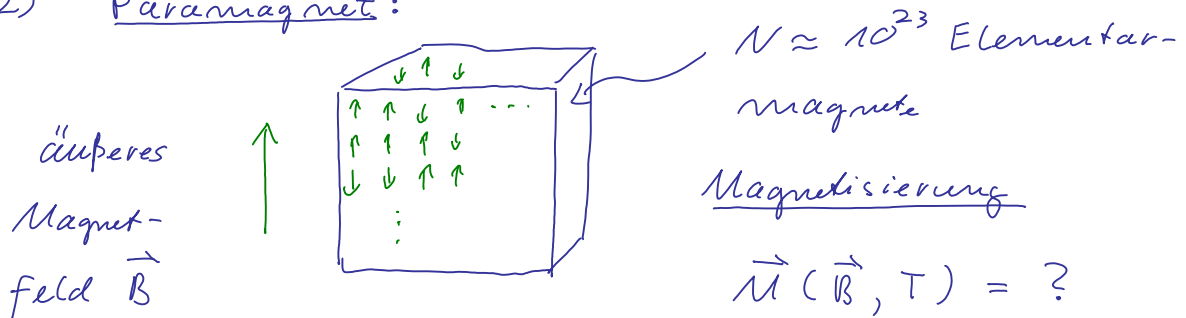
Grundproblem: makroskopische Verhalten eines Systems bestehend aus vielen ( $\sim 10^{22}$ ) mikroskopischen Teilchen ("Viel-Teilchen-System")

Beispiele:

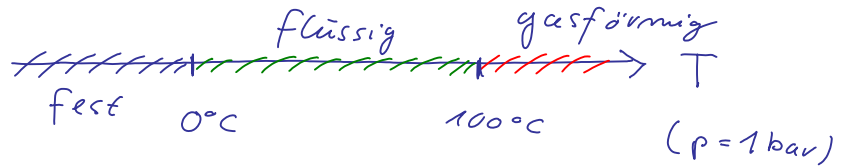
1) Gas im Behälter:



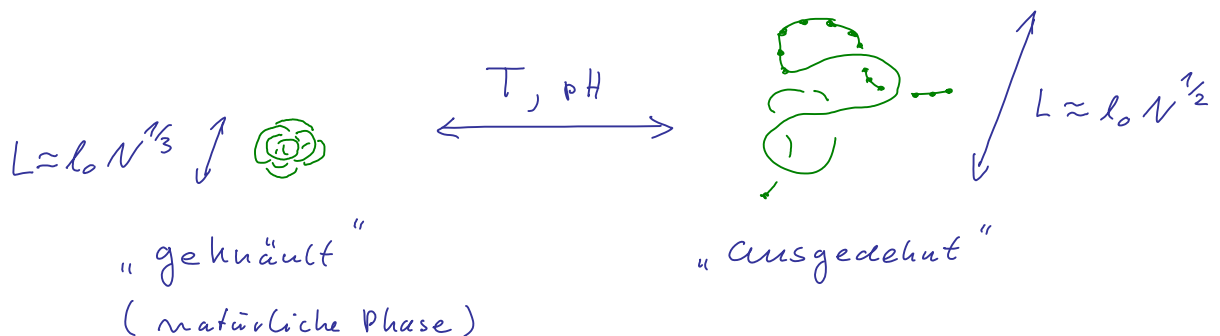
2) Paramagnet:



3) Aggregatzustände (Phasen) fest, flüssig, gasförmig vom z.B. Wasser:



4) Polymer / Protein / DNA in Lösung



Statistische Physik  $\equiv$  Beschreibung makroskopischer Phänomene mittels (mikroskopischer) Physik und statistischer Methoden.



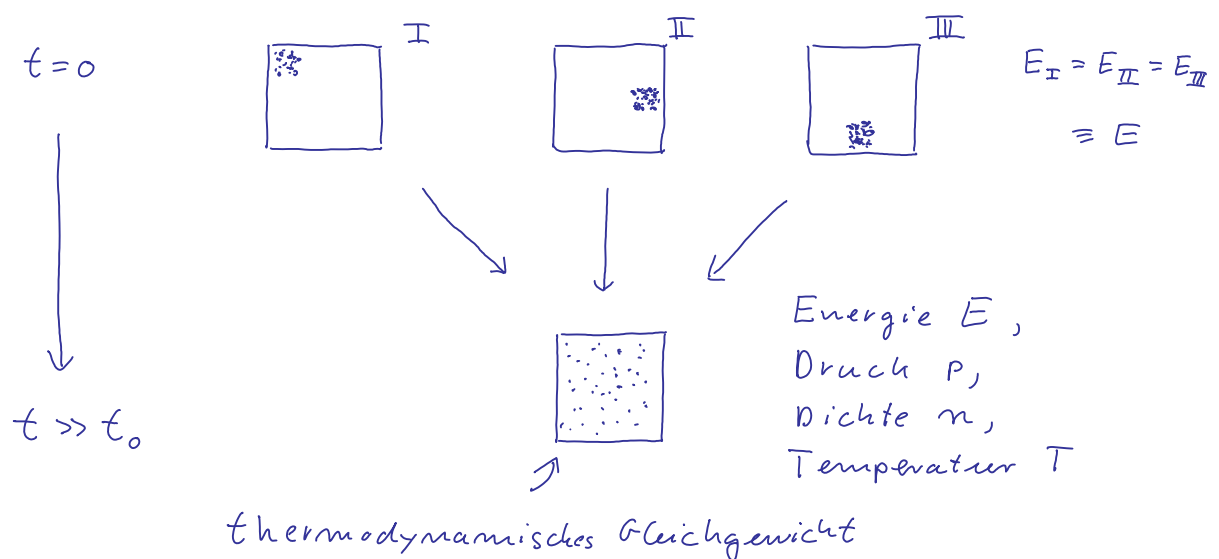
Thermodynamik  $\equiv$  phänomenologische Theorie des makroskopischen Zustandes von Materie (ursprünglich zur Analyse von Wärmekraftmaschinen)

### Grundlagen der Statistischen Physik

allgemeines Phänomen: abgeschlossenes, makroskop.

