

Moderne Theoretische Physik III : Statistische Physik

Thermodynamik - phänomenologische Theorie

Statistische Physik - mikroskopische Herleitung,

Theorie von Systemen mit $N \gg 1$ Teilchen

$N \sim N_A = 6 \cdot 10^{23}$ (Avogadro-Zahl) - sehr groß

\Rightarrow statistische Beschreibung

Inhalt der Vorlesung

1. Thermodynamik (Zusammenfassung)
2. Wahrscheinlichkeitstheorie
3. Grundlagen der statistischen Physik
4. Ideale Systeme
5. Systeme mit Wechselwirkung und Phasenübergänge
6. Stochastische Prozesse und Transporttheorie

Literatur :

1. T. Fließbach, Statistische Physik
2. L. D. Landau, E. M. Lifschitz, Statistische Physik
(Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band V)
3. K. Huang, Statistical Mechanics
4. L. E. Reichle, A Modern Course in Statistical Physics

1. Thermodynamik (Zusammenfassung)

1.1. Begriffe und Definitionen

Thermodynamik - phänomenologisch aufgestellte, am Experiment orientierte, Theorie makroskopischer Systeme, in denen Zustandsänderungen auftreten, für die die Wärme eine wichtige Rolle spielt.

- Thermodynamisches System - ein System mit makroskopisch vielen Freiheitsgraden $N \gg 1$
- Thermodynamischer Zustand ist durch Angabe von wenigen makroskopischen Zustandsgrößen vollständig bestimmt

Zustandsgrößen

extensive ($\propto N$)

- Teilchenzahl N
- Volumen V
- innere Energie U
- freie Energie F
- Entropie S
- Magnetisierung \vec{M}

intensive ($\propto N^0$)

- Druck P
- Temperatur T
- chemisches Potential μ
- Magnetfeld \vec{H}

- Thermodynamisches Gleichgewicht herrscht in einem System, wenn ein stabiler, zeitunabhängiger Zustand vorliegt

- Zustandsgleichung - Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen im thermodynamischen Gleichgewicht
z.B. $f(P, V, T) = 0$;
ist vom betrachteten System abhängig

- thermodynamische Prozesse können reversibel oder irreversibel sein.



Reversible Prozesse verlaufen quasisatisch innerhalb der Menge der Gleichgewichtszustände.

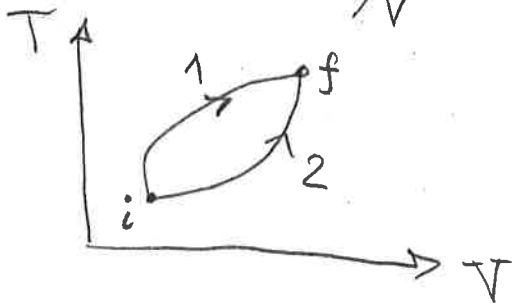
- isothermer Prozess: Temperatur $T = \text{const}$
- adiabatischer Prozess: keine Wärme wird übertragen $\delta Q = 0$

- Differenziale von Zustandsgrößen sind vollständig

z.B., für $F(T, V)$ ($N = \text{const}$) gilt

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \equiv \frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \text{ usw.}$$



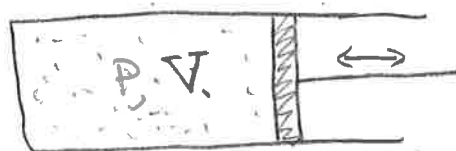
$$\int_1 dF = \int_2 dF$$

oder, äquivalent, $\oint dF = 0$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right)_V = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

- ein System kann Arbeit leisten, gegen Kräfte, die auf es wirken

Beispiel:



$$\delta W = P dV$$

andere Beispiele : - Arbeit bei der Änderung des externen Magnetfeld \vec{B} :

$$\delta W = \vec{M} d\vec{B}$$

↳ Magnetisierung der Probe

- Arbeit bei der Änderung des externen elektr. Feld \vec{E} :

$$\delta W = \vec{P} d\vec{E}$$

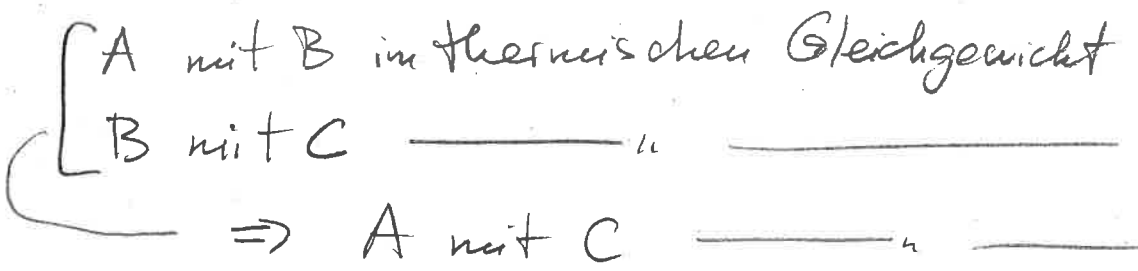
↳ elektr. Polarisation der Probe

δW - kein vollständiges Differential !

W - keine Zustandsgröße

• "0. Hauptsatz": Konzept der Temperatur

Es gibt eine intensive Zustandsgröße "Temperatur", so daß Systeme, die miteinander im Gleichgewicht sind, denselben Wert der Temperatur haben :



⇒ Alle Systeme, die miteinander im Gleichgewicht sind, bilden eine Äquivalenzklasse, die mit T charakterisiert werden kann.

An dieser Stelle Freiheit in der Definition von T .

Später wird mit Hilfe des Carnot - Prozesses definiert.

• Wärmebad - ein Wärmereservoir, das auf einer konstanten Temperatur T gehalten wird.

1.2. Erster Hauptsatz

Energieerhaltungssatz:

Wärme ist eine Form von Energie

Wir betrachten eine beliebige infinitesimale Zustandsänderung mit

- (i) aufgenommener Wärmemenge δQ
- (ii) geleisteter Arbeit δW

→ Änderung der inneren Energie

$$dU = \delta Q - \delta W$$

δQ - kein vollständiges Differential,
es gibt keine Zustandsgröße Q

U - Zustandsgröße, aber Q und W - nicht!

