

Universität Stuttgart

Institute for Theoretical Physics

Universität Stuttgart

Institut für Theoretische Physik III

Statistische Physik

Vorlesungsnotizen

Mathias S. Scheurer

4. November 2026

Inhaltsverzeichnis

1 Überblick & Motivation **7**

2 Thermodynamik **9**
2.1 Fundamentale Begriffe . . . 9
2.2 Begriff der Temperatur . . . 11
2.3 Erster Hauptsatz der Thermodynamik . . . 12
2.4 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik . . . 13
2.4.1 Formulierung . . . 14
2.4.2 Carnot-Maschine . . . 14
2.4.3 Entropie . . . 16
2.5 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik . . . 18
2.6 Thermodynamische Potentiale . . . 19
2.6.1 Legendre-Transformation . . . 20
2.6.2 Weitere thermodynamische Potentiale . . . 21
2.6.3 Skalenanalyse . . . 22
2.6.4 Stabilität . . . 23
2.7 Response-Funktionen . . . 24
2.7.1 Thermische Response . . . 24
2.7.2 Mechanische Response-Funktionen . . . 25

3 Klassische Stochastische Prozesse **27**
3.1 Elementare Begriffe der Wahrscheinlichkeitstheorie . . . 27
3.1.1 Eindimensionale Zufallsvariable . . . 27
3.1.2 Wichtige Verteilungen . . . 28
3.1.3 Mehrdimensionale Zufallsvariablen . . . 29

Übersicht der Vorlesungen

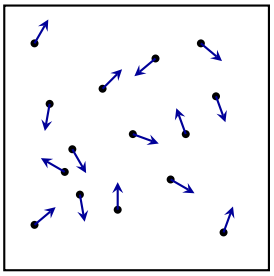
Vorlesung 1 7
Vorlesung 2 11
Vorlesung 3 14
Vorlesung 4 17
Vorlesung 5 20
Vorlesung 6 24
Vorlesung 7 28

Kapitel 1

Überblick & Motivation

Vorlesung 1 ↓

Betrachte:



• = Atome/Moleküle,
z. B. Ar oder H_2O, ...

Abbildung 1.1: Skizze eines makroskopischen Systems aus $N \sim 10^{23}$ Atomen/Molekülen.

N = Anzahl (•) $\simeq 10^{23}$

$\Rightarrow$ unmöglich $x_i(t{=}0)$, $\dot{x}_i(t{=}0)$, $i = 1, 2, \ldots, N$ zu bestimmen und die Newton-Gleichungen zu integrieren

- aber auch unnötig: *Erfahrung:* makroskopische Eigenschaften hängen nicht von $\mathcal{O}(10^{23})$ Details ab.

Wichtig: makroskopische Eigenschaften sind *emergent*, z. B.

- Temperatur, Druck, ...
- Phasen (fest – flüssig – gasförmig; Paramagnet – Ferromagnet).

Hier zwei Zugänge:

i) *Thermodynamik* [Kap. 2]:
   - phänomenologisch
   - systematisch Zugang basierend auf "Hauptsätze 0–3"
   - rein makroskopisch $\Rightarrow$ keine Verbindung zur mikroskopischen Physik

ii) *Statistische Mechanik* [ab Kap. 3]:
   - erlaubt makroskopische Beschreibung basierend auf mikroskopischen Modellen
   - *Idee:* anstatt $\{x_i(0), \dot{x}_i(0)\}$ oder $|\psi(t{=}0)\rangle$ verwende *probabilistische Beschreibung.*

Kapitel 2

Thermodynamik

Großteils im 19. Jahrhundert entstanden, also vor der mikroskopischen Theorie der Quantenmechanik.

2.1 Fundamentale Begriffe

- *Zustandsgrößen* (auch "Zustandsvariablen" genannt) sind makroskopische Observablen von denen ein vollständiger Satz $\{X_1, X_2, \ldots, X_n\}$ den *thermodynamische Zustand* Z eines makroskopischen Systems eindeutig beschreibt. Außerdem gelte auch umgekehrt: $Z_1 = Z_2 \Rightarrow X_j(Z_1) = X_j(Z_2)$. *[d.h. 1-zu-1-Korrespondenz $Z \leftrightarrow \{X_1, X_2, \ldots, X_n\}$]*
  Beispiele: Volumen (V), Druck (P), Temperatur (T), Teilchenzahl (N), Magnetfeld ($\vec{H}$), Magnetisierung ($\vec{M}$), innere Energie (U), Entropie (S), etc.. Was einen vollständigen Satz darstellt, hängt von dem betrachteten System ab.

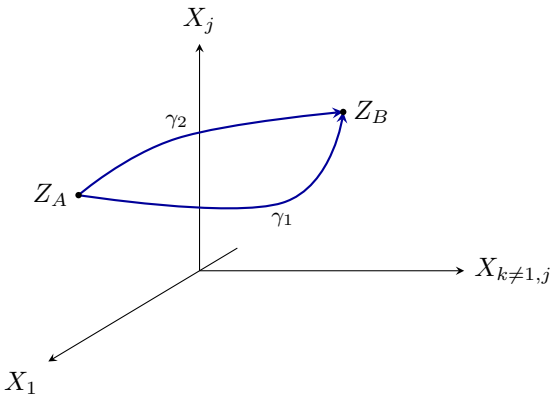


Abbildung 2.1: Zwei Wege γ_1, γ_2 zwischen thermodynamischen Zuständen Z_A und Z_B auf der Zustandsmannigfaltigkeit.

Wie von der Abbildung suggeriert, betrachten wir nun X_j als Funktion der anderen Zustandsvariablen, $X_{p\neq j}$, die entlang γ_j variiert werden. Dass X_j eine Zustandsvariable ist, impliziert nun:

- $\int_{\gamma_1} \mathrm{d}X_j = X_j(Z_B) - X_j(Z_A) = \int_{\gamma_2} \mathrm{d}X_j$
- $\oint \mathrm{d}X_j = 0$
- Wir definierten den Begriff *vollständiges* (auch *totales*) *Differential*:

$$\mathrm{d}X_j = \sum_{k\neq j} \underbrace{\left(\frac{\partial X_j}{\partial X_k}\right)_{X_{p\neq k,j}}}_{=C_k} \mathrm{d}X_k \text{ ist “vollständiges Differential” (VD)}$$

falls $\partial_{X_{k'}} C_k = \partial_{X_k} C_{k'} \quad \forall\, k, k'$.

Aus unserer Definition folgt, dass Zustandsgrößen X_j vollständige Differentiale $\mathrm{d}X_j$ haben.

- Nicht alle makroskopischen Observablen sind Zustandsgrößen und haben vollständige Differentiale. *Notation:*

$$\mathrm{d}X \;\Rightarrow\; \text{vollst. Diff.}, \qquad \delta X \;\Rightarrow\; \text{nicht-vollst. Diff.}$$

Beispiel (Arbeit)**.**

$$\delta W = \sum_{i=1}^{m} \underbrace{Q_i}_{\text{gen. Kräfte}} \underbrace{\mathrm{d}q_i}_{\text{gen. Koord.}} + 0 \cdot \mathrm{d}T,$$

i. A. $\frac{\partial Q_i}{\partial T} \neq 0 = \frac{\partial 0}{\partial q_i}$.

Konkret: *Volumenarbeit*

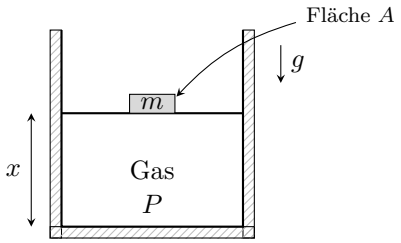


Abbildung 2.2: Zylinder mit Kolben zur Illustration der Volumenarbeit $\delta W = -P\,\mathrm{d}V$.

Im Gleichgewicht: $PA = mg$. Änderung der potentiellen Energie unter $x \to x + \mathrm{d}x$:

$$\mathrm{d}E_{\text{pot}} = mg\,\mathrm{d}x = PA\,\mathrm{d}x = P\,\mathrm{d}V \implies \underline{\delta W = -P\,\mathrm{d}V}$$

[Wir sehen klar, dass die generalisierte Kraft, hier nun $-P$, i. A. von T abhängt. Wir folgen hier der üblichen Vorzeichenkonvention: *$\delta W > 0 \Leftrightarrow$ am System wird Arbeit geleistet.]*

Weiteres Beispiel: magnetisches System: $\delta W = \vec{H} \cdot \mathrm{d}\vec{M}$.

- Im Gleichgewicht erfüllen thermodynamische Systeme *Zustandsgleichungen*. Dies können in der Form

$$f(X_1, X_2, \ldots, X_n) = 0 \tag{2.1}$$

dargestellt werden. Im Rahmen der Thermodynamik ist allerdings keine Herleitung möglich. Wir werden im Folgenden basierend auf empirischen Beobachtungen und qualitativen Argumenten zwei Beispiele für Zustandsgleichungen motivieren.

