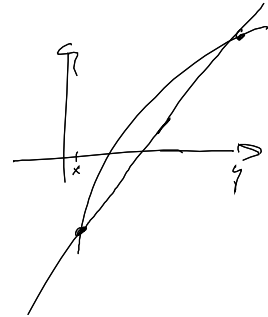


Wdh - Mischung $\Delta S \geq 0$
 id. Ges $\Delta S = n_1 C_V \ln \frac{T}{T_1} + n_2 C_V \ln \left(\frac{T}{T_2} \right)$
 \ln ist konkav $\underbrace{\geq 0}_{\bullet} \quad \underbrace{\leq 0}_{\bullet}$
 ≥ 0

$$\ln((1-x)x + x \cdot y) \geq (1-x) \cdot \ln(x) + x \ln(y)$$



o Mischung

$$\Delta S = n_1 R \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

-> "Gibbs'sches Paradoxon"

o 1. HS bei variabler Teilchenzahl chem. Potential

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN$$

$U(S, V, N)$ Energie-Darstellung
 $p = - \frac{\partial U}{\partial V}$

$$\rightarrow dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Entropie-Darstellung
 $\Rightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}$

Entropie ist eine konvexe Fkt von U, V, N

Maximalprinzip für Entropie

Minimalprinzip für freie Energie F

o Legendre-Transform extensive ZG werden durch intensive ersetzt

$-S$	U	V
μ		F
$-p$	G	T

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

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

2. Statistische Thermodynamik

brä: phänomenologisch

Gleichgewicht: Temperatur

1. HS Energieerhaltung bei Umwandlung von Energie

2. HS nicht alle Umwandlungen sind vollständig möglich

$$\eta \leq \eta_{ca} = 1 - \frac{T_c}{T_h} < 1$$

jetzt: statistisch mikroskopisch

o geht über wie G.M.

o Ludwig Boltzmann, Gibbs, Maxwell

2.1. Besetzbare Mikrozustände

2.1.1. Phasenraum

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$1 \leq i \leq f = \text{Zahl der Freiheitsgrade}$
 z.B. $f = 3N$
 Teilung $N = \mathcal{O}(10^{23})$

Lösung ist durch AWP eindeutig bestimmt

- unpraktisch
- \Rightarrow statische Beschreibung nötig

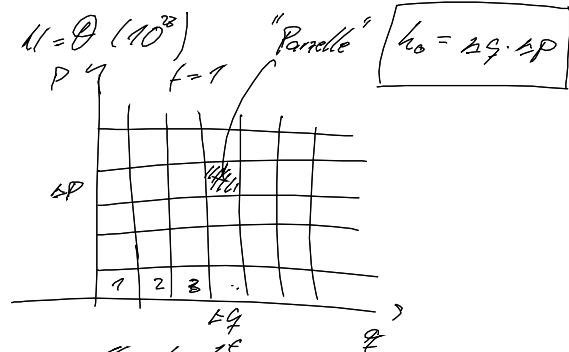
\rightarrow 6 N Gleichungen
 1. Ordnung

Def. Phasenraum

$$\Gamma = \{x = (x_1, \dots, x_f) : x_i = (q_i, p_i)\}$$

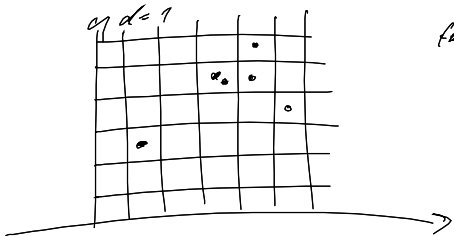
- N Teilchen $f = 3N \rightarrow \Gamma \subseteq \mathbb{R}^{6N}$
- Diskretisierung aus Gl. 2: $\Delta q = \Delta p \geq \frac{h}{2}$
 klassisch: beliebig

1 Punkt im Phasenraum heißt "Mikrozustand"



- für $f > 1$: halbr. Raub, Volumen einer Phasenraumzelle ist h_0^f
- \Rightarrow Phasenraum-Mikrozustände werden abzählbar
- Einteilchen-Zustandsraum

$$\Lambda = \{x = (x_1, \dots, x_f) : x_i = (q_i, p_i)\} \stackrel{1}{=} \Gamma_{(N=1)} \quad \text{für 3d} \rightarrow 6\text{-dimensional}$$



für N Teilchen wird der Zustand durch
 N Punkte im Einteilchen-Zustandsraum beschrieben
 oder durch 1 Punkt im Γ -Raum

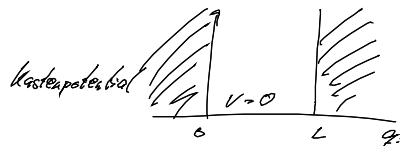
aber: Gesamtenergie U vorgegeben \rightarrow nur endlich viele Phasenraumzellen sind erreichbar

Beispiel: id. Gas im Volumen V ; N Teilchen

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

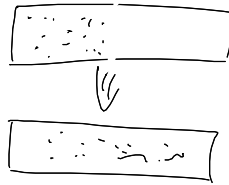
$$q_i \in V = L^3 \quad 0 \leq q_i \leq L$$

(oder $q_i^2 \leq R^2$)



o Grundpostulat
 Abgeschlossene Systeme in Gleichgewicht halten sich mit gleicher WS in jedem der ihnen zugänglichen Mikrozustände auf.