- im Falle mechanischer Arbeit: $\delta W = P dV$
- falls bei der Zustandsänderung noch eine Änderung der Teilchenzahl δN stattfindet
→ zusätzlicher Term

$$dU = \delta Q - P dV + \mu dN$$

↑
allgemeiner δW

In der Form gilt aber nur am Gleichgewicht
(sonst ist μ nicht definiert)

1.3. Zweiter Hauptsatz, Carnot-Prozess, Entropie, Temperatur

Es gibt keine thermodynamische Zustandsänderung, deren einzige Wirkung darin besteht, daß ...

[zwei äquivalente Formulierungen - Äquivalenz siehe Huang, 1.3]

- ... eine Wärmemenge einem Wärmespeicher entzogen und vollständig in Arbeit umgesetzt wird (Kelvin)
- ... eine Wärmemenge einem kälteren Wärmespeicher entzogen und an einem wärmeren Wärmespeicher abgegeben wird (Clausius)

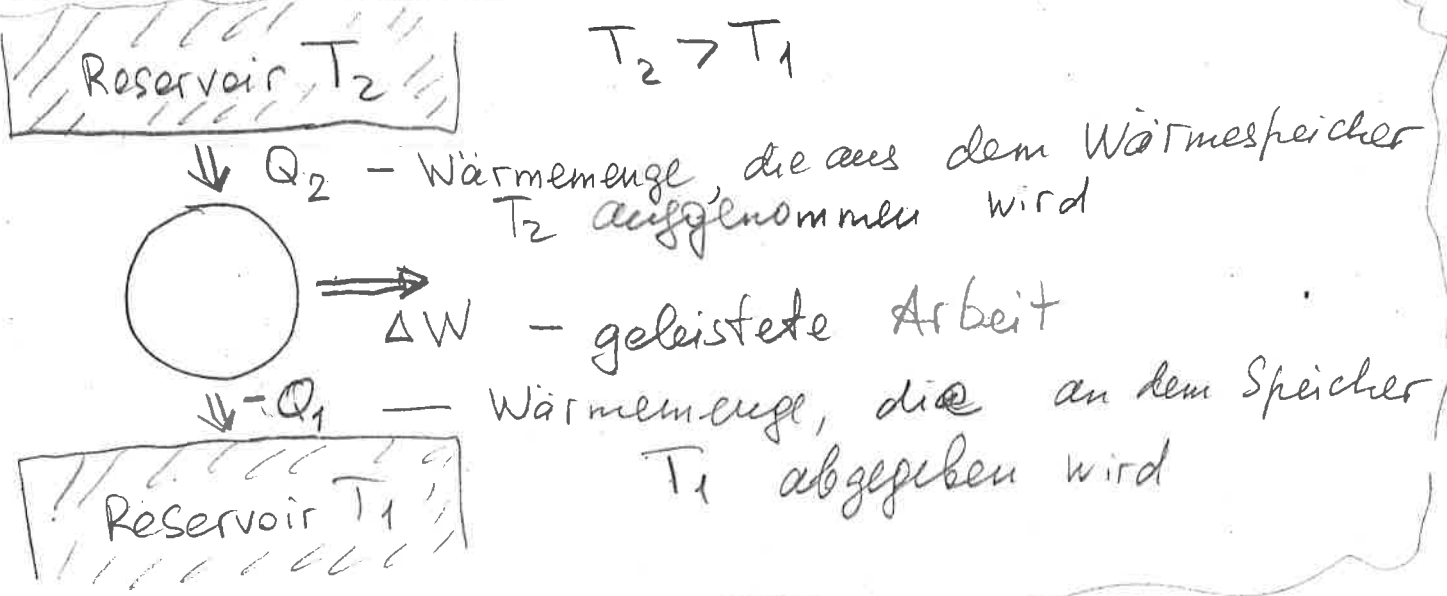
Äquivalente Formulierung:

- Die Entropie eines abgeschlossenes Systems nimmt nie ab, $dS \geq 0$

Die Definition der Entropie folgt später

Carnot-Prozess

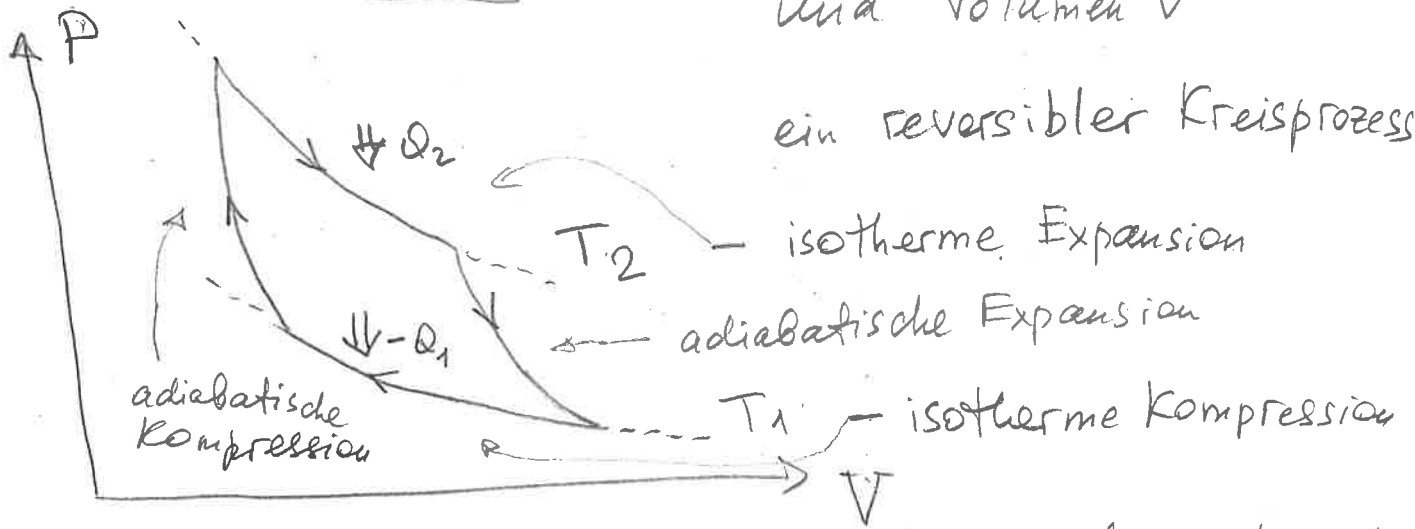
Thermodynamische Maschine:



Carnot - Prozess:

Gas mit Druck P
und Volumen V

ein reversibler Kreisprozess



adiabatische Prozesse: System thermisch isoliert,
 $\delta Q = 0$

$$\Delta U = \oint dU = 0 \quad \left| \rightarrow \quad \Delta W = \oint \delta Q = Q_2 + Q_1 \right.$$

1. Hauptsatz

$$Q_2 > 0, \quad Q_1 < 0$$

$$\Delta W = Q_2 - |Q_1| > 0$$

(K. Huang, 1.3)

Wirkeungsgrad einer thermodynamischen Maschine:

$$\eta = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{absorbierte Wärme}} = \frac{\Delta W}{Q_2} = \frac{Q_2 - |Q_1|}{Q_2} = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2}$$

$$0 < \eta < 1$$

- Wenn der Prozess in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen wird arbeitet die Maschine als Wärmepumpe (Kühlmaschine)
- Bei gegebenen T_1, T_2 ist Carnot - Maschine die effektivste Wärmekraftmaschine, d.h. η ist maximal

Beweis: gegeben sei eine Maschine A und Carnot-Maschine B mit $\eta_A > \eta_B$

$$\eta_A = \frac{\Delta W_A}{Q_2^A} \quad ; \quad \eta_B = \frac{\Delta W_B}{Q_2^B} \quad ; \quad \eta_A > \eta_B$$

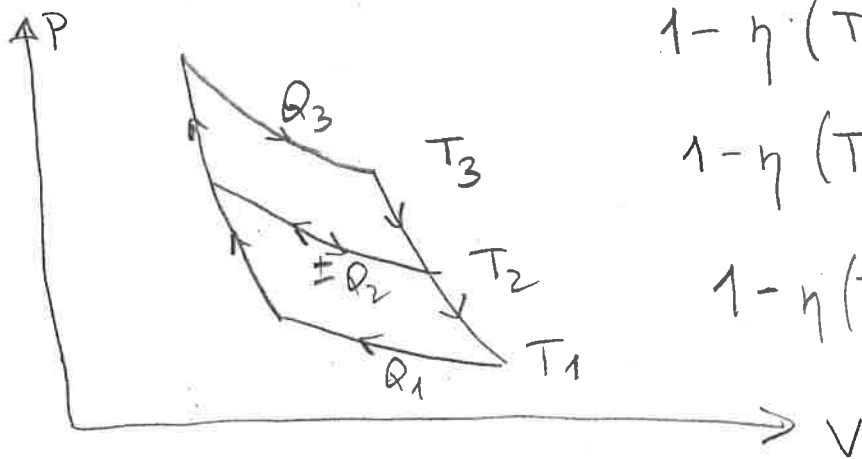
Wir wählen $\Delta W_A = \Delta W_B \rightarrow Q_2^A < Q_2^B$

Benutzung von B als Kühlmachine in Kombination mit A würde ohne Zufuhr äußerer Arbeit Wärme von T_1 nach T_2 transferieren \rightarrow Widerspruch zum 2. Satz

- Es folgt, dass alle Carnot-Maschinen mit gleichen T_1, T_2 gleichen Wirkungsgrad haben:

$$1 - \eta = \frac{|Q_1|}{Q_2} = f(T_2, T_1)$$

Kelvin - Temperatur - Skala



$$1 - \eta(T_2, T_1) = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = f(T_2, T_1)$$

$$1 - \eta(T_3, T_2) = \frac{|Q_2|}{|Q_3|} = f(T_3, T_2)$$

$$1 - \eta(T_3, T_1) = \frac{|Q_1|}{|Q_3|} = f(T_3, T_1)$$

$$f(T_3, T_2) f(T_2, T_1) = f(T_3, T_1)$$

Diese Funktionalgleichung für f hat die Lösung $f(T_1, T_2) = \frac{g(T_1)}{g(T_2)}$

Wegen $0 < f < 1$ muß $g(T)$ eine monoton fallende Funktion sein.

Die Parametrisierung

$$g(T) = \frac{a}{T}, \text{ d.h. } f(T_>, T_<) = \frac{T_<}{T_>}$$

definiert die Kelvin-Temperaturskala

Diese Definition ist konsistent mit $PV = Nk_B T$ für ideales Gas, denn der Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine mit idealem Gas ist gerade $\eta = 1 - \frac{T_<}{T_>}$

Entropie

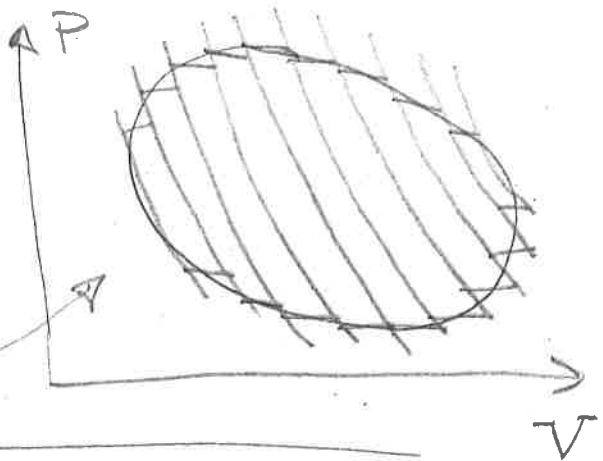
Carnot-Prozess : $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