Beispiele. i) *Ideales Gas*, d. h. punktförmige, nicht-wechselwirkende Moleküle. Gut bei geringer Dichte ($N/V \to 0$) und $T \to \infty$.
Beobachtung: $P\frac{V}{N} = \text{const.}$ bei fixer T, unabh. vom Gas: *“Boyle–Mariotte’sches Gesetz”.*

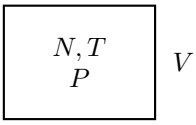


Abbildung 2.3: Gas in einem Volumen V mit Teilchenzahl N, Temperatur T und Druck P.

Definiere die (Ideale-Gas-)Temperatur T via

$$P\,\tfrac{V}{N} =: k_{\mathrm{B}}\,T, \quad \text{mit Boltzmann-Konstante } \; k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \cdot 10^{-23}\,\tfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \simeq 0.086\,\tfrac{\mathrm{meV}}{\mathrm{K}}.$$

[seit Revision der SI Einheiten (2019) ist der Wert in J/K exakt. Problem: in Praxis für $T \to 0$ nicht verwendbar, da dort die ideale Gasgleichung nicht gilt.]

Vorlesung 2 ↓

Offensichtlich kann dies in der Form (2.1) geschrieben werden,

$$\underline{f_{\text{ideales Gas}}(P, V, N, T) = PV - Nk_{\mathrm{B}}T = 0.}$$

ii) *Van der Waals-Gleichung. Idee:* $PV = Nk_{\mathrm{B}}T \;\longrightarrow\; P_{\text{eff}}\,V_{\text{eff}} = Nk_{\mathrm{B}}T$, wobei

- endliches Teilchenvolumen $V_{\min} = bN$ (Konstante b) $\Rightarrow$ $V_{\text{eff}} = V - V_{\min} = V - bN$;
- Wechselwirkungen (Reichweite $\ll$ Systemlänge) gleichen sich am Rand nicht aus $\Rightarrow$ verringern den Druck:

$$P = P_{\text{eff}} - \Delta P, \qquad \Delta P \propto \left(\tfrac{N}{V}\right)^2.$$

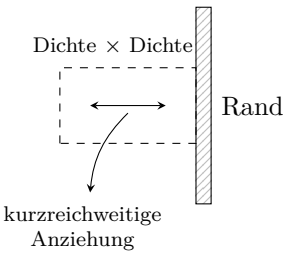


Abbildung 2.4: Nahe dem Rand gleichen sich die kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen nicht mehr aus $\Rightarrow$ effektive Druckverringerung $\Delta P \propto (N/V)^2$.

$$\Rightarrow\; \underline{\left(P + a\left(\tfrac{N}{V}\right)^2\right)(V - bN) = Nk_{\mathrm{B}}T}$$

- Für $N/V \to 0$ $\Rightarrow$ ideales Gas (z. B. durch $T \to \infty$ bei fixem P).
- Bei niedrigem T $\Rightarrow$ Phasenübergang (siehe Übung + Kap. **??**).

- Wir unterscheiden zwischen

  i) *extensiven* Zustandsgrößen: mengenproportional, d. h. addieren sich bei Zusammenfügen. Z. B. V, N, U.

  ii) *intensiven* Zustandsgrößen: mengenunabhängig. Z. B. T, P.

2.2 Begriff der Temperatur

Auch wenn intuitiv, nicht klar, dass T physikalisch messbare Größe.

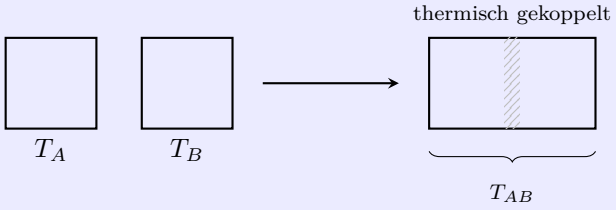
Wir postulieren ("nullter Hauptsatz"):

es gibt eine intensive, skalare Zustandsgröße T mit

i) im Gleichgewicht ist die Temperatur ortsunabhängig, $\vec{\nabla}T(\vec{r}) = 0,$ im System

[damit macht es Sinn von "der" Temperatur zu sprechen]

ii) zwei isolierte Systeme



mit $\min(T_A, T_B) < T_{AB} < \max(T_A, T_B)$.

Erlaubt Messvorschrift:

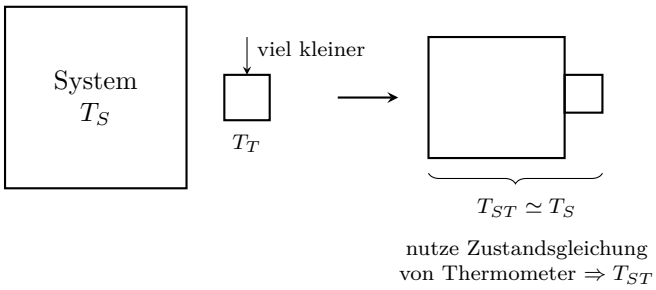


Abbildung 2.5: Messvorschrift für die Temperatur: ein kleines Thermometer wird thermisch an das System gekoppelt.

Anmerkung: wir werden später sehen, dass der 2. Hauptsatz eine Definition von T ohne Zustandsgl. von Thermometer ermöglicht.

Begriff: isotherm $\Leftrightarrow T = \text{const.}$

2.3 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Die *innere Energie* U eines thermodynamischen Systems ist eine Zustandsgröße mit

$$\mathrm{d}U = \underbrace{\delta Q}_{\text{Wärme}} + \underbrace{\delta W}_{\substack{\text{mech. Arbeit,} \\ \delta W = \sum_i Q_i \,\mathrm{d}q_i}} + \underbrace{\delta E_c}_{\substack{\text{Energie durch Änderung} \\ \text{der Teilchenzahl,} \\ \delta E_c = \sum_j \mu_j \,\mathrm{d}N_j}}$$

[μ_j = chemisches Potential der Teilchensorte j.]

- Es gilt also in isolierten Systemen ($\delta Q = \delta W = \delta E_c = 0$)

$$\mathrm{d}U = 0 \iff \text{Energieerhaltung.}$$

- Für einen beliebigen *zyklischen* Prozess γ: $\oint_\gamma \mathrm{d}U = 0 \;\Leftrightarrow\; \nexists$ "*perpetuum mobile (erster Art)*".

- Nicht nur W, sondern auch Q (und E_c) sind *keine Zustandsgrößen.* Dies erscheint intuitiv plausibel, wenn wir folgendes Experiment betrachten:

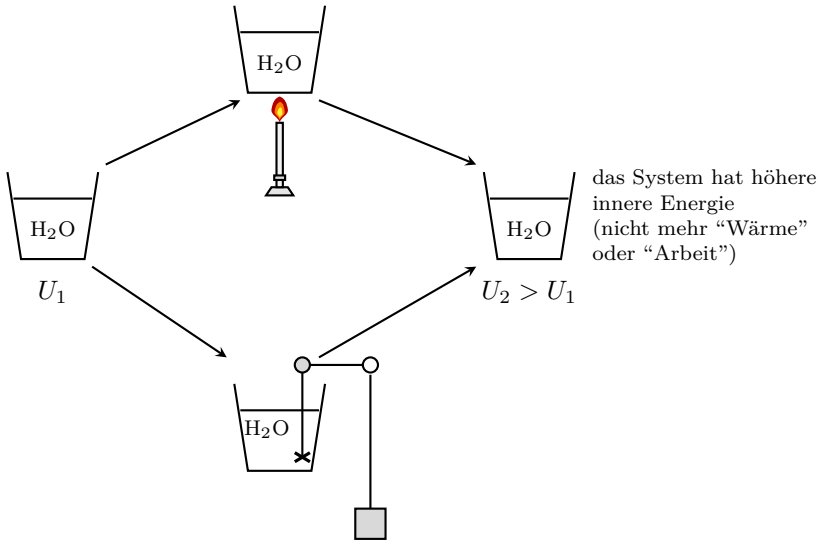


Abbildung 2.6: Experimente von Robert Mayer und James P. Joule: derselbe Endzustand lässt sich sowohl durch Wärmezufuhr als auch durch mechanische Arbeit erreichen.

- Zustandsgleichungen mit U heißen *kalorische Zustandsgleichungen.* Z. B. für ein Gas: $U = U(T, V, N)$. Da U, V, N extensiv und T intensiv:

$$U(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda\, U(T, V, N) \overset{\lambda=1/N}{\Longrightarrow} \underline{U = N\, \widetilde{U}(T, V/N).}$$

  Für ideales Gas: natürlich, dass U unabhängig von $V/N \Rightarrow \underline{U = N f(T)}$.

  Konsistent mit *Experiment von Gay-Lussac (1807):*

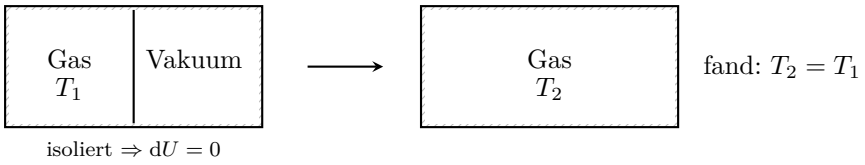


Abbildung 2.7: Gay-Lussac-Experiment: freie Expansion eines idealen Gases in ein Vakuum ändert die Temperatur nicht.

