2.6 Antwortkoeffizienten und Maxwell-Relationen

- Antwortkoeff. beschreiben Reaktionen des Systems auf Änderungen von Kontrollvariablen
- Beispiele: $N = \text{konstant}$

(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:

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

(iii) molare spezifische Wärme bei $p = \text{konst.}$

$$\boxed{c_p = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \text{"}\frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_p\text{"} \underset{\uparrow}{\overset{(2.13)}{=}} \frac{1}{N}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \overset{(2.20)}{=} -\frac{T}{N}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p} \qquad (2.25)$$

$dH|_p = đQ$

(iv) molare spezifische Wärme bei $V = \text{konst.}$:

$$\boxed{c_V = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \text{"}\frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_V\text{"} \underset{\uparrow}{=} \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \overset{(2.15)}{=} -\frac{T}{N}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V} \qquad (2.26)$$

$dU = đQ$

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

- Maxwell-Beziehungen: aus Integrabilitätsbedingung für Differentiale

Bsp: $dU = TdS - PdV + \mu dN$

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

- Es gilt:

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

Beweis: s. Übungen

NB: Durch Minimalset $\{c_V, \alpha, \varkappa_T\}$ lassen sich alle 2. Ableitungen von Potentialen darstellen!

3. Elemente der Wahrscheinlichkeitstheorie

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

3.1 Definitionen

- Def: stochastische / Zufalls- } Variable x gegeben durch (3.1)
  (i) Wertebereich S
  (ii) Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x)$
  („Wahrscheinlichkeit mit der Wert $x \in S$ vorkommt")

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

  Teilmenge

- Bedingungen für $P(x)$ bzw. $P(E)$:

  (i) Positivität: $P(E) \geq 0$

  (ii) Additivität: $P(A \text{ oder } B) = P(A) + P(B)$

  falls A, B unabhängige Ereignisse (3.3)

  (iii) Normierung: $P(S) = 1$

  „irgendein $x \in S$ wird mit Sicherheit angenommen"

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

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

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

  Bsp: Würfel: x ... Wurfzahl

  $x_1 = 1, x_2 = 2, x_3 = 3, \ldots, x_6 = 6$

  $P(x_i)$?

  (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 $[x, x+dx]$

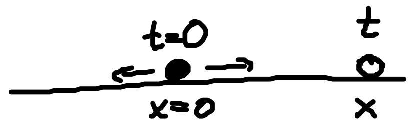
  $P(x)$ ... " keitsdichte (funktion) (3.4)

  " keitsverteilung

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

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

Bsp: 1 dim. Zufallsgeher = Brownsches Teilchen



$P(x,t)$?

- i.f. Darstellung für kont. $P(x)$!
  Übertragg auf diskret $P(x_i)$: $\int \ldots dx \longrightarrow \sum_i$

- kont. $P(x)$ aus diskreter Verteilung:

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

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

3.2 Eigenschaften von $P(x)$

a) Mittelwerte

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

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

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

• n. tes Moment von $P(x)$:

$$\langle x^n \rangle = \int x^n \, P(x) \, dx \qquad (3.9)$$

(i) Mittelwert: $\langle x \rangle$

(ii) Varianz von x
= Schwankungsquadrat
= mittlere quadratische Abweichung

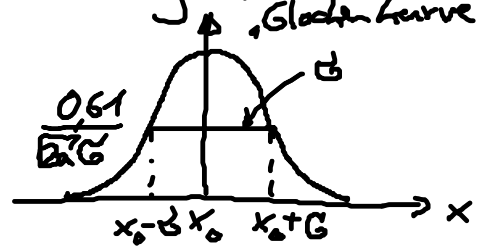
$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \mathrm{Var}(x) \qquad (3.10)$$

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

Standartabweichung: Δx ... „Breite von $P(x)$" „Schwankungsbreite" (3.11)

• Bsp: Gaußsche/Normalverteilung: wichtigste Verteilung!!!! „Glockenkurve"

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} \, e^{-(x-x_0)^2/2\sigma^2} \qquad (3.12)$$



Momente:

n ungerade: $\langle (x - x_0)^n \rangle = 0$, insbes.: $\langle x \rangle = x_0$

n grade: $\langle (x - x_0)^n \rangle = \underbrace{(n-1)!!}_{(n-1)(n-3)(n-5)\ldots} \sigma^n$

Beweis: s. Übungen insbes.: $\langle (x - x_0)^2 \rangle = \sigma^2$

• Kenntnis aller $\langle x^n \rangle \longleftrightarrow P(x)$

Beweis: b)