$Q_1 = -|Q_1| < 0$

→ für einen beliebigen reversiblen Kreisprozess gilt

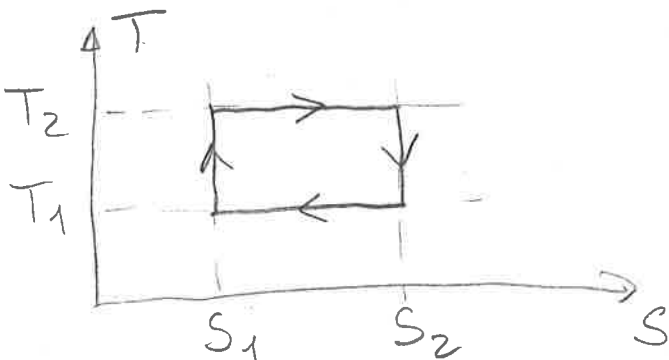
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

(beliebiger reversibler Kreisprozess lässt sich aus unendlich vielen infinitesimalen Carnotprozessen aufbauen)



⇒ $dS \equiv \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{revers.}}$ ist vollständiges Differential einer Zustandsgröße S - Entropie

Carnot-Prozess im S-T-Diagramm:



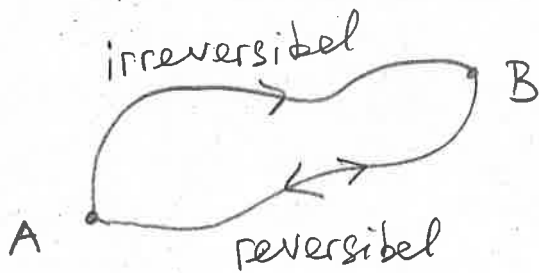
Irreversible Prozesse

Kreisprozesse mit irreversiblen Vorgängen besitzen geringeren Wirkungsgrad als der Carnot-Prozess (alle Prozesse mit realen Systemen, die in endlicher Zeit ablaufen):

$$\eta = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$(Q_1 < 0)$$

$$\rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (\text{irrevers.})$$



$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{revers}}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{irrev}} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{revers}} < 0$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{irrev}} < S(B) - S(A) = \Delta S$$

$$\Rightarrow \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{irrev}} < dS$$

Im Allgemeinen $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ $\begin{matrix} > & \text{irreversible} \\ = & \text{reversible} \end{matrix}$

In einem thermisch isolierten System ($\delta Q = 0$) kann die Entropie nicht abnehmen: $dS \geq 0$
(alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes)

Im Gleichgewicht nimmt die Entropie S ihren Maximalwert an.

1.4. Dritter Hauptsatz ("Nernst-Theorem")

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

Die Entropie eines Systems nimmt bei $T=0$ einen universellen Wert an (unabhängig von anderen Variablen), der zu 0 gesetzt werden kann

- Konsequenz: Der absolute Nullpunkt ist nicht mittels einer endlichen Änderung von thermodynamischen Parametern erreichbar [siehe, z.B. K. Huang, 1.7]

Diese Unerreichbarkeit von $T=0$ wird manchmal als alternative Formulierung des 3. Hauptsatzes verwendet

- Bemerkung: $S(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ gilt unter der Voraussetzung, dass das System einen nicht-entarteten Grundzustand besitzt

1.5. Thermodynamische Fundamentalgleichung, thermodynamische Potentiale

2. Hauptsatz

$\Rightarrow \delta Q = T dS$ für reversible Prozesse (irrevers: <)

1. Hauptsatz: $dU = \delta Q - PdV + \mu dN$

$$\Rightarrow \boxed{dU = TdS - PdV + \mu dN}$$

(irrevers: <)

Fundamentalgleichung der Thermodynamik

oder, äquivalent,

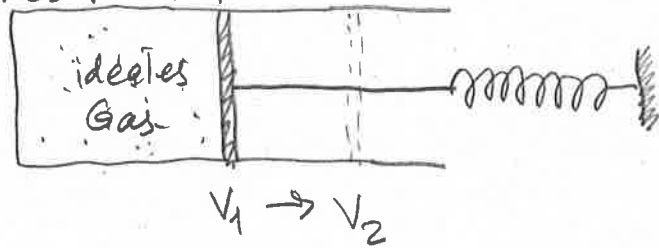
$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN}$$

(irrevers: >)

Beispiel: Expansion eines idealen Gases

$$U = \frac{3}{2} N k_B T ; \quad PV = N k_B T$$

a) reversible, isotherme Expansion $V_1 \rightarrow V_2$:
Reservoir T



$$T = \text{const} \Rightarrow U = \text{const}$$

$$0 = dU = \delta Q - PdV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{P}{T} dV = N k_B \frac{dV}{V}$$

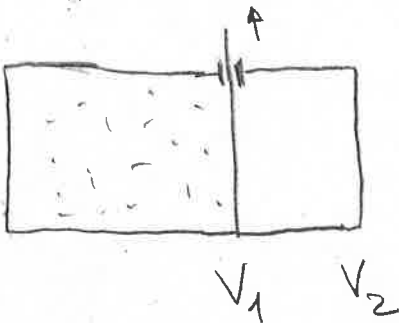
$$\Delta S_{\text{Gas}} = \int dS = N k_B \int \frac{dV}{V} = N k_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Die gesamte Entropie (Gas + Reservoir) bleibt konstant (geschlossenes System, reversibler Prozess):

$$\boxed{\Delta S_{\text{Gesamt}} = \Delta S_{\text{Gas}} + \Delta S_{\text{Reservoir}} = 0}$$

$$[\text{folgt auch aus } \delta Q_{\text{Reservoir}} = -\delta Q_{\text{Gas}}]$$

b) freie Expansion $V_1 \rightarrow V_2$ nach einem plötzlichen Entfernen einer Trennwand (Joule'sches Experiment).
System thermisch isoliert



$$\Delta Q = 0, \quad \Delta W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Rightarrow T = \text{const wegen } U = \frac{3}{2} N k_B T$$

\Rightarrow der Endzustand des Gases ist derselbe wie bei a)

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{Gas}} = N k_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Andererseits } \Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{Reservoir}} = 0$$

