2.6 Antwortkoeffizienten und Maxwell-Relationen

- Antwortkoeff. beschreiben Reaktionen des Systems auf Änderungen von Kontrollvariablen
- Beispiele: $N =$ 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) isotherme Kompressibilität:

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

(iii) molare spezifische Wärme bei $p =$ konstant

$$\boxed{c_p = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \text{"}\frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_p\text{"} \overset{(2.19)}{=} \frac{1}{N}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \overset{(2.20)}{=} -\frac{T}{N}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p} \quad (2.25)$$

(iv) molare spezif. Wärme bei $V =$ konstant:

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

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: (s. Übungen)

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

<u>NB:</u> Durch Minimalset $\{c_V, \alpha, \varkappa_T\}$ 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.: $\boxed{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\text{stochastische}\\ \text{Zufalls-}\end{array}\right\} \text{Variable } x \quad \text{gegeben durch} \\ \quad \text{(i) Wertebereich } S \\ \quad \text{(ii) Wahrscheinlichkeitsverteilung } P(x)\end{array}}$ (3.1)

  („Wahrscheinlichkeit mit der Wert x vorkommt")

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

  Teilmenge

- Bedingungen für $P(x)$ bzw $P(E)$:

  $\boxed{\begin{array}{ll}\text{(i) Positivität:} & P(E) \geq 0 \\ \text{(ii) Additivität:} & P(A \text{ oder } B) = P(A) + P(B) \\ & \text{falls } A, B \text{ unabhängige Ereignisse} \\ \text{(iii) Normierung:} & P(S) = 1 \\ & \text{„irgendein } x \in S \text{ wird mit Sicherheit angenommen"}\end{array}}$ (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: Würfel: 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

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

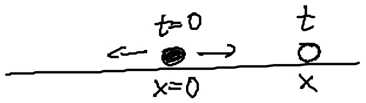
(ii) subjektive $P(x_i)$: $P(x_i) = \frac{1}{6}$, idealer Würfel!

- kontinuierliche Verteilung:

$$\boxed{\begin{array}{l} x \in S = [x_1, x_2] \\ P(x)\,dx \ \ldots \text{ Wahrscheinlichkeit für } [x, x+dx] \\ \quad P(x) \ \ldots \quad \text{''} \quad \text{ keitsdichte (funktion)} \\ \int_{x_1}^{x_2} P(x)\,dx = 1 \ \ldots \text{ Normierung} \end{array}} \quad (3.4)$$

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

Bsp: 1 dim. Zufallgeher = Brownsche Teilchen



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

- i.f. Darstellung für kont. $P(x)$!

Übertragung auf diskretes $P(x)$: $\int \ldots dx \longrightarrow \sum_i$

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

$$\boxed{\begin{array}{l} \underline{\text{Geg:}}\ x_i \text{ mit Wahrscheinl. } P_i \\ \longrightarrow P(x) = \sum_i P_i\, \delta(x - x_i), \quad \text{denn } P_i = \int_{x_i-\varepsilon}^{x_i+\varepsilon} P(x)\,dx \end{array}} \quad (3.6)$$

3.2 Eigenschaften von $P(x)$

a) Mittelwerte

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

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

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

Wahrscheinlichkeitsdichte:

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

Beweis: s. Übung

- n.tes Moment von $P(x)$:

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

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

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

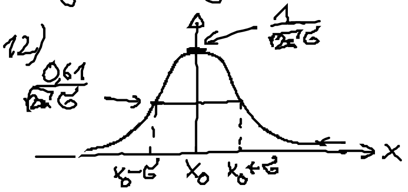
$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - \langle x \rangle^2 \rangle = Var(x) \qquad (3.10)$$

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

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

- Bsp: Gaußsche/Normalverteilung: wichtige Verteilung!! „Glockenkurve"

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



Momente

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

Beweis: Übungen

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

Beweis: b)

b) Charakteristische Funktion und Kumulanten

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

... charakt. Funktion

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

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

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

- erzeugende Funktion für Kumulanten:

$$\boxed{\ln G(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle_c \longleftrightarrow \langle x^n \rangle_c = \frac{\partial^n}{\partial(-ik)^n} \ln G(k)\bigg|_{k=0}} \quad (3.16)$$

... erzeugende Fkt. ... Kumulanten

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

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

Sortiere Glieder nach k^n bzw Potenz $\sum x^n$:

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

... „wesentliche Momente" von $P(x)$,
n Punkt Korrelationen
[$\langle x^n \rangle_c = 0$ ... keine wirkliche n Punkt-Korrelationen]