  Beachte: $[f(T)] = [U] =$ Energie. Da die einzige Energieskala $k_\mathrm{B}T$ ist, muss also gelten:

$$\Rightarrow\ \underline{U = c\, N k_\mathrm{B} T.}$$

  [Hier ist c eine Konstante, die vom Gas abhängt; siehe Abschn. ??: $c = f/2$]

2.4 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Problem: 1. HS gibt noch keine Zeitrichtung. *[klar im Widerspruch zur Alltagserfahrung, z. B. R. Mayer rückwärts oder Kreide zurück in Hand, oder von kalt nach warm.]*

2.4.1 Formulierung

Definition. Ein *perpetuum mobile 2. Art* ist eine periodische Maschine (also zyklischer Prozess), die nichts weiter bewirkt als Wärme einem Reservoir zu entnehmen und diese in Arbeit umzuwandeln.

> 2. Hauptsatz (in der Formulierung von William Thomson = Lord Kelvin):
> Es gibt kein perpetuum mobile 2. Art.

VORLESUNG 3 ↓

2.4.2 Carnot-Maschine

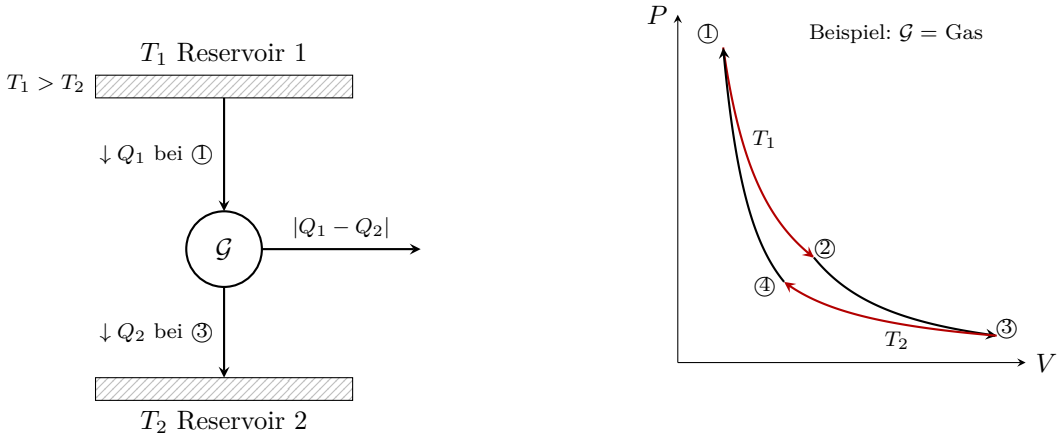


Abbildung 2.8: Schematische Carnot-Maschine (links) und der zugehörige Kreisprozess im P-V-Diagramm (rechts).

Begriffe.

- adiabatisch $\Leftrightarrow \delta Q = 0$.
- reversibel $\Leftrightarrow$ kann umgekehrt werden, was also notwendigerweise *quasi-statisch* (d. h. langsam auf der Skala der Relaxationszeiten) sein muss $\Rightarrow$ Folge von Gleichgewichtszuständen.
- Ansonsten: irreversibel.

Beispiel.

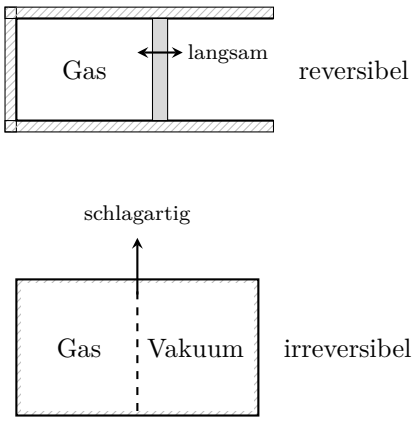


Abbildung 2.9: Reversible (langsame Kompression) vs. irreversible (freie Expansion) Prozessführung eines Gases.

Carnot-Prozess (reversibel):

① $\mathcal{G}$ im Kontakt mit R1: *isotherme Expansion* $\Rightarrow Q_1 > 0$ fließt in $\mathcal{G}$.

② $\mathcal{G}$ isoliert: *adiabatische Expansion* bis T_2.

③ $\mathcal{G}$ im Kontakt mit R2: *isotherme Kompression* $\Rightarrow Q_2 > 0$ fließt aus $\mathcal{G}$.

④ $\mathcal{G}$ isoliert: *adiabatische Kompression* bis T_1.

Aufgrund $0 = \oint \mathrm{d}U = \oint \delta Q + \oint \delta W = Q_1 - Q_2 + \Delta W$ (Konvention: $\Delta W < 0$ heißt nach außen verrichtete Arbeit):

$$\textit{Wirkungsgrad:} \quad \eta := \frac{-\Delta W}{\underbrace{Q_1}_{\text{reingesteckte Wärme}}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \; < \; 1.$$

Da reversibel: kann auch als *Wärmepumpe* verwendet werden:

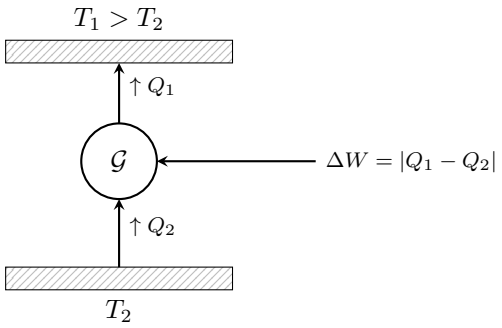


Abbildung 2.10: Umgekehrter Carnot-Prozess als Wärmepumpe.

Betrachte nun zwei Maschinen (eine reversibel $\mathcal{G}$, eine allgemein A) zwischen den gleichen Reservoirs:

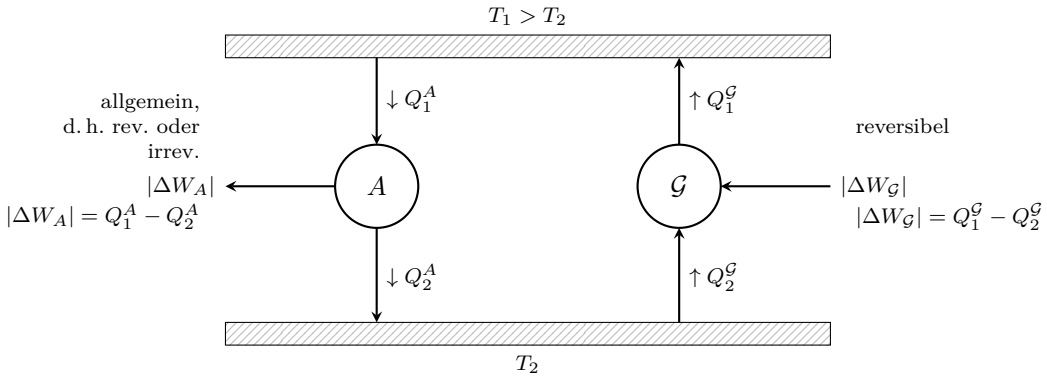


Abbildung 2.11: Vergleich einer allgemeinen Maschine A mit einer reversiblen Maschine $\mathcal{G}$ (als Wärmepumpe geschaltet) zwischen denselben Reservoirs.

Wähle $Q_2^A = Q_2^{\mathcal{G}} \Rightarrow R_2$ unverändert.

$$\Rightarrow |\Delta W_A| - |\Delta W_{\mathcal{G}}| = Q_1^A - Q_1^{\mathcal{G}} \leq 0 \qquad \text{(2. HS)} \implies \underline{Q_1^A \leq Q_1^{\mathcal{G}}.}$$

Falls auch A reversibel: kehre Prozess um $\Rightarrow Q_1^{\mathcal{G}} \leq Q_1^A \Rightarrow \underline{Q_1^A = Q_1^{\mathcal{G}}.}$
Damit:

i) Für jeden reversiblen zyklischen Prozess ist $\frac{Q_1}{Q_2}$ und daher $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ bei gegebenen T_1, T_2 *universell*. Also $\eta_{\text{rev}} = f(T_1, T_2) = \bar{f}(T_1/T_2)$ *[da Skalieren aller Energien, also von $k_B T_1$ und $k_B T_2$, die dimensionslose Größe η_{rev} nicht ändert. In anderen Worten, nur $\eta_{rev} = \bar{f}(T_1/T_2)$ is konsistent mit den Einheiten]*.

ii) Das erlaubt eine *Temperatur* zu definieren ("Kelvin-Skala"):

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Leftrightarrow \frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta_{\text{rev}} = \frac{Q_2}{Q_1}.$$

[Übungsaufgabe: identisch mit idealer-Gas-Temperatur.]

iii) Für *irreversible* Prozesse:

$$\eta_{\text{irrev}} = \frac{Q_1^A - Q_2^A}{Q_1^A} = 1 - \frac{Q_2^A}{Q_1^A} < \eta_{\text{rev}} \Rightarrow \text{Wirkungsgrad ist beschränkt durch } \eta_{\text{rev}}.$$

iv) Für reversiblen Prozess: obwohl $\oint \delta Q = Q_1 - Q_2$ gilt

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \Leftrightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = 0 \Leftrightarrow \oint_{\text{Carnot}} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

2.4.3 Entropie

Betrachte allgemeinen reversiblen Prozess (T ändert sich kontinuierlich):

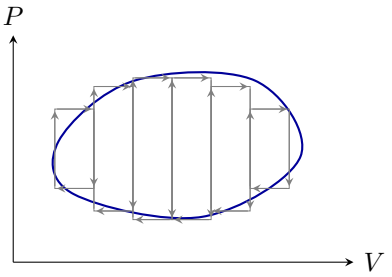


Abbildung 2.12: Zerlegung eines allgemeinen reversiblen Kreisprozesses in infinitesimale Carnot-Prozesse.