$\Rightarrow \Delta S_{\text{Gesamt}} > 0$
irreversibler Prozess

$$S = S(U, V, N) \quad \text{oder} \quad U = U(S, V, N)$$

Für gegebene U, V, N ist S maximal im Gleichgewicht

$$(dU, dV, dN = 0 \Rightarrow dS \geq 0)$$

• Thermodynamische Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = \frac{1}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N} = \frac{P}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U, V} = -\frac{\mu}{T}$$

• U, S, V, N - extensive Größen

$$\Rightarrow S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

$$\underbrace{\frac{d}{d\lambda} \lambda S(U, V, N)}_{S(U, V, N)} \Big|_{\lambda=1} = \frac{d}{d\lambda} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) \Big|_{\lambda=1} = \frac{\partial S}{\partial U} U + \frac{\partial S}{\partial V} V + \frac{\partial S}{\partial N} N$$

$$\Rightarrow \boxed{ST = U + PV - \mu N} \quad \text{Euler-Gleichung}$$

In Kombination mit $dU = TdS - PdV + \mu dN$ das führt zu

$$\boxed{SdT - VdP + Nd\mu = 0} \quad \text{Gibbs-Duhem-Relation}$$

Thermodynamische Potentiale

• innere Energie: $dU = TdS - PdV + \mu dN$ revers
irrevers

$$U = U(S, V, N)$$

↳ natürliche Variablen für U

Für gegebene S, V, N ist U minimal im Gleichgewicht

Thermodynamische Ableitungen und Maxwell-Relationen:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} ; \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} ; \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} U(x, y) = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} U(x, y) \Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V, N}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V, N}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{S, V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S, N}$$

Maxwell-Relationen

Die innere Energie U — das geeignete thermodyn. Potential zur Beschreibung von Prozessen mit kontrollierten S, V, N . Es ist nützlich weitere thermodyn. Potentiale zu definieren mit anderen natürlichen Variablen

Legendre - Transformation:

$$f(x, y, \dots): \quad df = \xi dx + \eta dy + \dots; \quad \xi = \frac{\partial f}{\partial x}; \quad \eta = \frac{\partial f}{\partial y}; \dots$$

$$\rightarrow F(\xi, y) = f - \xi x$$

$$dF = df - \xi dx - x d\xi = -x d\xi + \eta dy + \dots$$

x und ξ — konjugierte Variablen (bezüglich f)

• (Helmholtz'sche) Freie Energie

$$F(T, V, N) = U - TS \quad [= -PV + \mu N]$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (\text{irrevers: } <)$$

Zweckmäßig für Prozesse mit kontrollierten T, V, N

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} ; \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} ; \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$$

→ Maxwell-Relationen wie oben für U

Für gegebene T, V, N ist F minimal im Gleichgewicht

• Enthalpie

$$H(S, P, N) = U + PV \quad [= TS + \mu N]$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (\text{irrevers: } <)$$

• Gibbs'sche Freie Enthalpie

$$G(T, P, N) = U + PV - TS = H - TS \quad [= \mu N]$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (\text{irrevers: } <)$$

• Großes Potential

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= U - TS - \mu N & [= -PV] \\ &= F - \mu N \end{aligned}$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (\text{irrevers: } <)$$

beschreibt Situationen wo nicht nur Wärme sondern auch Teilchen mit einem Reservoir ausgetauscht werden.

Thermod. Ableitungen, Maxwell-Relationen - analog zu U
Im Gleichgewicht nehmen alle diese Potentiale ihren Minimalwert an (bei gegebenen entsprechenden Variablen)

1.6. Thermodynamische Responsefunktionen

beschreiben Reaktion eines Systems auf zeitunabhängige "thermodynamische Kräfte"

- Spezifische Wärme \equiv Wärmekapazität C

$$\delta Q = C dT \quad \rightarrow \quad C = T \frac{dS}{dT}$$

" $T dS$ (reversible Prozesse)

Man soll aber noch spezifizieren, welche anderen Variablen festgehalten werden. Zusätzlich zu $N = \text{const}$ kann man entweder P oder V festhalten.

$$V = \text{const} \rightarrow C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} > 0$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad \text{(Stabilität, unten diskutiert)}$$

$$P = \text{const} \rightarrow C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N} > 0$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N} \quad \text{(Stabilität, unten diskutiert)}$$

- Kompressibilität

$$\alpha_y = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{y,N}$$

$y = T$ oder S

$n = N/V$ - Teilchendichte

$$\alpha_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T,N} > 0$$

$$\alpha_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_{S,N} > 0$$

(Stabilität, unten diskutiert)

• Thermischer Ausdehnungskoeffizient α

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P \quad (N = \text{const})$$

kann < 0 oder > 0 sein

• Magnetische Response-Funktionen

- magn. Suszeptibilität $\chi_y = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_y \quad y = T, S$

- Temperaturkoeffizient der Magnetisierung
 $\alpha_B = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$

Relationen zwischen den Responsefunktionen

Mit Hilfe von Maxwell-Relationen und von weiteren Identitäten für partielle Ableitungen kann man verschiedene Beziehungen zwischen Responsefunktionen herleiten.

Nützliche Identitäten:

Wir betrachten drei Variablen, die eine Bedingung $F(x, y, z) = 0$ erfüllen. Dann ist $z = z(x, y)$ usw, und Funktionen dieser Variablen können als Funktionen von zwei der Variablen betrachtet werden, z.B., $w = w(x, y)$ usw. D.h., aus der Menge $\{x, y, z, w\}$ sind nur zwei unabhängig. Es gelten die folgenden Identitäten:

(i) $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right]^{-1}$; (ii) $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$

(iii) $\left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w} \right)_z$

$$(iv) \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z$$

Beweis (Übung?):

Matrix der partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(z,w)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial z} & \frac{\partial x}{\partial w} \\ \frac{\partial y}{\partial z} & \frac{\partial y}{\partial w} \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)} \frac{\partial(u,v)}{\partial(z,w)} = \frac{\partial(x,y)}{\partial(z,w)}$$

$$(i) \frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} \frac{\partial(y,z)}{\partial(x,z)} = \square$$

