

WdH

- Phasenraum = Vereinigung aller Mikrozustände

$$x = (x_1, \dots, x_f) \quad x_i = (q_i, p_i)$$

Parallele # Freiheitsgrade z.B. $f = 3N$ bei N Teilchen

$h_0 = h \cdot q \cdot \Delta p \xrightarrow{Q, N} h$ Planck-Konstante

für N -Teilchen
Volumenelement $h_0^f = h_0^{3N}$

- Grundpostulat \rightarrow Alle Zustände werden für abgeschl. Systeme in GG gleich wahrnehmbar.

U & N sind fest vorgegeben

- zugänglichen Zustände

$$\Omega(U) = \frac{1}{h_0^f} \int \underbrace{\bar{\delta}(H(\{q, p\}) - U)}_{\substack{\text{Volumen einer Parallele} \\ \hat{=} \text{zugängliches Volumen}}} \underbrace{\prod_{i=1}^f}_{\substack{\text{charakt. Fkt.}}}$$

- weitere Einschränkungen

$$\Omega(U, U_k) = \int \bar{\delta}(U - U) \bar{\delta}(y(x) - U_k) d\Gamma \leq \Omega(U)$$

$$\Rightarrow P(y = U_k) = \frac{\Omega(U, U_k)}{\Omega(U)}$$

- ideales Gas $\Omega(U) \propto N \cdot V^N \cdot U^{\frac{3N}{2}-1} \delta U$

- Arbeit: $W \rightarrow W(a)$ z.B. $dW = X(x) \cdot da = - \frac{\partial H}{\partial a} da$

$$\rightarrow dW = p \cdot dV$$

$$\rightarrow p = \frac{2}{3} \cdot \frac{U}{V}$$

$$p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot U \stackrel{1}{=} N k_B T \rightarrow U = \frac{3}{2} N k_B T$$

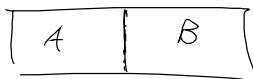
z. n. t. Änderung von Energiebedingungen

falls: $\Omega_{fin} > \Omega_{ini}$: irreversibel
 $\Omega_{fin} = \Omega_{ini}$: reversibel

$$P(y = U_k) = \frac{\Omega(U, U_k)}{\Omega(U)}$$

\rightarrow in GG eines abgeschl. Systems stellen sich diejenigen Werte von U_k ex, welche maximales $\Omega(U, U_k)$

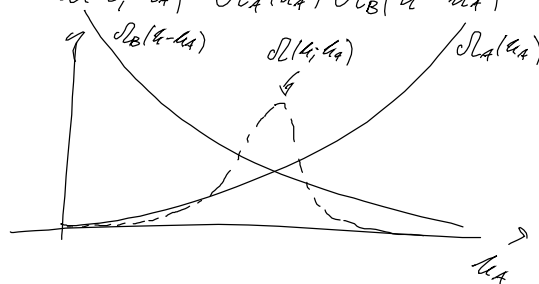
2.1.5. Gleichgewicht & Temperatur



↑
Energie-, bzw. Teilchen, austausch

Gesamtenergie $U = U_A + U_B$ ist erhalten

$$\Omega(U; u_A) = \Omega_A(u_A) \cdot \Omega_B(U - u_A)$$



Maxima von $\ln \Omega(U; u_A)$

$$0 = \frac{\partial \ln \Omega_A(u_A)}{\partial u_A} - \frac{\partial \ln \Omega_B(u_B)}{\partial u_B} \Big|_{u_B = U - u_A} \quad \leftarrow \beta_A = \beta_B$$

$$\Rightarrow \left[\begin{array}{l} \text{föhrt auf stat. Def. der Temp.} \\ \beta = \frac{\partial \ln \Omega(u)}{\partial u} = \frac{1}{k_B T} \end{array} \right.$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial u} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial u}$$

• ist β immer > 0 ? \rightarrow merkwürdig
(in GG immer)

• ideales Gas $\Omega(u) \sim u^{f/2 - 1}$

$$\ln \Omega(u) = \ln C + \left(\frac{f}{2} - 1\right) \cdot \ln u$$

$$\Rightarrow \beta(u) \sim \frac{f}{2} \cdot \frac{1}{u} \quad \rightarrow \left[\begin{array}{l} u_0 = \frac{f}{2} k_B T \\ f = 3N \end{array} \right. \text{ für ideales Gas}$$

• Skizze für Schwankungen von u_A

$$\ln \Omega(U; u_A) = \ln \Omega(U; \bar{u}) + (\beta_A - \beta_B)(u_A - \bar{u}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega_A}{\partial u_A^2} + \frac{\partial^2 \ln \Omega_B}{\partial u_B^2} \right) (u_A - \bar{u})^2$$

$\rightarrow 0$ in GG $-\frac{2}{2}$

$$\ln \Omega(U; u_A) = \ln \Omega(U; \bar{u}) - \frac{2}{2} (u_A - \bar{u})^2$$

$$\rightarrow \Omega(U; u_A) = \Omega(U; \bar{u}) \cdot e^{-\frac{2}{2} (u_A - \bar{u})^2}$$

$$\text{Bsp: } 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \frac{\partial \beta}{\partial u} \Big|_{\text{id. Gas}} = 2 \cdot \frac{f}{2} \cdot \frac{1}{u^2} > 0$$

$$\text{Breite } \sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{\bar{u}}{\sqrt{f}} \quad \left| \frac{u_A - \bar{u}}{\bar{u}} \right| = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{f}}\right)$$

