
28.11.2005

Spannungskoeffizient:

$$\beta(T,V,N_l) \stackrel{Def.(7.3)}{=} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \stackrel{(6.9)}{=} -\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial F}{\partial T} \stackrel{(6.9)}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \to 0 \text{ für } T \to 0$$

Kompressibilität:
Wegen (7.9) $\alpha = \kappa_T \beta$ kann

$$\lim_{T\to 0} \kappa_T(T,p,N_l) = \lim_{T\to 0} \frac{\alpha(T,p,N_l)}{\beta(T,p,N_L)} \text{ „}=\text{''} \frac{0}{0}$$

durchaus endlich sein.

Unerreichbarkeit von $T=0$:
Abkühlung durch Kontakt mit kälterem Körper (Wärmefluss) nicht möglich, da $T=0$ (erstmal ...) nicht vorhanden
Isotherme Prozesse: nicht sinnvoll da T =const (also $\frac{dT}{dp}=0$)
$\Rightarrow$versuche adiabatischen (S =const bei reversibel) Prozess (Expansion)
Gesucht Druckänderung: Sei (nicht fundamental, N_l =const $\Rightarrow$weggelassen) $U(S,V) = U(T(S,V),V)$ $(*)$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \quad \lim_{T\to 0\,(\equiv S\to 0)} p(S,V) &\stackrel{(3.2)}{=} -\lim_{T\to 0}\left(\frac{dU}{dV}\right)_S \\
&\stackrel{(*)}{=} \lim_{T\to 0}\left[-\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{=0\,(9.2)}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \underbrace{-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{p(T,V)\,(9.1)}\right] \\
&= \lim_{T\to 0} p(T,V)
\end{aligned}$$

Also: Adiabaten und Isothermen streben gegeneinander
$\Rightarrow$kein Unterschied ob adibatisch oder isotherm expandiert
$\Rightarrow T$ nicht beliebig reduzierbar

Das Nernschte Theorem gilt (anders als die anderen Postulate) in voller Schärfe nur für reale Systeme. Es gibt viele Mikroskopischen Modelle, die das Theorem verletzen.

Kapitel 10

Die Verknüpfung von Mikrophysik und Thermodynamik über die Statistik

10.1 Elementare Wahrscheinlichkeitstheorie

Zufallsvariable X:
Größe, die Werte x aus einer "Ereignismenge" E annehmen kann, wobei für jede Beobachtung nur die Wahrscheinlichkeit P_x eines Ereignisses feststeht.
(= relative Häufigkeiten bei $N \to \infty$ verschiedenen Wiederholungen des Experiments)

Beispiel: Würfel:
Da man genaue Anfangsbedingung und Kräfte bei einem Wurf nicht kennt $\to$ nur Wahrscheinlichkeitsaussagen möglich
$E = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$
$P_1 = P_2 = \ldots = P_6 = 1/6$.

Seien die Werte x für X kontinuierlich verteilt (Bsp.: x-Koordinate eines Gas-Atoms in einem Container)
Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x)$:
$w(x)dx$ = Wahrscheinlichkeit, dass X Wert in $[x, x + dx]$ annimmt, mit Normierung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, w(x) = 1 \tag{10.1}$$

(Wir lassen $-\infty \to +\infty$ Integrationsgrenzen jetzt weg)

Def. Mittelwert:

$$\langle X \rangle := \int dx\, w(x)\, x \tag{10.2}$$

Bei Funktionen $f(X)$ von Zufallsvariablen

$$\langle f(X) \rangle := \int dx\, w(x)\, f(x) \tag{10.3}$$

Besondere Bedeutung:
Def. n-te Moment von $w(x)$

$$\mu_n := \langle X^n \rangle \tag{10.4}$$

Def. Varianz:

$$(\Delta X)^2 := \langle (X - \langle X\rangle)^2\rangle = \langle X^2 - 2X\langle X\rangle + \langle X\rangle^2\rangle = \langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2 \tag{10.5}$$

Standardabweichung: $\Delta x := \sqrt{(\Delta x)^2}$

Nützlich:
Def.: charakteristische Funktion (mittels Fouriertransformierte=FT)

$$\chi(k) = \int dx\, e^{-ikx} w(x) = \langle e^{-ikX}\rangle \tag{10.6}$$

Anmerkung: Umkehrung

$$w(x) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikx}\chi(k) \tag{10.7}$$

Für später: Taylorentwicklung von $f(k) := \ln\chi(k)$ für kleine k:

$$\begin{aligned}
f(0) \quad &= \quad \ln\chi(0) \overset{\text{Def.}\chi}{=} \ln\int dx\, e^{-ki0} w(x) = \ln\int dx\, w(x) \overset{(10.1)}{=} \ln 1 = 0 \\
\frac{df}{dk} \quad &\overset{\text{Kettenregel}}{=} \quad \frac{1}{\chi(k)}\chi'(k) = \frac{1}{\chi(k)}\int dx\,(-ix)e^{-ikx}w(x) \\
\Rightarrow \quad \left.\frac{df}{dk}\right|_{k=0} \quad &= \quad \frac{-i}{\chi(0)}\int dx\, w(x)x \overset{(10.2)}{=} -i\langle X\rangle \\
\frac{d^2f}{dk^2} \quad &\overset{\text{Kettenregel}}{=} \quad \frac{1}{\chi(k)}\chi''(k) + \frac{-1}{\chi(k)^2}\chi'(k)\chi'(k) = \frac{1}{\chi(k)}\int dx\,(-ix)^2 e^{-ikx}w(x) - \frac{\chi'(k)^2}{\chi(k)^2} \\
\Rightarrow \quad \left.\frac{d^2f}{dk^2}\right|_{k=0} \quad &= \quad (-i)^2\langle X^2\rangle - (-i)^2\langle X\rangle^2 \overset{(10.5)}{=} -(\Delta x)^2
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad \ln\chi(k) = -ik\langle X\rangle - \frac{1}{2}k^2(\Delta X)^2 + O(k^3) \tag{10.8}$$