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z & \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z & \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Berechnen die Determinante

$$\rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1$$

$$(ii) \text{ folgt aus } \frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} \frac{\partial(y,z)}{\partial(x,y)} \frac{\partial(x,y)}{\partial(x,z)} = \square$$

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z & \cdot \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y & \cdot \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \cdot & \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \end{pmatrix} = \square$$

Determinante \rightarrow QED

$$(iii) \frac{\partial(x,z)}{\partial(w,z)} = \frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} \frac{\partial(y,z)}{\partial(w,z)} ; \text{ Det } \rightarrow \text{QED}$$

$$(iv) \frac{\partial(x,y)}{\partial(y,z)} = \frac{\partial(x,y)}{\partial(y,w)} \frac{\partial(y,w)}{\partial(y,z)}$$

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z & \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w & \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_y \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z & \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)_y \end{pmatrix}$$

11-Element \rightarrow QED

• $C_p - C_v = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} > 0$

Relation (iv), Seite 18

Beweis: $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$

Maxwell-Rel.

$= C_v + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$\Rightarrow C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \frac{1}{\left(\partial V / \partial P \right)_T}$

Relation (iii), Seite 17

$= TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} > 0$

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

thermischer Ausdehnungskoeff.

$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0$

Kompressibilität

• $\frac{C_p}{C_v} = \frac{\alpha_T}{\alpha_S}$

Beweis: $\frac{1}{T} C_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)}$

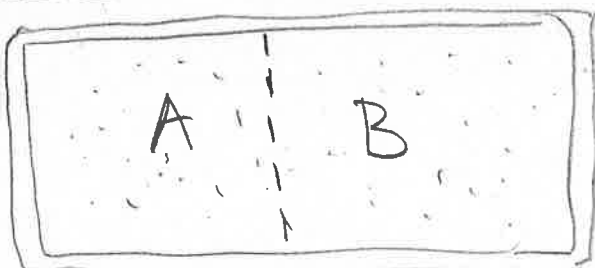
Det

$= \frac{\left| \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} \right| \left| \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \right| \left| \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} \right|}{\left| \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} \right| \left| \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \right| \left| \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} \right|} = \frac{1}{T} C_v \frac{\alpha_T}{\alpha_S}$

$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

Weitere Relationen: Übungen

1.7. Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen



Zwei Teilsysteme A, B getrennt durch eine thermisch leitende, bewegliche, durchlässige Wand

$$U = U_A + U_B = \text{const} \Rightarrow dU_A = -dU_B$$

$$V = V_A + V_B = \text{const} \Rightarrow dV_A = -dV_B$$

$$N = N_A + N_B = \text{const} \Rightarrow dN_A = -dN_B$$

$$S = S_A + S_B$$

$$dS = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right)_{V_A, N_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right)_{V_B, N_B} dU_B + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{U_A, N_A} dV_A + \dots$$

$$= \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A - \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} \right) dN_A$$

Gleichgewicht: S maximal \Rightarrow (i) $dS = 0$

$$\Rightarrow \begin{array}{ll} T_A = T_B & \text{bei Wärmeaustausch} \\ P_A = P_B & \text{bei Volumenaustausch} \\ \mu_A = \mu_B & \text{bei Teilchenzahlaustausch} \end{array}$$

Der Austausch einer extensiven Größe zwischen zwei Teilsystemen führt dazu, dass im Gleichgewicht die konjugierte (intensive) Variable in beiden Teilsystemen angeglichener ist

(ii) $d^{(2)}S < 0$ - Stabilität

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right)_{V_i, N_i} = 1/T_i$$

Bei Austausch von innerer Energie ($dN_i, dV_i = 0$)

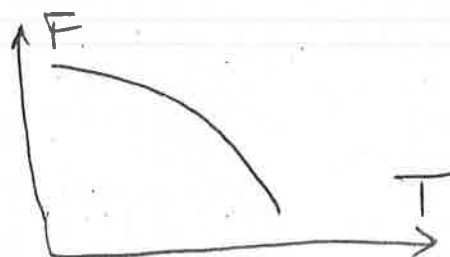
$$d^{(2)}S = \frac{1}{2} \sum_{i=A, B} \frac{\partial^2 S_i}{\partial U_i^2} (dU_i)^2 = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{T_i^2} \frac{\partial T_i}{\partial U_i} (dU_i)^2$$

$$d^{(2)}S < 0 \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} > 0$$

$$C_P - C_V > 0 \Rightarrow \text{auch } C_P > 0$$

Konsequenz: $T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} = - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = -C_V < 0$

⇒ F ist eine konkave Funktion von T



Analog folgt aus $C_P > 0$, dass G eine konkave Funktion von T ist

Ähnlich folgt aus der Stabilität bei Austausch des Volumens $\alpha_T > 0$, $\alpha_S > 0$

→ G und H sind konkave Funktionen von P

$F \equiv F(T, V, N)$
 $G \equiv G(T, P, N)$
 $H \equiv H(S, P, N)$

2. Wahrscheinlichkeitstheorie

2.1. Begriffe, Binomial-Verteilung

- * stochastische Variable X (\equiv Zufallsvariable) kann entweder diskrete Werte $\{x_1, x_2, \dots\}$ oder kontinuierliche Werte (z.B., $x \in \mathbb{R}$) annehmen
- * zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung p (\equiv Verteilungsfunktion)

erfüllt:	diskrete Werte	kontin. Werte
Positivität	$p_i \geq 0$	$p(x) \geq 0$
Normierung	$\sum_i p_i = 1$	$\int dx p(x) = 1$

Damit finden wir: andere Notation: \bar{X}

- Mittelwert $\langle X \rangle = \sum_i x_i p_i$ $\int dx x p(x)$
- n-tes Moment $\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n p_i$ $\int dx x^n p(x)$
- Standardabweichung $\sigma = \left[\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \right]^{1/2}$

Varianz = σ^2

- Charakteristische Funktion: $\Phi(k) = \langle e^{ikX} \rangle = \int dx e^{ikx} p(x)$