System befindet sich nach hinreichend langer Zeit in einem stationären Zustand mit konstanten makroskop. Eigenschaften, weitgehend unabhängig vom Anfangszustand: thermodynamisches Gleichgewicht.

etwa Gas im Behälter:



Aufgabe: Gegeben sei

1) Hamilton-Funktion

$$H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \equiv H(x)$$

$f = 3N$  Koord.       $f = 3N$  Impulse

$$x = (q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \in \mathbb{T}^f$$

↑  
2f-dim. Phasenraum

2) (erhalten!) Energie  $E = H(x(t))$  ,

bestimme den Zustand des thermody. Gleichgewichts!

elegante und einfache Lösung mittels  
fundamentalen Prinzips:

[ Josiah Willard Gibbs (1839-1903), Ludwig Boltzmann (1844-1906) ]

Im thermodynamischen Gleichgewicht befindet sich System in einem Zustand  $x$ , der zufällig gemäß Wahrscheinlichkeitsdichte

$$S_E(x) = \frac{1}{|\Omega_E|} \delta(H(x) - E)$$

aus der Menge  $\Omega_E \subset \mathbb{T}^f$  aller Zustände mit Gesamtenergie  $E$  gewählt ist. Eine makroskop. Observable  $A(x)$  nimmt im therm. Gleichgew. den Wert

$$\langle A \rangle_E = \int d\mathbb{T}^f S_E(x) A(x)$$

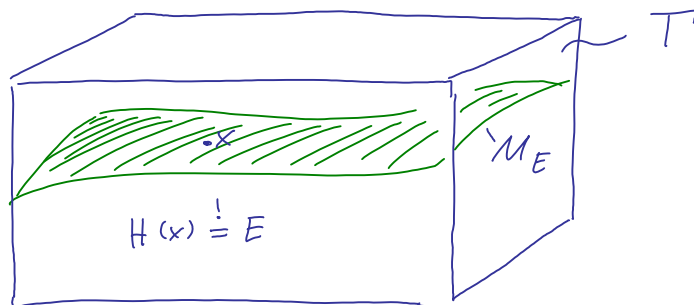
an. ( $|\Omega_E| := \int d\mathbb{T}^f \delta(H(x) - E)$ )

## Erläuterungen und Begründung

- Obiges Prinzip ist Grundlage der gesamten Stat. Physik
- Beschreibung des th. Gleichgewichts durch zufälligen Zustand reflektiert unsere Unkenntnis des tatsächlich vorliegenden Zustand  $x_0$ .

- $\rho_E(x)$  beschreibt "Gleichverteilung" auf Hyperfläche

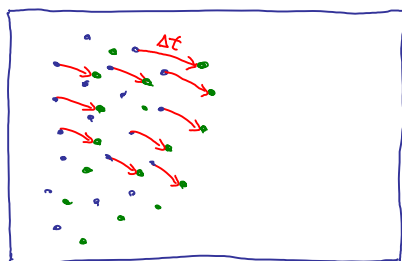
$M_E$ :



- Stationarität des thermody. Gleichgewichts

bedingt Invarianz der entsprechenden Wktsdichte  $\rho$  unter Hamiltonischem Fluss  $\Phi_t(x)$  ( $\hat{=}$  Zeitentwicklung):

(Gibbs!)  
 $\sum$



$$\rho \stackrel{!}{=} \rho_{\Delta t}$$

wegen S.v. Liouville bedeutet dies genau

$$\frac{d}{dt} \rho(x(t)) \stackrel{!}{=} 0$$

"  $\Phi_t(x)$

d.h.  $\rho: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$  formal als Observable betrachtet  
 $x \mapsto \rho(x)$

muss eine Erhaltungsgröße sein!

- Energie i.d. R. einzigste Erhaltungsgröße  $\rightarrow \rho(x) \stackrel{!}{=} f(H(x))$
- $\rho(x) \stackrel{!}{=} 0$  für  $H(x) \neq E \rightarrow f(H) \stackrel{!}{=} \rho(H-E)$
- $\int \rho(x) d\Gamma = 1$

$$\rightarrow \rho_E(x) = \frac{1}{|\Omega_E|} \delta(H(x) - E) \quad !$$

- gemessen wird nur  $\langle A \rangle_E$ , sondern immer nur  $A(x_0)$  mit dem tatsächlichen Zustand  $x_0$ , deshalb  $\langle A \rangle_E$  nur von Bedeutung wenn Varianz

$$\langle (A - \langle A \rangle_E)^2 \rangle_E \equiv \Delta A^2 \ll \langle A \rangle_E^2 \quad !$$

hinreichend klein; Größen ( $\equiv$  Observablen) mit dieser Eigenschaft sind per def. makroskopische Zustandsgrößen.

$$\int \rho_E(x) \rightarrow \langle A \rangle_E = \int dx \rho_E(x) A(x) \quad ;$$

alternativ:

$$\rho_E(x) \rightarrow p(A) := \int dx \rho_E(x) \delta(A(x) - A)$$

damit:  $\langle A \rangle_E = \int dA A p(A)$