Zerlege in M Carnot-Prozesse:

$$0 = \sum_{i=1}^{2M} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \xrightarrow{M\to\infty} \oint_{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Daher:

Entropie S definiert (bis auf Referenzwert) via $\quad \mathrm{d}S := \left.\frac{\delta Q}{T}\right|_{\text{reversibel}}$.

S ist eine Zustandsgröße, da $\oint \mathrm{d}S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$.

Für irreversiblen Prozess:

- 2 Reservoire: $\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta_{\text{rev}} < 1 - \eta_{\text{irrev}} = 1 - \frac{Q_1^A - Q_2^A}{Q_1^A} = \frac{Q_2^A}{Q_1^A}$

$$\Leftrightarrow \frac{Q_1^A}{T_1} + \frac{-Q_2^A}{T_2} < 0.$$

- Allgemein: $\oint_{\text{irrev}} \frac{\delta Q}{T} < 0.$
- Betrachte:

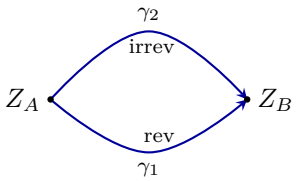


Abbildung 2.13: Reversibler Pfad γ_1 und irreversibler Pfad γ_2 zwischen denselben Zuständen Z_A und Z_B.

Da $(-\gamma_1) \cup \gamma_2$ irreversibel:

$$0 > \oint_{(-\gamma_1)\cup\gamma_2} \frac{\delta Q}{T} = -\int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\gamma_2} \frac{\delta Q}{T} \Leftrightarrow \underbrace{\int_{Z_A}^{Z_B,\text{rev}} \frac{\delta Q}{T}}_{= S(Z_B) - S(Z_A)} > \int_{Z_A}^{Z_B,\text{irrev}} \frac{\delta Q}{T}.$$

Daher:

$\mathrm{d}S \geq \frac{\delta Q}{T}$ $\quad$ ($>$ irreversibel, $=$ reversibel)

Für isolierte Systeme: $\delta Q = 0 \Rightarrow \mathrm{d}S \geq 0$, d. h. Entropie ist im Gleichgewicht maximal.

Kommentare:

- Manchmal als 2. Hauptsatz angegeben.
- Gibt Zeitrichtung vor.

Beispiele. i) *Isotherme, reversible Expansion eines idealen Gases.* Erinnerung: $U = U(T)$, also $\mathrm{d}U = 0 \overset{1.\,\mathrm{HS}}{=} \delta Q + \underbrace{\delta W}_{-P\mathrm{d}V}$

$$\Rightarrow \frac{\delta Q}{T} = \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V, \qquad P = Nk_\mathrm{B}T/V \text{ (ideales Gas)}$$
$$\Rightarrow \Delta S_\mathrm{Gas} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\int_{V_1}^{V_2} P\,\mathrm{d}V = k_\mathrm{B}N\,\ln(V_2/V_1).$$

Reservoir hat Wärme abgegeben; da $\delta Q = 0$ für Reservoir + System und reversibel:

$$\Rightarrow \Delta S_\mathrm{tot} = \Delta S_\mathrm{Gas} + \Delta S_\mathrm{Res} = 0.$$

ii) *Freie (irreversible) isotherme Expansion.*

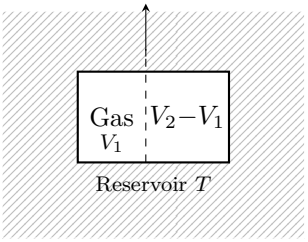


Abbildung 2.14: Freie isotherme Expansion eines Gases in ein Vakuum bei Kontakt mit einem Wärmereservoir.

$\Delta S_\mathrm{Gas} = k_\mathrm{B}N\ln(V_2/V_1)$, da Endzustand der gleiche und S Zustandsgröße. Außerdem bleibt die innere Energie des Gases gleich, sodass $\Delta Q + \Delta W = 0$. Da außerdem das Gas keine Arbeit verrichtet, muss also gelten $\Delta Q = -\Delta W = 0$. Das impliziert wiederum $\Delta S_\mathrm{Res} \geq 0$ und schließlich

$$\Delta S_\mathrm{tot} \geq k_\mathrm{B}N\ln(V_2/V_1) > 0.$$

2.5 Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Problem: zwei Zustände Z_A und Z_B *ohne* reversiblen Prozess $Z_A \leftrightarrow Z_B$ *[d.h. die Zustandsgleichung führt zu mehreren nicht-zusammenhängenden Blättern. Beispiele: (1) Diamant (metastabil) und Graphit; (2) viele chemische Reaktionen können nicht reversibel durchgeführt werden]*

$$\Rightarrow S(Z_A) - S(Z_B) = ?$$

3. Hauptsatz (ursprünglich von Nernst, 1905):
Die Entropie eines thermodynamischen Systems bei $T = 0$ ist gegeben durch eine von makroskopischen Parametern unabhängige Konstante,

$$\lim_{T\to 0} S(T, X_2, X_3, \ldots, X_n) = S_0.$$

$\Rightarrow$ definiert Referenzpunkt bei $T = 0$. *[Beachte: oft $S_0 = 0$, allerdings eigentlich $S_0 = k_\mathrm{B}\ln(\#\text{entartete Grundzustände})$.]*

Konsequenz: *Absoluter Nullpunkt nicht mit endlich vielen Schritten erreichbar.*
Grund: betrachte System (etwa Gas, dabei $X = P$):

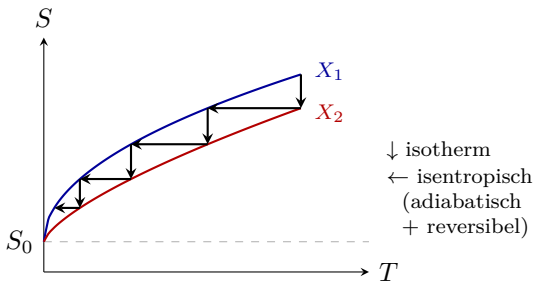


Abbildung 2.15: $S(T)$-Kurven für verschiedene Werte von X: durch abwechselnde isotherme und isentropische Schritte nähert man sich $T = 0$ nur asymptotisch an.

Wäre allerdings (S_0 verschieden für X_1, X_2):

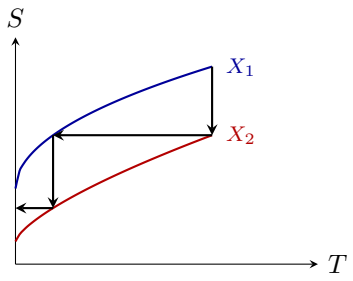


Abbildung 2.16: Hypothetische Situation mit verschiedenen S_0: $T = 0$ wäre in endlich vielen Schritten erreichbar – durch den 3. Hauptsatz ausgeschlossen.

$\to T = 0$ wäre in endlich vielen Schritten erreichbar. Der 3. Hauptsatz verbietet dies.

2.6 Thermodynamische Potentiale

1. HS: $\mathrm{d}U = \delta Q + \sum_i Q_i \,\mathrm{d}q_i + \sum_j \mu_j \,\mathrm{d}N_j$.

Z. B. Gas: $Q_i \to -P$, $q_i \to V$, nur $\mu_j \to \mu$, $N_j \to N$. *[oder magnet.: $\vec{q}_i = \vec{M}_j$, $\vec{Q}_i = \vec{H}_j$.]*

2. HS: $\mathrm{d}S \geq \dfrac{\delta Q}{T}$ ($\geq$ irreversibel, $=$ reversibel), sodass

$$\mathrm{d}S \;\geq\; \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U - \sum_i \frac{Q_i}{T}\,\mathrm{d}q_i - \sum_j \frac{\mu_j}{T}\,\mathrm{d}N_j \qquad (\mathrm{d}S)$$

Impliziert:

- Betrachten wir reversible Zustandsänderungen, d. h. quasi-statisch im Gleichgewicht:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\vec{q},\vec{N}} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial q_i}\right)_{U,N,q_{k\neq i}} = -\frac{Q_i}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{U,\vec{q},N_{k\neq j}} = -\frac{\mu_j}{T}. \qquad (1)$$

- Man sagt: $U, \vec{q}, \vec{N}$ sind die *"natürlichen Variablen"* von S, denn kenne ich $S = S(U, \vec{q}, \vec{N})$ $\Rightarrow T, Q_i, \mu_j$.

