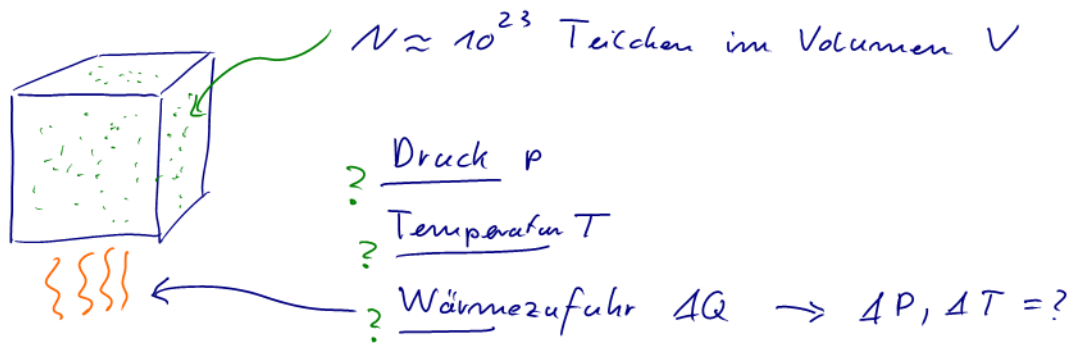


Statistische Physik und Thermodynamik

Grundproblem: makroskopische Verhalten eines Systems bestehend aus sehr vielen Teilchen / Subsystemen?

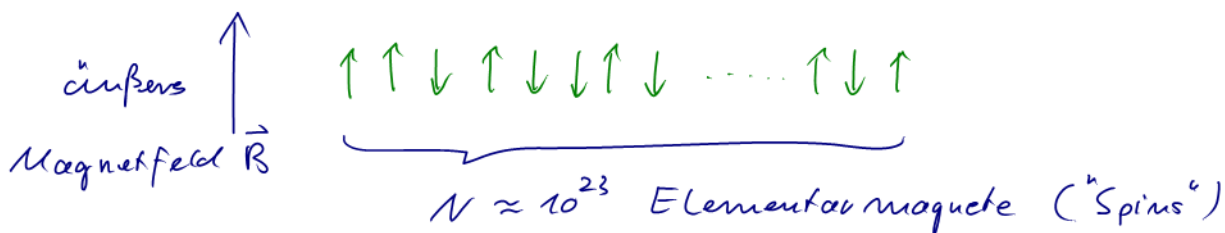
Beispiele:

1) Gas im Behälter:



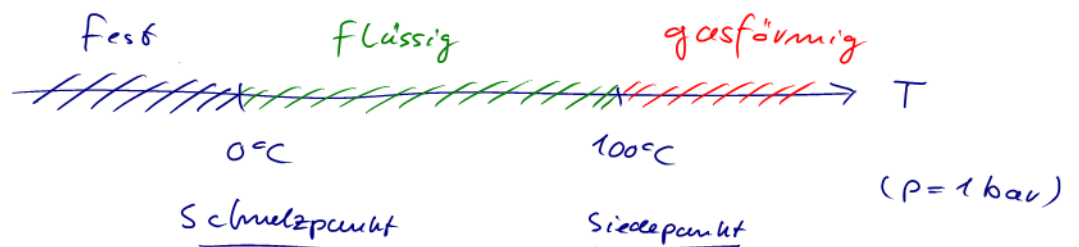
$$P(T, V, N) = ?$$

2) Paramagnet:

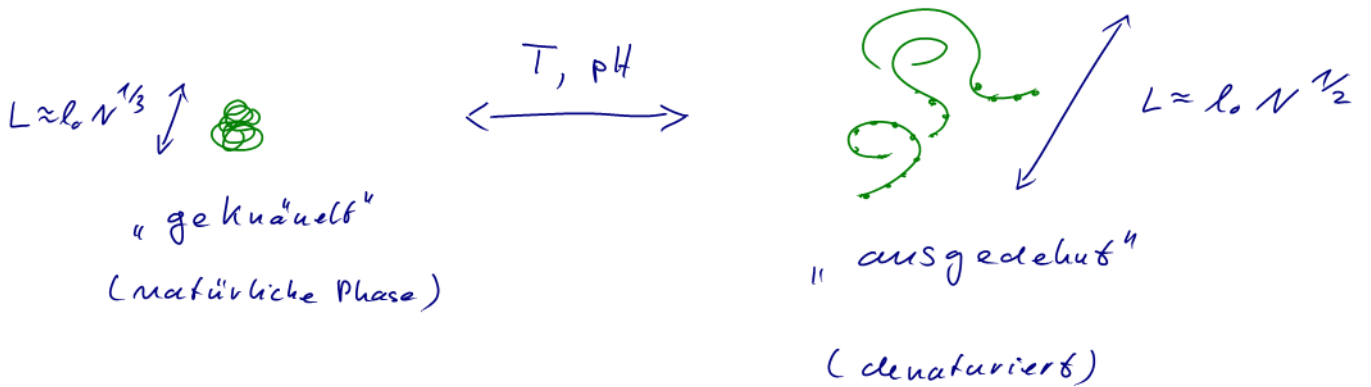


Magnetisierung $\vec{M}(\vec{B}, T) = ?$

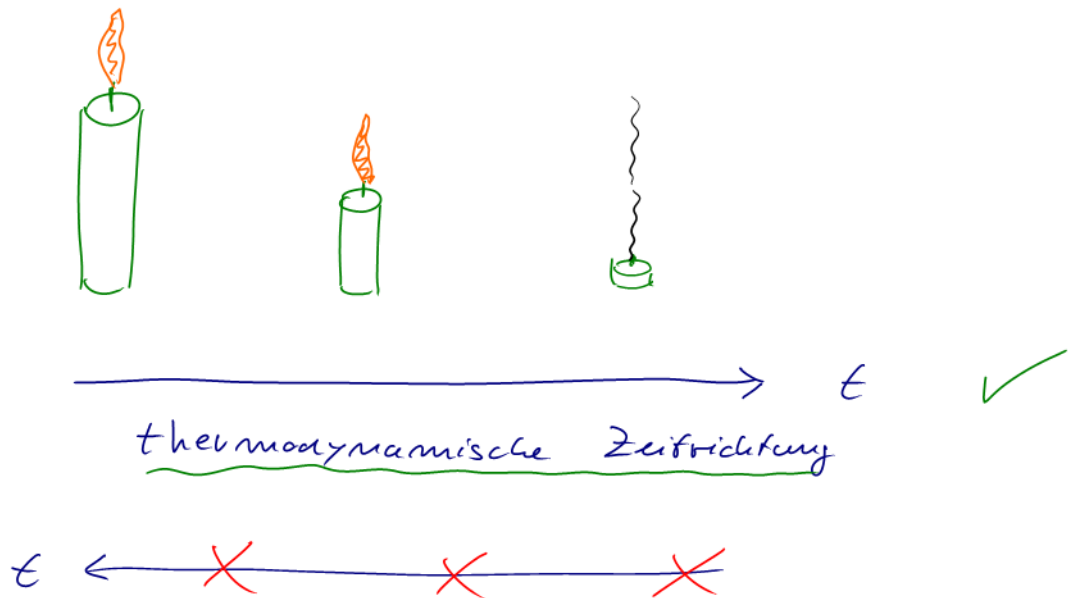
3) Aggregatzustände (Phasen) fest, flüssig, gasförmig
von z.B. Wasser:



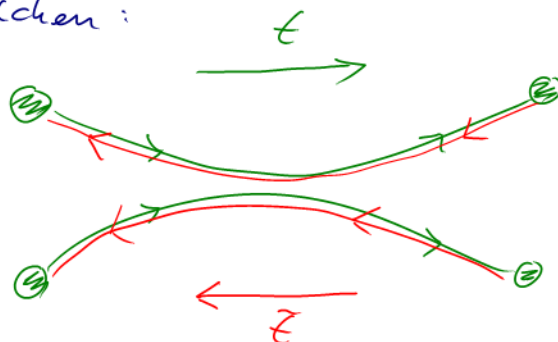
4) Polymer / Protein / DNA in Lösung



5) Irreversibilitaet makroskopischer Vorgaenge:



auf mikroskopischer Ebene gibt es gemäß klass. Mechanik, E.D. und Schroedinger-Gleichung keine ausgezeichnete Zeitrichtung, z.B. beim Stoß zweier Tuetchen:



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



Thermodynamik \equiv phänomenologische Theorie der makroskopischen Zustände von Materie

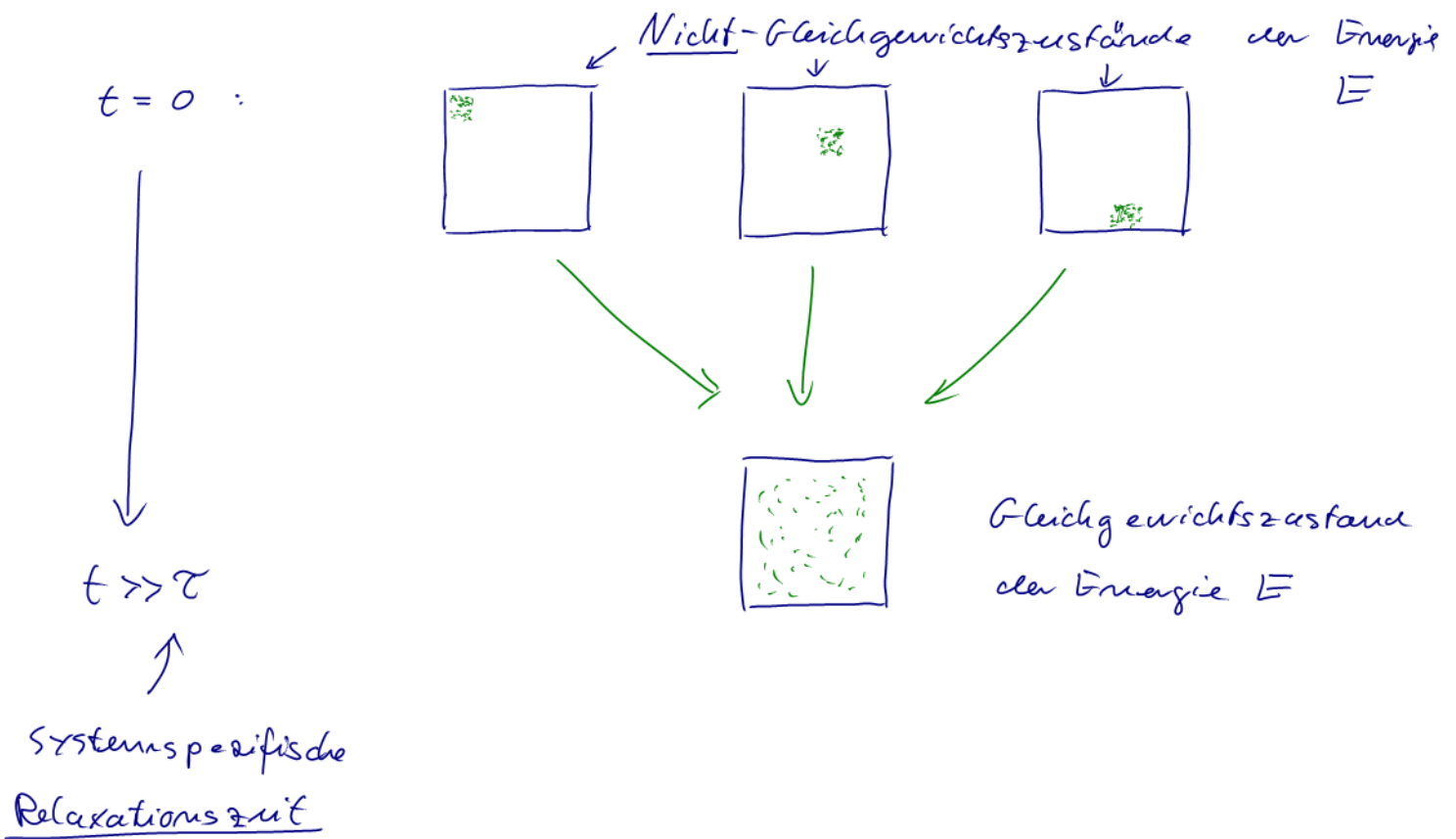
Vorsicht: Viele der in der makroskopischen Beschreibung geläufigen Begriffe (wie etwa thermodynamisches Gleichgewicht, Temperatur, Wärme, Aggregatzustand) müssen in der Stat. Physik auf die mikroskopische Physik der Teilchen / Subsysteme zurückgeführt werden!

