2.5. Thermodynamische Potentiale

- Betrachte: (i) $U(S,V,N)$: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P$

(ii) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T(S,V,N) \longrightarrow S(T,V,N)$

$\longrightarrow U(S(T,V,N),V,N) \longrightarrow U(T,V,N)$

Problem: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} \neq -P$ ... Infoverlust!

$\longrightarrow$ thermodynam. Potentiale,

(i) für Satz von Kontrollvariablen:

Bsp: kontrolliere T statt S

also: $S \to T$

(ii) Methode: Legendre-Trafo:

a) (Helmholtzsche) freie Energie: (T,V,N)

- $$\boxed{\begin{aligned} &F(T,V,N) = U - TS \\ &S = -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN \end{aligned}} \qquad (2.15)$$

- Minimumsprinzip: F nimmt Minimum an bei Lösen von Zwangsbed.
- F ≡ „Arbeitspotential" = maximal mögliche thermische Arbeitsleistung

$$\boxed{|\Delta W| \leq -\Delta F} \qquad (2.16)$$

b) Enthalpie: (S,P,N)

- $$\boxed{\begin{aligned} &H(S,P,N) = U + PV \\ &V = \frac{\partial H}{\partial P} \\ &dH = T\,dS + V\,dP + \mu\,dN \end{aligned}} \qquad (2.17)$$

- Minimumsprinzip gilt!
- $H \equiv$ „isobares Arbeitspotential": $|\Delta W| \leq -\Delta H$ (2.18)
- $H =$ isobarer Wärmeinhalt: $dH \underset{dP=dN=0}{=} TdS = đQ$! (2.19)

c) freie Enthalpie: (T, P, N) [Gibbs freie Energie]

- $$\boxed{\begin{aligned} &G(T,P,N) = U - TS + PV \overset{(2.7)}{=} \mu N \\ &S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial P} \\ &dG = -SdT + VdP + \mu\, dN \end{aligned}} \qquad (2.20)$$

$\longrightarrow$ chem. Reaktionen!

- Minimumsprinzip gilt!
- $G \equiv$ „isotherm-isobares" Arbeitspotential: $|\Delta W| \leq -\Delta G$ (2.21)

d) großes Potential: (T, V, μ)

- $$\boxed{\begin{aligned} &\Omega = U - TS - \mu N \underset{(2.7)}{=} -PV \\ &S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \\ &d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \end{aligned}} \qquad (2.22)$$

$\longrightarrow$ Stat. Mech: Teilchenaustausch schwarzer Strahler

2.6 Antwortkoeffizienten und Maxwell-Relationen

- Antwortkoeff. beschreiben Reaktionen des Systems auf Änderungen von Kontrollvariablen
- Beispiel: $N =$ konstant

(i) thermischer Ausdehnungskoeffizient:

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \overset{(2.20)}{=} \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}} \qquad (2.23)$$

(ii) isotherme Kompressibilität:

$$\boxed{\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \overset{(2.20)}{=} -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T} \quad (2.24)$$

(iii) molare spezifische Wärme bei $P=$ konstant: (2.25)

$$\boxed{c_p = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \text{“}\frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_p\text{”} \overset{(2.19)}{=} \frac{1}{N}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \overset{(2.20)}{=} -\frac{T}{N}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p}$$

(iv) molare spezifische Wärme bei $V=$ konstant:

$$\boxed{c_V = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \text{“}\frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_V\text{”} = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -\frac{T}{N}\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}} \quad (2.26)$$

NB: $c_p > c_V$, weil mechan. Arbeit für Expansion nötig ist bei $P=$ konstant

- Maxwell-Beziehungen: aus Integrabilitätsbedingungen für Differentiale

Bsp: $dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$

$$\longrightarrow \quad \underline{\frac{\partial T}{\partial V}} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\underline{\frac{\partial P}{\partial S}} \quad !$$

- Es gilt z.B.:

$$\boxed{c_p = c_V + \frac{T V \alpha^2}{N \kappa_T}} \quad (2.27)$$

NB: Durch Minimalset $\{c_V, \alpha, \kappa_T\}$ lassen sich <u>alle</u> 2. Ableitungen von Potentialen darstellen.

