

2.6 Antwortkoeffizienten und Maxwell-Relationen

- Antwortkoeff. beschreiben Reaktionen des Systems auf Änderungen von Kontrollvariablen

Beispiele: $N = \text{konstant}$

(i) thermischer Ausdehnungskoeffizient:

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

(ii) isotherme Kompressibilität:

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

(iii) molare spezifische Wärme bei $P = \text{konstant}$

$$c_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \stackrel{(2.19)}{=} \frac{1}{N} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \stackrel{(2.20)}{=} -\frac{T}{N} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (2.25)$$

(iv) molare spezif. Wärme bei $V = \text{konstant}$:

$$c_v = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \stackrel{(2.15)}{=} -\frac{T}{N} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (2.26)$$

NB: $c_p > c_v$, weil mechan. Arbeit für Expansion nötig ist bei $P = \text{konstant}$

- Maxwell-Beziehungen: aus Integrabilitätsbedingung für Differential

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

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

- Es gilt: (s. Übung)

$$c_p = c_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \quad (2.27)$$

NB: Durch Minimalset $\{c_v, \alpha, \kappa_T\}$ lassen sich alle 2. Ableitungen von Potentiale darstellen.

3. Elemente der Wahrscheinlichkeitstheorie

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

3.1 Definitionen

- Def: $\left. \begin{array}{l} \text{stochastische} \\ \text{Zufalls-} \end{array} \right\} \text{Variable } x \text{ gegeben durch}$ (3.1)
 - (i) Wertebereich S
 - (ii) Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x)$
(„Wahrscheinlichkeit mit der Wert x vorkommt“)

- Def: Ereignis $E \subset S$ (3.2)

- Bedingung für $P(x)$ bzw $P(E)$:
Teilmenge

- (i) Positivität: $P(E) \geq 0$
 - (ii) Additivität: $P(A \text{ oder } B) = P(A) + P(B)$
falls A, B unabhängige Ereignisse
 - (iii) Normierung: $P(S) = 1$
+ irgendein $x \in S$ wird mit Sicherheit angenommen.
- (3.3)

- diskrete Verteilungen: $x = x_1, \dots, x_N \in S$
 $P(x_i)$... Wahrscheinlichkeit für x_i
 $\sum_{i=1}^N P(x_i) = 1$

Bsp: Würfeln: x ... Würfelzahl
 $x_1=1, x_2=2, \dots, x_6=6$

$P(x_i)$?

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

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

(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 $[x, x+dx]$

$P(x)$... " Leihdichte (Funktion) (3.4)

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

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

Bsp: 1 dim. Zufallsgang = Brownsche Teilchen

$$\begin{array}{ccc} & t=0 & t \\ \leftarrow & \bullet & \circ \\ & x=0 & x \end{array}$$

$P(x, t)$? \rightarrow Gauss-Verteilung

• i.F. Darstellung für kont. $P(x)$!

Übertragung auf diskretes $P(x)$: $\int \dots dx \rightarrow \sum_i$

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

Geg: x_i mit Wahrsch. P_i

$$\rightarrow P(x) = \sum_i P_i \delta(x - x_i), \text{ dann } P_i = \int_{x_i-\varepsilon}^{x_i+\varepsilon} P(x) dx \quad (3.6)$$

3.2 Eigenschaften von $P(x)$

a) Mittelwerte

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

$$\langle f \rangle = \int f(x) P(x) dx \quad (3.7)$$

Wahrscheinlichkeit mit der $f(x)$ verknüpft!

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

Wahrscheinlichkeitsdichte:

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

Beweis: s. Menge

n-tes Moment von $P(x)$:
 $\langle x^n \rangle = \int x^n P(x) dx \quad (3.9)$

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

(ii) Varianz von x

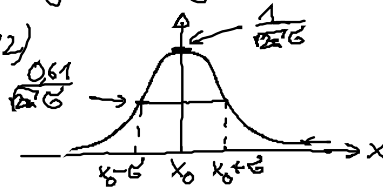
= Schwankungsquadrat
 = mittlere quadratische Abweichung

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

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

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

Bsp: Gaußsche/Normalverteilung: wichtige Verteilung!! „Glockenkurve“
 $P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.12)$



Momente

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

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

insbes: $\langle (x-x_0)^2 \rangle = \sigma^2$

(3.12)