(In der Thermodynamik werden diese i.d.R. axiomatisch gesetzt (vgl. Hauptsätze der T.D.))

Thermodynamisches Gleichgewicht

allg. Phänomen: abgeschlossenes, makroskop. System zeigt nach hinreichend langer Zeit konstante, makroskopische Eigenschaften, diese definieren den makroskopischen Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts. Bis auf Erhaltungsgrößen (i.d.R. nur Energie) ist er unabhängig vom Anfangszustand.

etwa Gas im Behälter:



Grundproblem der Stat. Physik :

bestimme anhand von

- 1) Hamiltonoperator/-funktion H des Systems
- 2) Energie E

die makroskop. Eigenschaften des th.-dyn. Gleichgewichts !

allgemeine und (off) einfache Lösung dieses Problems mittels

Grundprinzip der Statistischen Physik :

(nach Josiah Willard Gibbs (1839-1903) und Ludwig Boltzmann (1844-1906))

Im thermodyn. Gleichgewicht bei Energie E liegt



das System mit gleicher Wahrscheinlichkeit in irgendeinem Energieeigenzustand $|\varphi_i\rangle$ mit Energie $E_i \in [E, E + \Delta E]$ vor. Hierbei gelte $0 < \Delta E \ll E$.

→ mikrokanonische Wktsverteilung :

$$p_i := \begin{cases} \frac{1}{Z(E)} & : E_i \in [E, E + \Delta E] \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases}$$

- $i = 1, 2, \dots$ indiziert alle Energieeigenzustände
- $Z(E)$ ist mikrokanonische Zustandssumme :

$$\begin{aligned} Z(E) &= \text{Zahl der Energieniveaus im } [E, E + \Delta E] \\ &= \sum_{\substack{i: \\ E_i \in [E, E + \Delta E]}} 1 \end{aligned}$$

→ mikrokanonischer Erwartungswert einer Größe A

$$\langle A \rangle_E = \sum_i p_i A_i = \frac{1}{Z(E)} \sum_{\substack{i: \\ E_i \in [E, E + \Delta E]}} A_i$$

$$A_i = \langle \varphi_i | A | \varphi_i \rangle$$

Bemerkungen

- 1) mikrokan. Wkten p_i reflektieren Unkenntnis über den eigentlichen mikroskop. Systemzustand
- 2) Bezug auf Energieeigenzustände gewährleistet Zeitunabhängigkeit der Wkten p_i

3) Energieeigenzustand $|e_i\rangle$ mit Eigenenergie E_i

\equiv Mikrozustand x_i des Systems zur Energie E_i

4) Im Experiment wird nicht Mittelwert

$\langle A \rangle_E$ gemessen, sondern die Größe A im



tatsächlich vorliegenden Systemzustand ("Mikrozustand")

$|\psi\rangle$ (von dem man behauptet ist, dass $\langle \psi | H | \psi \rangle \in [E_i, E_i + \delta E]$).

\rightarrow $\langle A \rangle_E$ nur von Bedeutung wenn Standardabweichung (\equiv 'Varianz')

$$\Delta A = \langle (A - \langle A \rangle_E)^2 \rangle_E^{1/2}$$

hinreichend klein!

Eine Größe mit genau dieser Eigenschaft ist eine makroskopische Größe.