- Betrachte (irreversible) Relaxation zum Gleichgewicht: $(\mathrm{d}S) \Rightarrow S$ ist *maximal* bei gegebenen $U, \vec{q}, \vec{N}$ im Gleichgewicht.

Sieht noch einfacher aus, wenn man umschreibt:

$$(\mathrm{d}S) \iff \mathrm{d}U \;\leq\; T\,\mathrm{d}S + \sum_i Q_i\,\mathrm{d}q_i + \sum_j \mu_j\,\mathrm{d}N_j \qquad (\mathrm{d}U)$$

Entsprechend:

- U minimal im Gleichgewicht bei $\underbrace{S, q_i, N_j}_{\text{“nat. Variablen”}} = \text{const.}$
- $U = U(S, \vec{q}, \vec{N})$ sodass

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\vec{q},\vec{N}} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)_{S,\vec{N},q_{k\neq i}} = Q_i, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,\vec{q},N_{k\neq j}} = \mu_j.$$

- *Vollständiges Differential / Satz von Schwarz:*

$$\frac{\partial}{\partial q_i}\underbrace{\left(\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{\vec{q},\vec{N}}\right)}_{=T}\Bigg|_{S,\vec{N},q_{k\neq i}} = \frac{\partial}{\partial S}\underbrace{\left(\left.\frac{\partial U}{\partial q_i}\right|_{S,\vec{N}}\right)}_{=Q_i}\Bigg|_{\vec{q},\vec{N}}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial q_i}\right)_{S,\vec{N}} &= \left(\frac{\partial Q_i}{\partial S}\right)_{\vec{q},\vec{N}}, \qquad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \\
\left(\frac{\partial T}{\partial N_j}\right)_{S,\vec{q},N_{k\neq j}} &= \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial S}\right)_{\vec{q},\vec{N}}, \qquad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \qquad (\mathrm{MU}) \\
\left(\frac{\partial Q_i}{\partial N_j}\right)_{S,\vec{q},N_{k\neq j}} &= \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial q_i}\right)_{S,\vec{N}}, \qquad \text{bzw.} \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}
\end{aligned}$$

Relationend, die auf diese Art und Weise von den thermodynamischen Potentialen abgeleitet werden heißen “Maxwell-Relationen”.

Vorlesung 5 ↓

2.6.1 Legendre-Transformation

Ziel: andere natürliche Variablen, da z. B. $S = \text{const.}$ schwer realisierbar ist.

Betrachte: $f = f(x)$ mit $\mathrm{d}f = s\,\mathrm{d}x$, $s = \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}$. *[$f \leftrightarrow U$, $x \leftrightarrow S$, $s \leftrightarrow T$]*

Ziel: $g = g(s)$ mit $\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}s} = \pm x$. Gilt für

$$\underline{g(s) = \mp\,[f(x(s)) - s\,x(s)]},$$

denn $\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}s} = \mp\,[\underbrace{\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}}_{=s}\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}s} - x - s\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}s}] = \pm x$ ✓.

Bekannt aus klassischer Mechanik: Lagrange-Funktion $L = L(q, \dot{q}) \longrightarrow H(q,p) = p\,\dot{q}(q,p) - L(q, \dot{q}(q,p))$ mit $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$. Ersetze $\dot{q}$ (das $\hat{=}x$) durch konjugierte Größe p (das $\hat{=}s$).

Bei uns: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\vec{q},\vec{N}}$ ist bezüglich U zu S konjugierte Größe.

Wir definieren:

$$F(T, \vec{q}, \vec{N}) \;:=\; U - \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{\vec{q},\vec{N}}}_{=T} S \qquad \textit{freie Energie},$$

wobei wir hier entsprechend U und S als Funktionen von T, $\vec{q}$ und $\vec{N}$ auffassen.
Es gilt: $\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - \mathrm{d}(TS) \overset{(\mathrm{d}U)}{\leq} T\mathrm{d}S + \sum_i Q_i\,\mathrm{d}q_i + \sum_j \mu_j\,\mathrm{d}N_j - T\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T$

$$\mathrm{d}F \;\leq\; -S\,\mathrm{d}T + \sum_i Q_i\,\mathrm{d}q_i + \sum_j \mu_j\,\mathrm{d}N_j \tag{$\mathrm{d}F$}$$

Damit gilt:

- F minimal im Gleichgewicht bei $T, q_i, N_j = \text{const.}$
- $F = F(T, \vec{q}, \vec{N})$ mit

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\vec{q},\vec{N}} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\right)_{T,\vec{N},q_{k\neq i}} = Q_i, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T,\vec{q},N_{k\neq j}} = \mu_j \tag{2.2}$$

[wie erwartet nach der Konstruktion der Legendre-Transformation]

- *Maxwell-Relationen:*

$$\begin{aligned}
&-\left(\frac{\partial S}{\partial q_i}\right)_{T,\vec{N},q_{k\neq i}} = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial T}\right)_{\vec{q},\vec{N}}, \qquad \text{bzw. } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \\
&-\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{T,\vec{q},\vec{N}_{k\neq j}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{\vec{q},\vec{N}}, \qquad \text{bzw. } -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \\
&\left(\frac{\partial Q_i}{\partial N_j}\right)_{T,\vec{q},\vec{N}_{k\neq j}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial q_i}\right)_{T,\vec{N},q_{k\neq i}}, \qquad \text{bzw. } -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}
\end{aligned} \tag{MF}$$

2.6.2 Weitere thermodynamische Potentiale

i) Enthalpie: $H = H(S, \vec{Q}, \vec{N})$, durch $q_i \to \frac{\partial U}{\partial q_i} = Q_i$ in U:

$$\begin{aligned}
&H(S, \vec{Q}, \vec{N}) \;:=\; U - \sum_i Q_i\,q_i \\
&\Rightarrow\; \mathrm{d}H \leq T\,\mathrm{d}S - \sum_i q_i\,\mathrm{d}Q_i + \sum_j \mu_j\,\mathrm{d}N_j \\
&\Rightarrow\; \text{minimal im Gleichgewicht bei } S, Q_i, N_j = \text{const.}
\end{aligned} \tag{$\mathrm{d}H$}$$

[Übung: leite die dazugehörigen Maxwell-Relationen her.]

ii) Freie Enthalpie: $G = G(T, \vec{Q}, \vec{N})$ [auch "Gibbs'sche Enthalpie"], z. B. durch $S \to \frac{\partial H}{\partial S} = T$ in H:

$$\begin{aligned}
&G(T, \vec{Q}, \vec{N}) \;:=\; H - TS \;=\; U - \sum_i Q_i\,q_i - TS \\
&\Rightarrow\; \mathrm{d}G \leq -S\,\mathrm{d}T - \sum_i q_i\,\mathrm{d}Q_i + \sum_j \mu_j\,\mathrm{d}N_j \\
&\Rightarrow\; \text{minimal im Gleichgewicht bei } T, Q_i, N_j = \text{const.}
\end{aligned} \tag{$\mathrm{d}G$}$$

iii) Großkanonisches Potential: $\Omega = \Omega(T, \vec{q}, \vec{\mu})$, durch $N_j \to \frac{\partial F}{\partial N_j} = \mu_j$ in F:

In statistischer Mechanik oft verwendet.

$$\begin{aligned} \Omega(T, \vec{q}, \vec{\mu}) &:= F - \sum_j \mu_j N_j \\ &\Rightarrow \mathrm{d}\Omega \leq -S\,\mathrm{d}T + \sum_i Q_i\,\mathrm{d}q_i - \sum_j N_j\,\mathrm{d}\mu_j \\ &\Rightarrow \text{minimal im Gleichgewicht bei } T, q_i, \mu_j = \text{const.} \end{aligned} \tag{dΩ}$$

Da wir später verwenden werden:

$$\left(\tfrac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{\vec{q},\vec{\mu}} = -S, \quad \left(\tfrac{\partial\Omega}{\partial q_i}\right)_{T,q_{k\neq i},\vec{\mu}} = Q_i, \quad \left(\tfrac{\partial\Omega}{\partial \mu_j}\right)_{T,\vec{q},\mu_{k\neq j}} = -N.$$

2.6.3 Skalenanalyse

Betrachte (dU) $\Leftrightarrow \mathrm{d}U|_{\text{rev}} = T\,\mathrm{d}S + \sum_i Q_i\,\mathrm{d}q_i + \sum_j \mu_j\,\mathrm{d}N_j$. Bekannt: U extensiv, T intensiv $\Rightarrow$ S extensiv (denn $T\mathrm{d}S$ extensiv). Wir wählen (w. l. o. g.): $Q_i \mathrel{\hat{=}}$ Kräfte (wie Druck) intensiv, $q_i \mathrel{\hat{=}}$ Koordinaten (wie Volumen) extensiv, μ_j intensiv, N_j extensiv.

