2.6 Antwortkoeffizienten & Maxwell-Relationen

- Beispiele:

(i) therm. Ausdehnungskoeff.:

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

(ii) isotherme Kompressibilität

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

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

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

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

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

$dU = đQ$ für $dV = 0$

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

- Maxwell-Beziehungen: aus Integrabilitätsbedingung für Differentiale

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

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

- Es gilt: Beweis: s. Übung

$$\boxed{c_p = c_V + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T}} \qquad (2.27)$$

NB: Durch Minimalset $\{c_V, \alpha, \kappa_T\}$ lassen sich alle 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:** $\boxed{\begin{array}{l}\text{stochastische} \\ \text{Zufalls-}\end{array}\Big\}$ Variable x ist gegeben durch
  (i) Wertebereich S
  (ii) Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x)$
  („Wahrscheinlichkeit mit der Wert x vorkommt") (3.1)

- **Def:** $\boxed{\text{Ereignis } E \subset S}$ (3.2)
  $\subset$ … 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: $x = x_1, \dots, x_N \in S$
  $P(x_i)$ … 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:

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

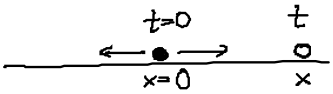
$P(x)\,dx$ .. Wahrscheinlichkeit für $[x, x+dx]$

$P(x)$ " keitsdichte (funktion)

$\int_{x_1}^{x_2} P(x)\,dx = 1$ ... 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. $P(x)$!
  Übertragung auf diskret $P(x)$: $\int \dots dx \longrightarrow \sum_i$
- kont. $P(x)$ aus diskreter Verteilung

Geg.: x_i mit Wahrscheinlichkeit $P_i \longrightarrow P(x) = \sum_i P_i\, \delta(x - x_i)$ (3.6)

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 $f(x)$:

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

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:

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

immer Peak, wenn $f(x) = f$!

Beweis: s. Übungen

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

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

(ii) Varianz von x:

= Schwankungsquadrat

= mittlere quadratische Abweichung

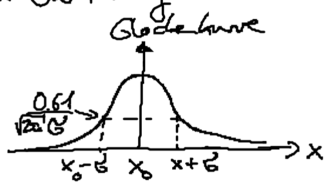
$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - \langle x \rangle^2 \rangle = \mathrm{Var}(x) \qquad (3.10)$$

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

$\boxed{\text{Standardabweichung: } \Delta x \text{ .... "Breite von } P(x)\text{" Schwankungsbreite}} \qquad (3.11)$

- Bsp: Gaußsche/Normal-Verteilung: wichtigste Verteilung !!!

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



Momente:

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

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

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

(3.12a)

Beweis: Übung

(Trick: $\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx\right)^2 \ldots = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r\,dr \right)$]

- $\boxed{\text{Kenntnis aller } \langle x^n \rangle \longleftrightarrow P(x)}$

Beweis: b)

b) <u>Charakteristische Funktion und Kumulanten</u>

- <u>Def.</u>: $\boxed{G(k) = \int dx\, e^{-ikx} P(x) = \langle e^{-ikx} \rangle}$ (3.13)

... charakteristische Funktion

$$\boxed{\begin{aligned} &\longrightarrow \langle x^n \rangle = \frac{1}{(-i)^n} \frac{d^n G(k)}{dk^n}\bigg|_{k=0} \\ &\xrightarrow{\text{Taylor}} G(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle \end{aligned}} \quad (3.14)$$

$$\xrightarrow{FT^{-1}} P(x) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} G(k) \checkmark$$

<u>insbes.:</u> $e^{ikx_0} G(k) = \langle e^{-ik(x-x_0)} \rangle = \sum \frac{(-ik)^n}{n!} \langle (x-x_0)^n \rangle$ (3.15)

- erzeugende Funktion für Kumulanten:

$$\boxed{\underbrace{\ln G(k) = \sum \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c}_{\text{... erzeugende Funktion}} \longleftrightarrow \underbrace{\langle x^n \rangle_c = \frac{\partial^n}{\partial (-ik)^n} \ln G(k)\bigg|_{k=0}}_{\text{.... Kumulanten}}} \quad (3.16)$$

Bestimmung der $\langle x^n \rangle_c$:

Entwickle $\ln G(k) \underset{(3.14)}{=} \ln\Big(1 + \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle}_{\varepsilon}\Big) = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{\varepsilon^m}{m}$

Sortiere Glieder nach k^n bzw Potenzen x^n

$$\longrightarrow \boxed{\begin{aligned} \langle x \rangle_c &= \langle x \rangle \\ \langle x^2 \rangle_c &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \overset{(3.10)}{=} \Delta x^2 \\ \langle x^3 \rangle_c &= \langle x^3 \rangle - 3\langle x^2 \rangle \langle x \rangle + 2\langle x \rangle^3 = \langle (x - \langle x \rangle)^3 \rangle \\ \langle x^4 \rangle_c &= \langle x^4 \rangle - 4\langle x^3 \rangle \langle x \rangle - 3\langle x^2 \rangle^2 + 12 \langle x^2 \rangle \langle x \rangle^2 - 6\langle x \rangle^4 \\ &\neq \langle (x - \langle x \rangle)^4 \rangle ! \end{aligned}} \quad (3.17)$$

... „wesentliche Momente" von $P(x)$

n Punkt-Korrelationen