2.1.6. Entropie

• $ln \Omega$ ist additiv (extensiv)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial ln \Omega}{\partial U}$$

$$\Rightarrow \boxed{S = k_B \cdot ln \Omega}$$

statistische Def. der Entropie

• bis auf addit. konstante definiert

• Entropie differenzen sind unabhängig von k_B

check: $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

$|A\rangle \rightarrow |B\rangle \rightsquigarrow U_A \rightarrow U_B$

$$ln \Omega_A(U_A + dQ) \approx ln \Omega_A(U_A) + \beta dQ$$

$$dS_A = k_B \beta dQ = \frac{dQ}{T}$$

2.1.7. Entropie des id. Gases

$$\Phi(U, V, N) = \frac{V^N}{\Xi_0} \int \Theta \left(U - \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \right) d^3 p$$

$$= \frac{V^N}{\Xi_0} \cdot V_{3N} \left(R = \sqrt{2m \cdot U} \right)$$

allg. $V_D(R) = \frac{\bar{h}^{D/2} \cdot R^D}{\frac{D}{2} \cdot \Gamma(D/2)}$

Γ -Funktion $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$

$$\Gamma(z+1) = z \cdot \Gamma(z)$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} \quad \Gamma(1) = 1$$

• $D=1 \rightarrow V_1 = 2R$

• $D=2 \rightarrow V_2 = \pi R^2$

• $D=3 \rightarrow V_3 = \frac{4\pi}{3} R^3$

Idee $V_D(R) = R^D \cdot C_D$ ← Multiintegration

↑
Radial

$$dV_D = dq_1 \dots dq_D = D \cdot r^{D-1} dr \cdot C_D$$

betrachte Leib. Integral

$$\bar{h}^{D/2} = \int e^{-(q_1^2 + \dots + q_D^2)} d^D q = \int_0^{\infty} e^{-r^2} D \cdot r^{D-1} dr \cdot C_D$$

Subst. $q = r^2$

$$= \frac{D}{2} C_D \Gamma(D/2)$$

$$\Rightarrow \Phi(u, V, N) = \frac{V^N}{\epsilon_0} \cdot \frac{\bar{h}^{3N/2}}{2^N \Gamma(3N/2)} (2h \cdot u)^{3N/2}$$

$$\mathcal{L}(u, V, N) = \frac{\partial \Phi}{\partial u} \cdot \delta u = \frac{V^N}{\epsilon_0} \frac{\bar{h}^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \cdot (2h \cdot u)^{3N/2}$$

$$E^N = \epsilon_0 \frac{h}{\delta u} \rightarrow \ln E = \frac{1}{N} \left(\ln \epsilon_0 + \ln \frac{h}{\delta u} \right)$$

Stirling $\ln \Gamma(u) \approx \ln(u-1)! \approx (u-1) \ln(u-1) - (u-1) \approx u \ln u - u$

↑
Stirling

$$-k_B \left[\frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} \right]$$

$$\rightarrow \tilde{S} = k_B \cdot \ln \mathcal{L} \\ = N \cdot k_B \left[\frac{3}{2} + \ln \frac{V}{\epsilon_0} \left(\frac{4h^2 \cdot u}{3N} \right)^{3/2} \right]$$

• \tilde{S} heißt sich bei Differenzieren weg • Problem: \tilde{S} ist nicht extensiv

$$\bullet U = \frac{3}{2} N k_B T \checkmark \rightarrow C_V = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k_B = \frac{3}{2} k \cdot R = k \cdot C_V^{mol}$$

$$\frac{1}{T} \uparrow = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} \rightarrow \frac{P}{T} = \frac{N \cdot k_B}{V} \checkmark$$

Problem $\rightarrow -\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \rightarrow \frac{P}{T}$

$$C_V^{mol} = \frac{3}{2} \cdot R$$

$$\bullet \tilde{S} = N \cdot k_B \left[\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{V}{\epsilon_0} (2h^2 \cdot u \cdot k_B T)^{3/2} \right) \right] \quad C_P^{mol} = \frac{5}{2} R$$

$$\tilde{S}(T, V, N) - \tilde{S}(T_0, V_0, N) = \frac{N \cdot k_B}{k \cdot R} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + \frac{N \cdot k_B}{k \cdot C_V^{mol}} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

\rightarrow ist korrekt

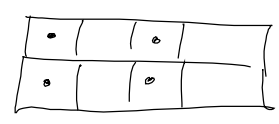
aber Mischungsentropie

P, T	
A	B
N_A	N_B
V_A	V_B

$$\rightarrow \Delta S = N_A \cdot k_B \cdot \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B \cdot k_B \cdot \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} > 0$$

a) verschiedene Teilchen: frühere Resultate werden reproduziert

\rightarrow wenn sich Zust. unterscheiden



unterscheidbar

\rightarrow Gibb'scher Korrekturfaktor

$$\mathcal{L} \rightarrow \frac{\mathcal{L}}{N!}$$

$$S \rightarrow \tilde{S} - k_B \cdot \ln N! \approx \tilde{S} - k_B [N \cdot \ln N - N]$$

$$\boxed{S = N \cdot k_B \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N \cdot \epsilon_0} \left(\frac{4h^2 \cdot u}{3N} \right)^{3/2} \right) \right]} \quad \bullet \text{ extensiv } \rightarrow \text{ Homogenitätsregeln}$$

$$\rightarrow \Delta S = S(T, V_1+V_2, N_1+N_2) - S(T, V_1, N_1) - S(T, V_2, N_2)$$

≈ 0 wie für rev. Prozesse zu erwarten

Gibbs'sche Korrekturfaktoren aus benutzungs unabhängigen Teilchen berücksichtigt werden