$\Rightarrow S, U, F, H, G, \Omega$ sind extensiv.

Z. B. gilt:

$$\lambda\, G(T, \vec{Q}, \vec{N}) = G(T, \vec{Q}, \lambda\vec{N}). \tag{$*$}$$

Damit

$$\begin{aligned} G(T, \vec{Q}, \vec{N}) &= \tfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\left(\lambda\, G(T, \vec{Q}, \vec{N})\right) \overset{(*)}{=} \tfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\, G(T, \vec{Q}, \lambda\vec{N}) \\ &= \sum_j \underbrace{\left(\tfrac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T,\vec{Q},\vec{N}_{k\neq j}}}_{\overset{(\mathrm{d}G)}{=}\,\mu_j} \underbrace{\tfrac{\mathrm{d}\lambda N_j}{\mathrm{d}\lambda}}_{=N_j}. \end{aligned}$$

$$G(T, \vec{Q}, \vec{N}) = \sum_j \mu_j N_j \qquad \text{“Gibbs–Duhem-Relation”} \tag{GD}$$

$\Rightarrow \mu_j =$ freie Enthalpie pro Teilchen j.

$\Rightarrow$ man kann dann damit auch U, F, H, Ω ausdrücken. Z. B.:

$$\Omega = F - \sum_j \mu_j N_j \underbrace{=}_{\substack{F+TS-TS \\ =G-\sum_i Q_i q_i}} G + \sum_i Q_i\, q_i - \sum_j \mu_j N_j \overset{(\mathrm{GD})}{=} \sum_i Q_i\, q_i.$$

[Z. B. für Gas: $G = \mu N$ und $\Omega = -PV$. Dieses Ergebnis hätte man auch direkt bekommen durch Anwenden der Skalen-Analyse auf $\Omega(T, \vec{Q}, \vec{\mu})$. Übung: überzeugen Sie sich davon.]

Oft (GD) auch via (dG): $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T - \sum_i q_i\,\mathrm{d}Q_i + \sum_j \mu_j\,\mathrm{d}N_j \overset{(\mathrm{GD})}{=} \mathrm{d}\left(\sum_j \mu_j N_j\right)$

$$\Leftrightarrow \underline{\sum_j N_j\,\mathrm{d}\mu_j = -S\,\mathrm{d}T - \sum_i q_i\,\mathrm{d}Q_i.}$$

$\to$ Parameter (μ_j, T, Q_i) können nicht unabhängig voneinander variiert werden.

2.6.4 Stabilität

Betrachte

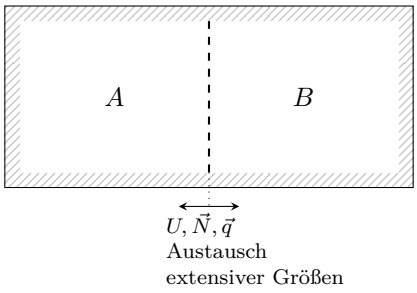


Abbildung 2.17: Isoliertes System, das intern in zwei Teilsysteme A und B zerlegt ist, die extensive Größen austauschen können.

Unabhängig davon ob reversibel oder irreversibel, gilt:

$$U = U_A + U_B = \text{const.} \;\Rightarrow\; \mathrm{d}U_A = -\mathrm{d}U_B, \quad \vec{N}, \vec{q} \text{ analog.} \tag{$*$}$$

Im Gleichgewicht: S maximal, also $\mathrm{d}S = 0$ (bei $\mathrm{d}U, \mathrm{d}\vec{N}, \mathrm{d}\vec{q} = 0$)

$$\Rightarrow \mathrm{d}S = \mathrm{d}S_A + \mathrm{d}S_B \overset{(\mathrm{d}S),(*)}{=} \Big(\tfrac{1}{T_A} - \tfrac{1}{T_B}\Big)\mathrm{d}U_A - \sum_i \Big(\tfrac{Q_i^A}{T_A} - \tfrac{Q_i^B}{T_B}\Big)\mathrm{d}q_i^A - \sum_j \Big(\tfrac{\mu_j^A}{T_A} - \tfrac{\mu_j^B}{T_B}\Big)\mathrm{d}N_j^A \overset{!}{=} 0.$$

$$T_A = T_B, \qquad Q_i^A = Q_i^B, \qquad \mu_j^A = \mu_j^B$$

[konsistent mit 0. HS.T]

Weiterhin: Maximum, d. h.: unter $U_{A/B} \to U_{A/B} \pm \Delta U$ für $\Delta U \to 0$ muss gelten

$$\begin{aligned}\Delta S &\sim \tfrac{1}{2} \sum_{t=A,B} \Big(\tfrac{\partial^2 S}{\partial U_t^2}\Big)_{\vec{q},\vec{N}} (\Delta U_t)^2 \\ &\overset{(1)}{=} -\tfrac{1}{2T^2} \sum_{t=A,B} \underbrace{\Big(\tfrac{\partial T_t}{\partial U_t}\Big)_{\vec{q},\vec{N}}}_{=[(\partial U_t/\partial T_t)_{\vec{q},\vec{N}}]^{-1}} (\Delta U_t)^2 \overset{!}{\leq} 0.\end{aligned}$$

$$\Big(\tfrac{\partial U}{\partial T}\Big)_{\vec{q},\vec{N}} \geq 0 \qquad \text{innere Energie steigt monoton mit } T \text{ bei fixen } \vec{q}, \vec{N}.$$

$(\mathrm{d}U) \Leftrightarrow \mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + \sum_i Q_i\,\mathrm{d}q_i + \sum_j \mu_j\,\mathrm{d}N_j$

$$\Rightarrow \Big(\tfrac{\partial U}{\partial T}\Big)_{\vec{q},\vec{N}} = T\Big(\tfrac{\partial S}{\partial T}\Big)_{\vec{q},\vec{N}} = -T\Big(\tfrac{\partial^2 F}{\partial T^2}\Big)_{\vec{q},\vec{N}} \geq 0 \tag{$**$}$$

(mit $S = -(\partial F/\partial T)_{\vec{q},\vec{N}}$).

$$\Big(\tfrac{\partial^2 F}{\partial T^2}\Big)_{\vec{q},\vec{N}} \leq 0 \qquad \text{konkav in } T.$$

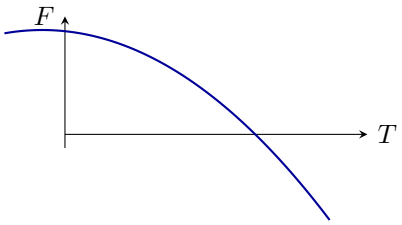


Abbildung 2.18: Freie Energie $F(T)$ ist konkav.

VORLESUNG 6 ↓

Es gibt weitere Stabilitätsbedingungen: z. B. $\vec{q}_{A/B} \to \vec{q}_{A/B} \pm \Delta\vec{q}$

$$\Rightarrow \Delta F \sim \tfrac{1}{2} \sum_{\substack{t=A,B \\ j}} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial q_j^2}\right)_{T,\vec{N},\vec{q}_{k\neq j}} (\Delta q_j)^2 \overset{!}{\geq} 0 \quad \text{(Minimierung)}.$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial q_j^2}\right)_{T,\vec{N},q_{k\neq j}} \geq 0 \qquad \text{konvex in } \vec{q}.$$

2.7 Response-Funktionen

Betrachte Fall $N_j \to N$, $Q_i \to -P$, $q_i \to V$.

2.7.1 Thermische Response

Wärmekapazität: $\quad C_X := \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_{X,N}, \qquad X = P, V.$

Umschreiben: $(\mathrm{d}U) \Leftrightarrow \mathrm{d}U = \underbrace{T\,\mathrm{d}S}_{=\delta Q} - P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N$

$$\Rightarrow \underline{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \overset{(**)}{=} -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \overset{(**)}{\geq} 0} \ \textit{[Stabilität]}.$$

Allerdings: $C_P \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,N}$, sondern nach $(\mathrm{d}H) \Leftrightarrow \mathrm{d}H = \underbrace{T\mathrm{d}S}_{=\delta Q} + V\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}N$:

$$\Rightarrow \underline{C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N}}.$$

Auch $C_P \neq C_V$; es gibt einen Zusammenhang. Dazu betrachte $U = U(T,V)$ bei gegebenem N (also $P = P(T,V)$):

$$\begin{aligned}
(\mathrm{d}U) \;\Leftrightarrow\; \delta Q &= \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + P\,\mathrm{d}V \\
\Rightarrow\; C_P = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_P &= \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{=C_V} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
\Rightarrow\; C_P - C_V &= \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]}_{(*)}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (*)
\end{aligned}$$

$(*)$ kann noch vereinfacht werden: $(\mathrm{d}S) \Leftrightarrow \mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V$ und $U = U(T,V)$:

$$\mathrm{d}S = \tfrac{1}{T}\left(\tfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \tfrac{1}{T}\left[\left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\mathrm{d}V.$$

Maxwell-Relation: $\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + P\right)\right] = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + P\right) + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{\partial P}{\partial T}\right)$

$$\Rightarrow \underline{\left(\tfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \;=\; T\left(\tfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V}.$$

Bemerkung: zeigt, dass $P \propto T$ bei konstantem $N, V \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$; wie auch beim idealen Gas gilt.