- o falls nicht abgeschlossen \rightarrow Änderung von U möglich
 - falls nicht in GG
 - falls Mikrozustände abzählbar $\Omega(U)$ sei # der Ω bei Berücksichtigung U
- $\rightarrow P_i = \frac{1}{\Omega(U)}$



\Rightarrow Def.: Anzahl erreichbarer Zustände bei geg. Energie auch "mikrokanonische Zustandssumme"

$$\Omega(U) = \frac{1}{h_0^f} \int_{\Gamma} \delta(U(\{q_i, p_i\}) - U) \prod_{i=1}^f dq_i dp_i$$

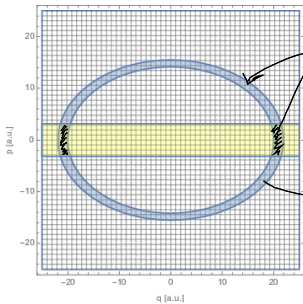
charakt. Funktion: $\delta = 1$ für $U(\{q_i, p_i\}) = U$
 0 sonst

$$= \int_{\Gamma} \delta(U(x) - U) \cdot d\Gamma(x) \quad d\Gamma = \frac{\prod_{i=1}^f dq_i dp_i}{h_0^f}$$

o bei weiteren RB sei Observable q auf u_k eingeschränkt (zweifach)

\rightarrow # der Zustände welche $q = u_k$ und $U = U$ erfüllen: $\Omega(u_k, u_k) \leq \Omega(U)$

\Rightarrow WS für $q = u_k$ $P(q = u_k) = \frac{\Omega(u_k, u_k)}{\Omega(U)}$



$U = U = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$
 $u \leq U \leq u + \delta U$

Mittelwerte: $\langle q \rangle = \sum_k u_k \cdot \frac{\Omega(u_k, u_k)}{\Omega(U)}$

$$\rightarrow \int_{\Gamma} q(x) \frac{\delta(U(x) - U)}{\Omega(U)} d\Gamma(x) = \int_{\Gamma} q(x) \rho(x) d\Gamma(x)$$

$\rho(x) \hat{=} WS$ -Dichte im Phasenraum

$WS \hat{=} \rho(x) \cdot d\Gamma(x)$

$$\int \rho(x) d\Gamma(x) = 1$$

2.1.2. Das ideale Gas: Abschätzung der erreichbaren Zustände

$$U = \sum_{i=1}^f \frac{p_i^2}{2m}$$

keine formale Abhängigkeit in $U(\{q_i, p_i\}) = U(p_i)$

$$\int dq_1^x dq_1^y dq_1^z = V \quad \rightarrow \Omega(U) \propto V^N$$

$\Phi(u)$ ist die Anzahl aller Zustände mit $H \leq u$
 $\rightarrow d\Phi(u) = \Phi(u + \delta u) - \Phi(u) \approx \frac{d\Phi}{du} \cdot \delta u$ für $\delta u \ll u$

$\rightarrow P_{max} = \sqrt[3N]{2u \cdot u}$
 $\rightarrow \Phi(u) \approx V^N \left(\sqrt[3N]{2u \cdot u} \right)^{3N}$
 $\rightarrow d\Phi(u) = \frac{d\Phi}{du} \cdot \delta u \approx V^N \cdot \frac{3N}{2} (2u)^{\frac{3N}{2}-1} \cdot 2u \cdot \delta u$
 $\boxed{d\Phi(u) \approx N \cdot V^N \cdot u^{\frac{3N}{2}-1} \cdot \delta u}$

• Bsp. Wassertankversuch
 $dH(u) = 2^N \cdot d\Omega_1(u)$ $N = 10^{23}$

2. 1. 3. Arbeit & Wärme

$H(\{P_i, \{q_i\}) \rightarrow H(a, \{P_i, \{q_i\})$
 \uparrow
 "äußere Parameter"

Beispiel 1 Teilchen in Schwerkraft mit magnet. Kontakt 3D
 $H = \frac{p^2}{2m} + k \cdot q \cdot z - \mu \cdot B$ q & B sind externe Parameter
 $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$
 Masse Schwerkraft ext. HF

Beispiel 2 wechselwirkende Systeme A & B $U_A + U_B = U$
 sind aber zur Lösung abgekoppelt

a.) $\boxed{A \mid B}$ keine Änderung d. äußeren Parameter
 "Wärme"
 ansetzt, aber wandelt

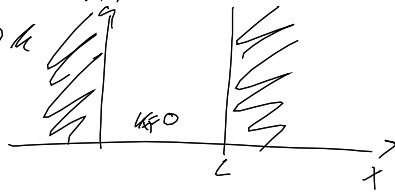
b.) $\boxed{A \rightarrow B \dots}$ Änderung d. äußeren Parameter "Arbeit"
 ab $t > 0$ frei beweglich, aber klassisch isolierend

\rightarrow allgemein $\Delta U = \Delta_a U + \Delta \textcircled{2} = -\Delta W + \Delta \textcircled{2} \rightarrow 1. \text{HS}$

differential therm. Prozesse
 $dW = -dU = -\frac{\partial U}{\partial a} \cdot da = X(x) da$

generalisierte Kraft

Bsp: $dW = p \cdot dV$
 ↑ ↑
 gen. Kraft inf. Parameter
 (V) ↑
 id. Gas $Q \cdot k$



$$H \psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \Delta + V(x) \right] \psi(x)$$

$$\psi_n(x) = \sin\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L}\right)$$

$$\rightarrow E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 \cdot n^2}{2m \cdot L^2} \quad n \in \{1, 2, \dots\}$$

in 3d $L = V^{1/3}$

$$\Rightarrow \frac{\partial E_n}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{E_n}{V}$$

$$X = p = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = + \frac{2}{3} \frac{1}{V} \langle H \rangle = \frac{2}{3} \cdot \frac{U}{V}$$

$$p \cdot V = \frac{2}{3} U = k \cdot k_B T \quad \rightarrow U = \frac{3}{2} k \cdot k_B T$$