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

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

(iii) molare spezifische Wärme bei P = 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.: $dU = TdS - PdV + \mu dN$

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

- Es gilt: Beweis: s. Übung

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

NB: Durch Minimalset $\{c_V, \alpha, \varkappa_T\}$ 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.: $\boxed{\text{stochastische / Zufalls- Variable } x \text{ ist gegeben durch (i) Wertebereich } S \text{ (ii) Wahrscheinlichkeitsverteilung } P(x)}$ (3.1)

  („Wahrscheinlichkeit mit der Wert x vorkommt")

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

  $\subset$ … Teilmenge

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

  (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"

- 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

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

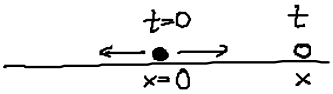
(ii) subjektive $P(x_i)$: $P(x_i) = \frac{1}{6}$, idealer Würfel!

- kontinuierliche Verteilung:

$$\boxed{\begin{array}{l} x \in S = [x_1, x_2] \\ P(x)\,dx \text{ ... Wahrscheinlichkeit für } [x, x+dx] \\ P(x) \quad \text{" keitsdichte (funktion)} \\ \int_{x_1}^{x_2} P(x)\,dx = 1 \text{ ... Normierung} \end{array}}$$

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 $P(x)$: $\int \cdots dx \longrightarrow \sum_i$
- kont. $P(x)$ aus diskreter Verteilung

__Geg:__

$$\boxed{\begin{array}{l} x_i \text{ mit Wahrscheinlichkeit } P_i \longrightarrow P(x) = \sum_i P_i\, \delta(x - x_i) \\ \qquad \text{dann: } P_i = \int_{x_i-\varepsilon}^{x_i+\varepsilon} P(x)\,dx \end{array}} \qquad (3.6)$$

3.2 Eigenschaften von $P(x)$

a) Mittelwerte

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

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

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

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

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

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

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

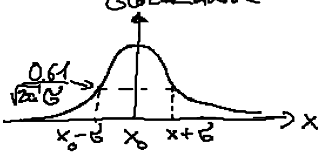
$$\langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle$$
$$= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2$$

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

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

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

Glockenkurve



Momente:

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

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

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

(3.12a)

Beweis: Übung

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

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

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

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

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

<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:

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

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