In $(*)$ eingesetzt:

$$C_P - C_V \;=\; T\left(\tfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\tfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (C_P C_V)$$

$\rightarrow$ direkt durch Zustandsgleichung gegeben.

Beispiel (Ideales Gas)**.** $PV = Nk_\mathrm{B}T \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk_\mathrm{B}}{V}$ und $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{Nk_\mathrm{B}}{P} = \frac{V}{T}$

$$\Rightarrow \underline{C_P - C_V = Nk_\mathrm{B}.}$$

Von $(\mathrm{d}H)$, $(\mathrm{d}U)$ wie oben schon wir, bzw. einfach von $T\mathrm{d}S = \delta Q$.

$C_X = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X \;\Rightarrow\; S(T,X) = \int_0^T \mathrm{d}T'\,\frac{C_X(T')}{T'}$, $X = P, V$, nach dem 3. HS.T. Damit dieser Ausdruck integrabel ist, muss gelten $C_X(T) \leq \text{const} \cdot T^\varepsilon$, $\varepsilon > 0$, für $T \to 0$. *[z. B. gilt für Phononen $\propto T^3$, und für e^- in Metall (genau genommen Fermi-Gas oder -Flüssigkeit) $\propto T$.]*

Außerdem: verwende Maxwell-Relation von F: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ und von $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \mu\,\mathrm{d}N \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$.

$$\Rightarrow \tfrac{C_P - C_V}{T} = -\left(\tfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\tfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T \;\Rightarrow\; \lim_{T\to 0} \tfrac{C_P - C_V}{T} = 0$$

(da sowohl $(\partial S/\partial V)_T \to 0$ als auch $(\partial S/\partial P)_T \to 0$ für $T \to 0$ nach 3. HS). Beachte: dies gilt nicht für das ideale Gas, welches also bereits im Rahmen der Thermodynamik als nicht kompatibel mit tiefen T ist.

2.7.2 Mechanische Response-Funktionen

$$\underline{\text{Thermischer Ausdehnungskoeffizient:}} \qquad \alpha \;:=\; \tfrac{1}{V}\left(\tfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Soeben gezeigt: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \;\Rightarrow\; \lim_{T\to 0}\alpha = 0.$

$$\underline{\text{Kompressibilität:}} \qquad \kappa_X \;:=\; -\tfrac{1}{V}\left(\tfrac{\partial V}{\partial P}\right)_X, \qquad X = \begin{cases} T & \text{isotherm} \\ S & \text{isentropisch} \end{cases}$$

Beispiel (Ideales Gas)**.** $PV = Nk_\mathrm{B}T \;\Rightarrow\; \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(-\frac{Nk_\mathrm{B}T}{P^2}\right) = \frac{1}{P}.$

Es gibt Zusammenhänge zwischen $\alpha, \kappa_X, C_V, C_P$.

Kapitel 3

Klassische Stochastische Prozesse

Ziel: Grundlagen für die stochastische Beschreibung von Vielteilchensystemen, Relaxation ins Gleichgewicht, Motivation für eine mikroskopische Definition der Entropie.

3.1 Elementare Begriffe der Wahrscheinlichkeitstheorie

3.1.1 Eindimensionale Zufallsvariable

Sei X eine *Zufallsvariable* (auch *stochastische Variable*), die entweder

- *diskret*, $X \in \{x_1, x_2, \ldots\}$, z. B. Augen des Würfels oder quantenmech. Zustand,
- oder *kontinuierlich*, $X \in \mathbb{R}$, z. B. Position eines Teilchens,

ist, mit *Wahrscheinlichkeitsverteilung* ρ_X.

Es gilt:

- $\rho(x_i) \geq 0$ bzw. $\rho(x) \geq 0$ (nicht-negativ),
- $\sum_i \rho_X(x_i) = 1$ bzw. $\int \mathrm{d}x\, \rho(x) = 1$ (normiert).

Wir definieren den *Erwartungswert*

$$\langle O(X) \rangle := \sum_i O(x_i)\, \rho_X(x_i) \qquad \text{bzw.} \qquad \int \mathrm{d}x\, O(x)\, \rho(x). \tag{3.1}$$

Wichtige Begriffe:

- Mittelwert: $\langle X \rangle$
- Varianz: $\mathrm{Var}(X) := \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle$
- Standardabweichung: $\sigma(X) := \sqrt{\mathrm{Var}(X)}$
- n-tes Moment: $\langle X^n \rangle$
- *charakteristische Funktion:* $\phi_X(k) := \left\langle \mathrm{e}^{\mathrm{i}kX} \right\rangle$

$$\text{Zusammenhang:} \quad \phi_X(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\mathrm{i}k)^n}{n!} \langle X^n \rangle, \qquad \langle X^n \rangle = \frac{1}{\mathrm{i}^n} \partial_k^n \phi_X \Big|_{k=0}.$$

- *Kumulanten-erzeugende Funktion:* $S_X(k) := \ln \phi_X(k)$

- entsprechend: n-te *Kumulante*

$$C_n(X) := \frac{1}{\mathrm{i}^n}\,\partial_k^n S_X\Big|_{k=0}.$$

Man sieht:

$$C_0(X) = \ln \underbrace{\phi_X(k{=}0)}_{=1} = 0,$$
$$C_1(X) = \frac{1}{\mathrm{i}}\,\frac{1}{\phi_X(0)}\,\phi_X'(0) = \langle X\rangle\,.$$

Allerdings: $C_2(X) = \sigma^2(X)$, $C_3(X) = \langle X^3\rangle - 3\,\langle X\rangle\,\langle X^2\rangle + 2\,\langle X\rangle^3$, ...
Warum S statt ϕ?

VORLESUNG 7 ↓

- $S \leftrightarrow$ Wirkung in Feldtheorie
- Entwicklung in C_n konvergiert oft schneller

Beispiel (Gauß-Verteilung)**.**

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\,\exp\left[-\frac{1}{2}\,\frac{(x-\langle x\rangle)^2}{\sigma^2}\right].$$

Es gilt

$$\phi_X(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\,\rho(x)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}k^2\sigma^2 + \mathrm{i}k\langle X\rangle},$$

und damit

$$C_{n>2} = 0, \qquad C_1 = \langle X\rangle\,, \qquad C_2 = \sigma^2.$$

3.1.2 Wichtige Verteilungen

Betrachte das *Bernoulli-Experiment*, d. h. zwei mögliche Ergebnisse A, B mit $\rho_A = p$, $\rho_B = q = 1-p$:

- Münze, $A =$ Kopf, $B =$ Zahl, $p = q = \frac{1}{2}$
- Spin in Magnetfeld, $A = \uparrow$, $B = \downarrow$
- Teilchen in Teilvolumen $V_p < V \;\Rightarrow\; p = V_p/V$, $q = (V - V_p)/V$

Führe N-mal dieses Experiment unabhängig durch, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass $n \le N$-mal A eintritt,

$$\rho_B(n) \;=\; \underbrace{\frac{N!}{n!\,(N-n)!}}_{=\binom{N}{n}\,=\,\#\text{Möglichkeiten } n \text{ mal } A \text{ “zu ziehen”}} \qquad p^n\,q^{N-n} \qquad \text{“BinomialVerteilung”}$$

✹ ***Mathematica:*** *siehe Wahrscheinlichkeitstheorie-1.nb*

Es gilt:

- $\displaystyle\sum_{n=0}^{N} \rho_B(n) = \sum_{n=0}^{N} \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1$ ✓

- $\langle n\rangle = \sum_{n=0}^{N} n\,\rho_B(n) = \sum_{n=0}^{N} p\,\frac{\partial}{\partial p}\,\rho_B(n) = p\,\frac{\partial}{\partial p}\sum_{n=0}^{N}\rho_B(n) = p\,\frac{\partial}{\partial p}(p+q)^N = \underline{Np}.$
- $\sigma(n) = \sqrt{Npq}$

$$\Longrightarrow \quad \frac{\sigma(n)}{\langle n\rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0 \quad (N\to\infty) \qquad \text{relative Breite wird kleiner.}$$

Zwei Grenzfälle etwas genauer. **(i)** $N\to\infty$ bei $x = Np = \langle n\rangle$ fix (also $p\to 0$ wie x/N). *[z. B. radioaktiver Zerfall]*

Es gilt

$$\begin{aligned}\rho_B(n) &= \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{x}{N}\right)^n\left(1-\frac{x}{N}\right)^{N-n}\\ &= \frac{x^n}{n!}\,\underbrace{\frac{N!}{N^n\,(N-n)!}}_{\xrightarrow{N\to\infty}1}\,\underbrace{\left(1-\tfrac{x}{N}\right)^N}_{\to\,\mathrm{e}^{-x}}\,\underbrace{\left(1-\tfrac{x}{N}\right)^{-n}}_{\to\,1}\end{aligned}$$

und daher

$$\rho_B(n) \;\sim\; \rho_P(n) \;=\; \frac{x^n\,\mathrm{e}^{-x}}{n!} \qquad \text{Poisson-Verteilung}$$

Sie hängt nur von einem Parameter x ab, mit

- $\sum_{n=0}^{\infty}\rho_P(n) = \mathrm{e}^{x}\,\mathrm{e}^{-x} = 1$ ✓
- $\langle n\rangle = x$
- $\sigma_n = \sqrt{x}$ *[macht Sinn, denn $\sqrt{Npq} = \sqrt{x}\sqrt{1-x/N}\to\sqrt{x}$]*

(ii) $N\to\infty$, feste p, q:

$$\rho_B(n) \;\sim\; \rho_G(n) \;=\; \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_n}\,\exp\!\left(-\frac{(n-\langle n\rangle)^2}{2\sigma_n^2}\right) \qquad \text{Gauß-Verteilung}$$

bekannt als “De Moivre–Laplace-Theorem”.