Annahme: alle Momente $\langle X^n\rangle$ existieren. Mit $\exp(x) = \sum_{n\geq 0} x^n/n!$ $\Rightarrow$

$$\chi(k) = \sum_n \frac{(-ik)^n}{n!}\langle X^n\rangle \tag{10.9}$$

Diskrete Zufallsvariablen mit Werten ξ_i $(i = 1,\ldots,k)$ und Wahrscheinlichkeiten P_i $\Rightarrow$Dichte

$$w(x) = \sum_i P_i\delta(x - \xi_i)$$

($\Rightarrow$Mischformen analog)

Hilfsrechnung (Wiederholung ?!): Für $f(x) = \delta(x)$ ist die FT analog (10.6):

$$\hat{f}(k) = \int e^{-ikx}\delta(x) = e^{ik0} = 1$$

$\Rightarrow$analog (10.7)

$$\delta(x) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikx}\hat{f}(k) = \int \frac{dx}{2\pi} e^{ikx} \tag{10.10}$$

Wahrscheinlichkeitsdichte von Zufallsfunktionen:
Sei $y = f(x)$ Funktion der Zufallsvariablen X. Gesucht: Dichte $w_f(y)$:

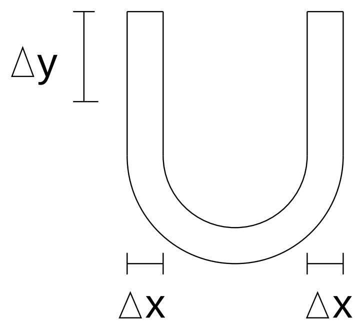
$$\begin{aligned}
w_f(y) \quad & \overset{(10.7)}{=} \quad \int \frac{dk}{2\pi} e^{iky} \chi_f(k) \\
& \overset{(10.9)}{=} \quad \int \frac{dk}{2\pi} e^{iky} \sum_n \frac{(-ik)^n}{n!} \langle f^n \rangle \\
& \overset{\text{Def.} \langle \ldots \rangle\, (10.3)}{=} \quad \int \frac{dk}{2\pi} e^{iky} \sum_n \frac{(-ik)^n}{n!} \int dx\, w(x) f(x)^n \\
& \overset{\text{Reihe e-Fkt.}}{=} \quad \int \frac{dk}{2\pi} e^{iky} \int dx\, w(x) e^{-ikf(x)} \\
& \overset{(10.10)}{=} \quad \int dx\, w(x)\, \delta(y - f(x)) = \langle \delta(y - f(X)) \rangle
\end{aligned} \tag{10.11}$$

Mehrdimensionale Zufallsvariablen $\underline{X} = (X_1, X_2, \ldots, X_n)$
$\Rightarrow$Wahrscheinlichkeitsdichte $w_n(\underline{x})$
$\Rightarrow w_n(x) dx_1 dx_2 \ldots dx_n =$ Wahrscheinlichkeit, dass $\underline{X}$ Wert in $[x_1, x_1 + dx_1] \times [x_2, x_2 + dx_2] \times \ldots \times [x_n, x_n + dx_n]$ annimt.
Mittelwert entsprechend (10.2)

$$\langle \underline{X} \rangle = \int d\underline{x}\, w_n(\underline{x})\, \underline{x}$$

(übriges analog)

Teilchengas in U-Rohr System gleichförmig verteilt
Falls Aufenthaltsbereich Δy bekannt
$\Rightarrow$nur bestimmter Bereich Δx möglich
$\Rightarrow$Koordinaten des Aufenthaltsorts korreliert.



Def.:Korrelation

$$K_{ij} := \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle \tag{10.12}$$

K_{ij}: wie stark hängen Schwankungen von X_i und X_j zusammen.
Annahme $w(\underline{x}) = w^1(x_1) w^2(x_2) \cdots w^n(x_n)$, also unabhängig

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \quad K_{ij} &= \int d\underline{x}\, w(\underline{x})(x_i - \langle x_i \rangle)(x_j - \langle x_j \rangle) \\
&= \int d\underline{x}\, w^1(x_1) w^2(x_2) \cdots w^n(x_n)(x_i x_j - x_i \langle X_j \rangle - x_j \langle X_i \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle) \\
&= \underbrace{\int dx_1\, w^1(x_1)}_{=1} \cdots \underbrace{\int dx_i\, w^i(x_i) x_i}_{=\langle X_i \rangle} \cdots \underbrace{\int dx_j\, w^j(x_j) x_j}_{=\langle X_j \rangle} \cdots \underbrace{\int dx_n\, w^n(x_n)}_{=1} \\
&\quad - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle - \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle + \langle X_i \rangle \langle X_j \rangle \\
&= 0
\end{aligned}$$

$\Rightarrow$Zufallsgrößen tatsächlich unkorreliert.