# 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, $(T,V,N)$

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

- Minimumsprinzip: $F$ nimmt Minimum an bei Lösen von Zwangsbed.

- $F \equiv$ „Arbeitspotential" = $\underbrace{\text{maximal thermische}}_{\text{mögliche}}$ Arbeitsleistung

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

b) Enthalpie: $(S,P,N)$

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

- 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]

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

  $\longrightarrow$ chem. Reaktionen!

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

d) großes Potential: $(T, V, \mu)$

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

  $\longrightarrow$ Stat. Mech.: Teilchenaustausch schwerer Strahlen

## 2.6 Antwortkoeffizienten und Maxwell-Relationen

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

(i) thermischer Ausdehnungskoeffizient:

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

(ii) <u>isotherme Kompressibilität:</u>

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

(iii) <u>molare spezifische Wärme bei $p$ = konstant:</u> (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) <u>molare spezifische Wärme bei $V$ = konstant:</u>

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

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

- Maxwell-Beziehungen: aus Integrabilitätsbedingungen für Differentiale

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

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

- Es gilt z.B.:

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

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:** stochastische / Zufalls- } Variable $x$ gegeben durch
  (i) Wertebereich $S$
  (ii) Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x)$ (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)
  (i) Positivität: $P(E) \geq 0$
  (ii) Additivität: $P(A \text{ oder } B) = P(A) + P(B)$
  falls $A, B$ unabhängige Ereignisse
  (iii) Normierung: $P(S) = 1$

- 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
$x_1 = 1,\ x_2 = 2,\ \ldots,\ x_6 = 6$

$P(x_i)$ ?

(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:

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

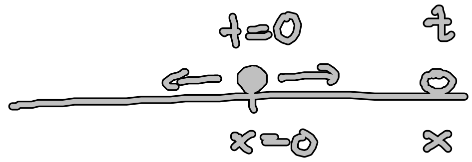
$P(x)\,dx$ .. Wahrscheinlichkeit für $[x, x+dx]$

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

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

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

Bsp: 1 dim. Zufallsgehr - 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 $f(x)$:

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

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 $\quad = \int P(x)\, \delta(f(x) - f)\, dx$ !!

- $\boxed{\text{n-tes Moment von } P(x) \quad \langle x^n \rangle = \int x^n P(x)\, dx}$ (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: $\Delta x$ ... "Breite von $P(x)$"
Unschärfe $\quad$ Schwankungsbreite