✹ ***Mathematica:*** *siehe Wahrscheinlichkeitstheorie-2.nb*

Beweis: z. B. mit Stirling-Formel; hier: siehe unten.

3.1.3 Mehrdimensionale Zufallsvariablen

Seien $X_1, X_2, \ldots, X_n$ Zufallsvariablen, diskret oder kontinuierlich, mit gemeinsamer Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho_{X_1X_2\ldots X_n}$.

Es gilt:

- $\rho_{X_1X_2\ldots X_n}(x_1, x_2, \ldots, x_n) \geq 0,$
- $\sum_{x_1,x_2,\ldots,x_n} \rho_{X_1X_2\ldots X_n}(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 1$ bzw.
  $\int \mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\ldots\mathrm{d}x_n\,\rho_{X_1X_2\ldots X_n}(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 1.$

Wir definieren den *Erwartungswert*

$$\langle O(X_1, X_2, \ldots, X_n)\rangle \;:=\; \int \mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2 \ldots \mathrm{d}x_n\, O(x_1,\ldots,x_n)\,\rho_{X_1X_2\ldots X_n}(x_1,\ldots,x_n), \tag{3.2}$$

bzw. entsprechend für den diskreten Fall.

Reduzierte Verteilungsfunktion ($m < n$):

$$\rho_{X_1X_2\ldots X_m}(x_1,\ldots,x_m) = \int \mathrm{d}x_{m+1}\ldots\mathrm{d}x_n\,\rho_{X_1X_2\ldots X_n}(x_1,x_2,\ldots,x_n). \tag{3.3}$$

Wichtige Begriffe:

- *Kovarianz:* $\mathrm{Cov}(X_i,X_j) := \langle (X_i - \langle X_i\rangle)(X_j - \langle X_j\rangle)\rangle$ *[= $\mathrm{Var}(X_i)$ für $i=j$]*
- X_i und X_j *unabhängig* $\iff \rho_{X_iX_j}(x_i,x_j) = \rho_{X_i}(x_i)\cdot\rho_{X_j}(x_j)$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow\quad \mathrm{Cov}(X_i,X_j) &= \int \mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}x_2\ldots\mathrm{d}x_n\,(x_i-\langle x_i\rangle)(x_j-\langle x_j\rangle)\,\rho_{X_1X_2\ldots X_n}(x_1,\ldots,x_n)\\
&= \int \mathrm{d}x_i\,\mathrm{d}x_j\,\rho_{X_iX_j}(x_i,x_j)\,(x_i-\langle x_i\rangle)(x_j-\langle x_j\rangle)\\
&\overset{\text{unabh.}}{=} \Big(\int \mathrm{d}x_i\,\rho_{X_i}(x_i)\,(x_i-\langle x_i\rangle)\Big)\,(i\to j)\\
&= \underbrace{\langle X_i-\langle X_i\rangle\rangle}_{=0}\,\underbrace{\langle X_j-\langle X_j\rangle\rangle}_{=0} = 0
\end{aligned}$$

- *Funktionen von Zufallsvariablen:* $Z = f(X_1,\ldots,X_n)$

$$\text{damit gilt:}\quad \rho_Z(z) = \big\langle \delta(z - f(X_1,\ldots,X_n))\big\rangle$$

Beispiel ($n=2$, $Z = X+Y$ und X,Y unabhängig)**.**

$$\begin{aligned}
\rho_Z(z) &= \int \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\rho_X(x)\,\rho_Y(y)\,\delta(z-(x+y))\\
&= \int \mathrm{d}x\,\rho_X(x)\,\rho_Y(z-x) \quad \textit{[macht intuitiv Sinn]}
\end{aligned}$$

Konkret: $\rho_X(x) = \rho_Y(y)$ ist die Rechteck-Verteilung auf $[0,1]$ (siehe Abbildung 3.1), also

$$\rho_Z(z) = \int_0^1 \mathrm{d}x\,\rho_Y(z-x) = \begin{cases} z & 0\le z\le 1,\\ 2-z & 1\le z\le 2,\\ 0 & \text{sonst,}\end{cases}$$

d. h. eine Dreiecks-Verteilung auf $[0,2]$.

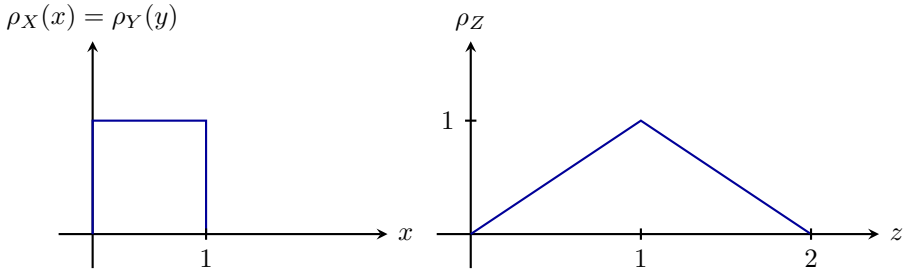


Abbildung 3.1: Faltung zweier Rechteck-Verteilungen ergibt eine Dreiecks-Verteilung.

- *bedingte Wahrscheinlichkeit:*

$$\rho_{X_1\dots X_m}(x_1,\dots,x_m \mid \underbrace{X_{m+1}=x_{m+1},\dots,X_n=x_n}_{\text{gegeben, dass dies “gezogen wurde”}}) = \frac{\rho_{X_1\dots X_n}(x_1,\dots,x_n)}{\rho_{X_{m+1}\dots X_n}(x_{m+1},\dots,x_n)}.$$

  Daraus folgt der *Satz von Bayes*, hier für $n=2$:

$$\rho_X(x \mid Y=y) = \frac{\rho_Y(y \mid X=x)\,\rho_X(x)}{\rho_Y(y)}$$

  Was man einfach erhält aus zweifachem Anwenden der obigen Beziehung:

$$\rho_X(x \mid Y=y) = \frac{\rho_{XY}(x,y)}{\rho_Y(y)} = \frac{\rho_Y(y \mid X=x)\,\rho_X(x)}{\rho_Y(y)}$$

  Spezialfall: X, Y unabhängig, dann $\rho_{XY}(x,y) = \rho_X(x)\rho_Y(y)$, und

$$\rho_X(x \mid Y=y) = \frac{1}{\rho_Y(y)}\,\rho_{XY}(x,y) = \rho_X(x) \qquad \text{wie zu erwarten.}$$

Beispiel (Multidimensionale Gauß-Verteilung)**.** Schreibe $\vec{X} = (X_1, X_2, \dots, X_n)$.

$$\rho_{\vec{X}}(\vec{x}) = \frac{\sqrt{\det(A)}}{(2\pi)^{n/2}}\,\exp\!\left(-\frac{1}{2}\,(\vec{x}-\vec{x}_0)^T A\,(\vec{x}-\vec{x}_0)\right), \quad A \in \mathbb{R}^{n\times n},\ \text{symmetrisch, positiv definit.}$$

Es gilt:

- $\langle X_j\rangle = \int \mathrm{d}^n x\,\rho_{\vec{X}}(\vec{x})\,(x_j - (\vec{x}_0)_j + (\vec{x}_0)_j) = (\vec{x}_0)_j + \underbrace{\int \mathrm{d}^n\xi\,\rho_{\vec{X}}(\vec{\xi}+\vec{x}_0)\,(\vec{\xi})_j}_{=0\ \text{(gerade in } \vec{\xi})}, \quad \vec{\xi} = \vec{x} - \vec{x}_0$

$$\Longrightarrow \quad \left\langle \vec{X} \right\rangle = \vec{x}_0.$$

- $\mathrm{Cov}(X_i, X_j) = (A^{-1})_{ij}$ *[Übungsaufgabe]*