Umkehrung $p(x) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx} \Phi(k)$

$$\Phi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle \quad ; \quad \langle X^n \rangle = \frac{1}{i^n} \left. \frac{d^n \Phi(k)}{dk^n} \right|_{k=0}$$

- Kumulanten

$$\Phi(k) = e^{S(k)} ; S(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n(X)$$

Kumulanten-erzeugende Funktion

$$C_n(X) = \frac{1}{i^n} \left. \frac{d^n S(k)}{dk^n} \right|_{k=0}$$

Kumulanten

Der Vergleich liefert die Relation zwischen Kumulanten und Momenten:

$$C_1(X) = \langle X \rangle ; C_2(X) = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \equiv \sigma^2 ;$$

$$C_3(X) = \langle X^3 \rangle - 3\langle X \rangle \langle X^2 \rangle + 2\langle X \rangle^3 ; \dots$$

Für eine Gauß-Verteilung

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(x - \langle x \rangle)^2}{\sigma^2}\right] \text{ gilt } C_n(X) = 0 \text{ für } n \geq 3$$

* mehrere stochastische Variablen

z.B. zwei : X, Y

- gemeinsame Verteilungsfunktion $p(x, y) \geq 0$

$$\int dx dy p(x, y) = 1$$

- Momente $\langle X^n Y^m \rangle = \int dx dy x^n y^m p(x, y)$

- reduzierte Verteilungsfunktionen

$$p_X(x) = \int dy p(x, y) ; p_Y(y) = \int dx p(x, y)$$

- Kovarianz: $\text{cov}(X, Y) = \langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle$

- Korrelation $\text{cor}(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y}$

- unabhängige Variablen: $p(x, y) = p_X(x) p_Y(y)$

Binomial-Verteilung

- Wir betrachten N verschiedene Objekte.

Zahl der Permutationen: $N!$
(d.h. der Anordnungen)

Wenn wir R Objekte aus N herausgreifen, ist die Zahl der Variationen (mit Berücksichtigung der Anordnung): $\frac{N!}{(N-R)!} = N(N-1)\dots(N-R+1)$

Zahl der Kombinationen (ohne Berücksichtigung der Anordnung): $\frac{N!}{(N-R)!R!} = \binom{N}{R}$

- Wir betrachten nun ein System, wo man eine Serie von gleichartigen und unabhängigen Versuchen durchführen kann. Jeder Versuch hat genau 2 mögliche Ergebnisse:
 - A — Wahrscheinlichkeit p
 - B — Wahrscheinlichkeit $q = 1 - p$

Beispiele:

- Münze: Ergebnis = Kopf oder Zahl;
für eine symmetrische Münze $p = q = \frac{1}{2}$
- Teilchen im Teilvolumen V_1 oder außerhalb
($p = V_1/V$) ($q = \frac{V-V_1}{V}$)
- Urne mit m weißen und n schwarzen Kugeln
Versuch: Herausholen einer Kugel (danach wird die Kugel zurückgelegt)
Ergebnis: weiße Kugel ($p = \frac{m}{m+n}$) oder schwarze Kugel ($q = \frac{n}{m+n}$)

- Spin im Magnetfeld: \uparrow (p) oder \downarrow (q)

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß N Versuchen n mal das Ergebnis A und (N-n) mal das Ergebnis B liefern:

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

Binomial-Verteilung

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = (p+q)^N = 1$$

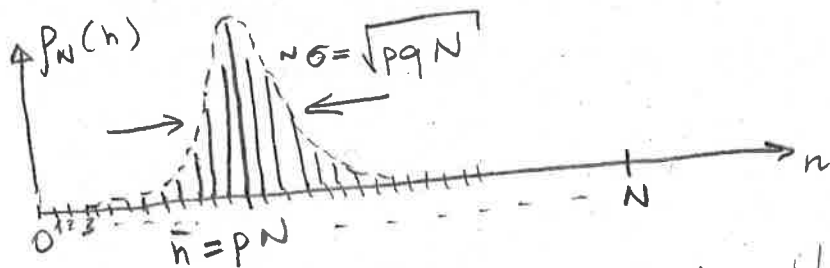
$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_N(n) = pN$$

$$\sigma = [\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2]^{1/2} = \sqrt{pqN} \propto N^{1/2}$$

Für große N gilt $\frac{\sigma}{\langle n \rangle} \propto \frac{1}{N^{1/2}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$ "Gesetz der großen Zahlen"

2.2. Gauß-Verteilung, Zentraler Grenzwertsatz

Binomialverteilung $P_N(n)$, $N \gg 1$, $pN \gg 1$, $qN \gg 1$



$$\Leftrightarrow pqN \gg 1$$

$$(q = 1-p)$$

$$\bar{n} = \langle n \rangle$$

$$\ln P_N(n) = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln p + (N-n) \ln q$$

Taylor-Entwicklung um $n = \bar{n}$ (also in Potenzen von $n - \bar{n}$)

Stirlingsche Formel: $n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$, $n \rightarrow \infty$

$$\Rightarrow \frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{d}{dn} (n \ln n - n) = \ln n$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dn} \ln P_N(n) = -\ln n + \ln(N-n) + \ln p - \ln q = 0 \text{ für } n = \bar{n}$$

$$\frac{d^2 \ln p_N(n)}{dn^2} = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n} \Big|_{n=\bar{n}} - \frac{1}{Np} - \frac{1}{Nq} = \frac{-1}{Npq} = \frac{-1}{\sigma^2}$$

$\Rightarrow \ln p_N(n)$ [und damit auch $p_N(n)$] hat Maximum bei $n = \bar{n}$

$$\frac{d^3 \ln p_N(n)}{dn^3} = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(N-n)^2} \Big|_{n=\bar{n}} = \frac{q^2 - p^2}{N^2 p^2 q^2}$$

$$\ln p_N(n) = \ln p_N(\bar{n}) + \underbrace{\frac{d \ln p_N(n)}{dn} \Big|_{n=\bar{n}}}_{=0} (n-\bar{n}) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \ln p_N(n)}{dn^2} \Big|_{n=\bar{n}} (n-\bar{n})^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 \ln p_N(n)}{dn^3} \Big|_{n=\bar{n}} (n-\bar{n})^3 + \dots$$