3. Elemente der Wahrscheinlichkeitstheorie

- Grund: Statistische Mechanik basiert auf Wahrscheinlichkeitsaussagen
- i.f.: „lässiger Umgang" mit mathem. Symbolik

3.1 Definitionen

- **Def:** $\boxed{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}\text{stochastische}\\ \text{Zufalls-}\end{array}\right\} \text{Variable } x \text{ gegeben durch} \\ \qquad\qquad\qquad \text{(i) Wertebereich } S \\ \qquad\qquad\qquad \text{(ii) Wahrscheinlichkeitsverteilung } P(x) \end{array}}$ (3.1)

  („Wahrscheinlichkeit mit der Wert x vorkommt")

- **Def:** $\boxed{\text{Ereignis } E \subset S}$ (3.2)

- Bedingungen für $P(x)$ bzw $P(E)$: (3.3)

$$\boxed{\begin{array}{ll} \text{(i) Positivität:} & P(E) \geq 0 \\ \text{(ii) Additivität:} & P(A \text{ oder } B) = P(A) + P(B) \\ & \text{falls } A, B \text{ unabhängige Ereignisse} \\ \text{(iii) Normierung:} & P(S) = 1 \end{array}}$$

- diskrete Verteilung: $x = x_1, \dots, x_N \in S$

  $P(x_i)$ ... Wahrscheinlichkeit für x_i

  $\sum_{i=1}^{N} P(x_i) = 1$ ... Normierung

  Bsp.: Würfel: x ... Wurfzahl

  $x_1 = 1,\ x_2 = 2,\ \dots,\ x_6 = 6$

$P(x_i)$?

(i) objektive $P(x_i)$: experimentell: N Würfe, N_i mal x_i

$$\longrightarrow P(x_i) = \lim_{N\to\infty} \frac{N_i}{N}$$

(ii) subjektive $P(x_i)$: $P(x_i) = \frac{1}{6}$, idealer Würfel!

• kontinuierliche Verteilung:

$x \in S = [x_1, x_2]$

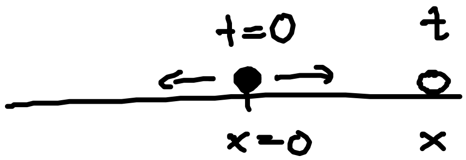
$P(x)\,dx$ .. Wahrscheinlichkeit für $[x, x+dx]$ (3.4)

$P(x)$ ... " sdichte (funktion)

$$\int_{x_1}^{x_2} P(x)\,dx = 1$$

kumulative Wahrscheinlichkeit: $\int_{x_1}^{x} P(x')\,dx'$ (3.5)

Bsp: 1 dim. Zufallsgeher - Brownsche Teilchen



$P(x,t)$?

• i.f. Darstellung mit kont. $P(x)$!

Übertragung auf diskret. $P(x)$: $\int \ldots dx \longrightarrow \sum_i$

• kont. $P(x)$ aus diskreter Verteilung: (3.6)

Geg. x_i mit Wahrscheinlichkeit $P_i \longrightarrow P(x) = \sum_i P_i\,\delta(x-x_i)$

denn: $P_i = \int_{x_i-\varepsilon}^{x_i+\varepsilon} P(x)\,dx$

3.2 Eigenschaften von $P(x)$

a) Mittelwerte

- Mittel-/Erwartungswert einer Observablen $f(x)$:

$$\boxed{\langle f \rangle = \int f(x) \underbrace{P(x)\,dx}_{\text{Wahrscheinlichkeit mit der } f(x) \text{ vorkommt!}}} \quad (3.7)$$

Bsp: Würfel:
mittlere Wurfzahl: $\langle x \rangle = \sum_{i=1}^{6} x_i P(x_i)$
$= \frac{1}{6}(1+2+3+4+5+6) = \frac{21}{6} = 3{,}5$

Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$\boxed{P(f) = \langle \delta(f(x) - f) \rangle} \quad (3.8)$$

Beweis: s. Übungen $\quad = \int P(x)\, \delta(f(x)-f)\, dx$!!

- $$\boxed{\text{n tes Moment von } P(x) \quad \langle x^n \rangle = \int x^n P(x)\, dx} \quad (3.9)$$

(i) Mittelwert: $\langle x \rangle$
(ii) Varianz von x
= Schwankungsquadrat
= mittlere quadratische Abweichung

$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \mathrm{Var}(x) \quad (3.10)$$

$\langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle$
$= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2$

(3.11)

Standardabweichung: Δx ...	"Breite von $P(x)$"
Unschärfe	Schwankungsbreite