Bei Vernachlässigung von Termen $\sim (n-\bar{n})^k$ mit $k \geq 3$ erhalten wir

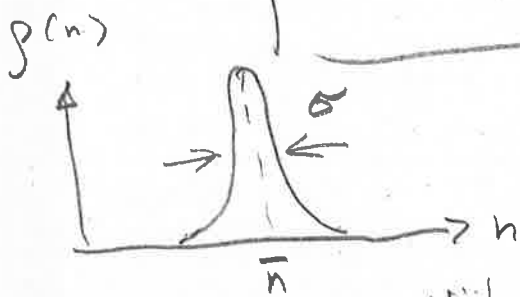
$$\ln p_N(n) = \ln p_N(\bar{n}) - \frac{1}{2\sigma^2} (n-\bar{n})^2$$

$$\Rightarrow p_N(n) = p_N(\bar{n}) \exp\left[-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\sigma^2}\right]$$

Normierung: $1 = \sum_n p_N(n) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dn p_N(n) = p_N(\bar{n}) \sqrt{2\pi} \sigma$

$$\Rightarrow p_N(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left[-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\sigma^2}\right]$$

Gauß-Verteilung
(\equiv Normal-Verteilung)



\rightarrow charakteristische $n-\bar{n} \sim \sigma = \sqrt{Npq}$

Überprüfen die Näherung (Vernachlässigung von höheren Termen)

$$\frac{\text{3. Ordnung - Term}}{\text{2. Ordnung - Term}} \sim \frac{n-\bar{n}}{Npq} \sim \frac{1}{\sqrt{Npq}} \ll 1$$

\uparrow für charakt. $n-\bar{n}$

Gauß-Verteilung für mehrere Variablen

$$P(x_1, \dots, x_M) = \frac{\sqrt{\det A}}{(2\pi)^{M/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M (x_i - a_i) A_{ij} (x_j - a_j) \right]$$

$$= \frac{\sqrt{\det A}}{(2\pi)^{M/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^M \xi_i A_{ij} \xi_j \right], \quad \xi_i = x_i - a_i$$

A - $M \times M$, symmetrische, positiv definite Matrix

$$\langle x_i \rangle = a_i, \quad \langle \xi_i \rangle = 0, \quad \langle \xi_i \xi_j \rangle = (A^{-1})_{ij}$$

$$\langle \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l \rangle = \langle \xi_i \xi_j \rangle \langle \xi_k \xi_l \rangle + \langle \xi_i \xi_k \rangle \langle \xi_j \xi_l \rangle + \langle \xi_i \xi_l \rangle \langle \xi_j \xi_k \rangle, \text{ usw}$$

Zentraler Grenzwertsatz

x_1, x_2, \dots, x_N - ^{unabhängige} stochastische Variablen mit einer beliebigen, identischen für alle x_i Verteilungsfunktion $p_x(x)$, mit Mittelwert $\langle x \rangle$ und Varianz σ_x^2

Wir bilden eine stochastische Variable

$$S_N = x_1 + x_2 + \dots + x_N$$

Dann ist die Verteilungsfunktion von S_N , $p_{S_N}(S_N)$, im Limes $N \rightarrow \infty$ eine Gauß-Verteilung mit dem Mittelwert $\langle S_N \rangle = N \langle x \rangle$ und der Varianz $\sigma_{S_N}^2 = N \sigma_x^2$.

Damit ist die relative Breite der Verteilung

$$\frac{\sigma_{S_N}}{\langle S_N \rangle} = \frac{1}{N^{1/2}} \frac{\sigma_x}{\langle x \rangle} \quad \text{"Gesetz der großen Zahlen"}$$

$$p_{S_N}(S_N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N} \sigma_x} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(S_N - N \langle x \rangle)^2}{N \sigma_x^2} \right]$$

Äquivalent, kann man den Mittelwert betrachten $y_N = (x_1 + \dots + x_N) / N = S_N / N$. Die Aussage des zentralen Grenzwertsatzes ist, daß y_N durch Gauß-Verteilung mit $\langle y_N \rangle = \langle x \rangle$ und $\sigma_{y_N} = \sigma_x / \sqrt{N}$ beschrieben ist.

Beweis:

$$p_S(s) = \int dx_1 \dots dx_N p_x(x_1) \dots p_x(x_N) \delta\left(s - \sum_{i=1}^N x_i\right) \quad \boxed{S \equiv S_N}$$

Charakteristische Funktion:

$$\begin{aligned} \Phi_S(k) &= \int ds e^{iks} p_S(s) = \int dx_1 \dots dx_N p_x(x_1) \dots p_x(x_N) e^{ik(x_1 + \dots + x_N)} \\ &= [\Phi_x(k)]^N; \quad \Phi_x(k) = \int dx p_x(x) e^{ikx} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \Phi_x(k) &= ik \langle x \rangle - \frac{k^2}{2} \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle + \dots \\ &= ik \langle x \rangle - \frac{k^2 \sigma_x^2}{2} + \dots \end{aligned}$$

Vernachlässigung von Termen $\sim k^p$ mit $p \geq 3$

$$\rightarrow \Phi_S(k) = e^{ikN \langle x \rangle - \frac{k^2 N \sigma_x^2}{2}}$$

$$\rightarrow p_S(s) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{-iks} \Phi_S(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N} \sigma_x} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(s - N \langle x \rangle)^2}{N \sigma_x^2}\right]$$

Überprüfung der Gültigkeit der Näherung:

$$\frac{\text{Term 3. Ordnung in } \ln \Phi_S(k)}{\text{Term 2. Ordnung in } \ln \Phi_S(k)} \sim k \sigma_x \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0,$$

wobei wir haben benutzt, dass typische Werte von k

$$k \sim \frac{1}{\sigma_S} \sim \frac{1}{\sqrt{N} \sigma_x} \quad \text{sind.}$$