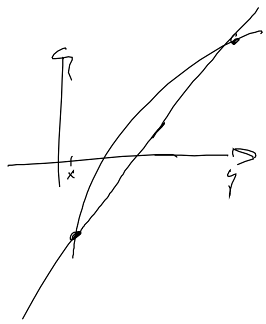
Wdh · Wärmeleitung $\Delta S \geq 0$

id. Gas $\Delta S = \underbrace{n_c C_V^{\text{mol}} \ln \frac{T}{T_c}}_{\geq 0} + \underbrace{n_h C_V^{\text{mol}} \ln\left(\frac{T}{T_h}\right)}_{\leq 0}$

ln ist konkav $\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\geq 0}$

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



- Mischung

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

→ "Gibbs'sches Paradoxon"

- 1. HS bei variabler Teilchenzahl

chem. Potential

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \underbrace{\mu\, dN}_{\text{chem. Arbeit}} \qquad U(S, V, N) \quad \text{Energie-Darstellung} \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V}$$

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

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

Entropie ist eine konkave Fkt von U, V, N

Maximalprinzip für Entropie

Minimalprinzip für innere Energie U

- Legendre-Trafo extensive ZG werden durch intensive ersetzt

$-S$	$\boxed{U}$	V
$\boxed{H}$		$\boxed{F}$
$-p$	$\boxed{G}$	T

$$dF = -S\, dT - p\, dV + \mu\, dN$$
$$dU = -p\, dV + T\, dS + \mu\, dN$$

2. Statistische Thermodynamik

bisher: phänomenologisch

Gleichgewicht: Temperatur

1. HS Energieerhaltung bei Umwandlung von Energie

2. HS nicht alle Umwandlungen sind vollständig möglich $\quad \eta \leq \eta_{CA} = 1 - \frac{T_c}{T_h} < 1$

jetzt: - statistisch mikroskopisch

- gilt klassisch wie QM
- Ludwig Boltzmann, Gibbs, Maxwell

2.1. Besetzbare Mikrozustände

2.1.1. Phasenraum

$$\dot q_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \qquad \dot p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

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

$\rightsquigarrow$ $6N$ Gleichungen
1. Ordnung

Lösung ist durch AWP eindeutig bestimmt

- unpraktisch
- => statistische Beschreibung nötig

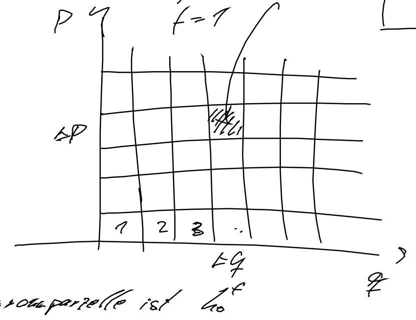
1 Punkt im Phasenraum heißt "Mikrozustand"

Def Phasenraum

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

- N Teilchen $f = 3N \rightsquigarrow \Gamma \hat= \mathbb{R}^{6N}$
- Diskretisierung aus QM: $\Delta q \cdot \Delta p \gtrsim \frac{\hbar}{2}$
  klassisch: beliebig

$N = \mathcal{O}(10^{23})$ "Parzelle" $\boxed{h_0 = \Delta q \cdot \Delta p}$



- für $f > 1$: hochdim. Raum, Volumen einer Phasenraumparzelle ist h_0^f
- => Phasenraum-Mikrozustände werden abzählbar
- Einteilchen-Zustandsraum

$$\mu = \{(x_1, \dots, x_d) : x_i = (q_i, p_i)\} \hat= \Gamma_{(N=1)}$$ für 3d → 6-dimensional

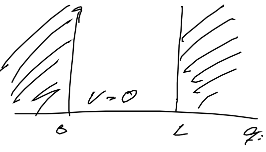
für N Teilchen wird der Zustand durch N Punkte im Einteilchen-Zustandsraum beschrieben

oder durch 1 Punkt im Γ-Raum

- aber: Gesamtenergie U vorgegeben $\rightsquigarrow$ nur endlich viele Phasenraumparzellen sind erreichbar
- Beispiel: id. Gas im Volumen V; N Teilchen

$$U = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec p_i^{\,2}}{2m} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$\vec q_i \in V = L^3$ Kastenpotential



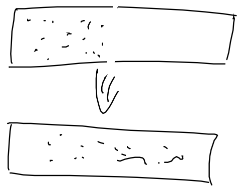
$0 \le q_i \le L$

(oder $\vec q_i^{\,2} \le R^2$)

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

  - falls: nicht abgeschlossen $\longrightarrow$ Änderung von U möglich
  - falls nicht in GG ↯
  - falls Mikrozustände abzählbar $\Omega(U)$ sei # der MZ bei Gesamtenergie U

  $\longrightarrow P_n = \frac{1}{\Omega(U)}$



$\Rightarrow$ Def.: „Anzahl erreichb. Zustände" bei geg. Energie   auch „mikrokanonische Zustandssumme"

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

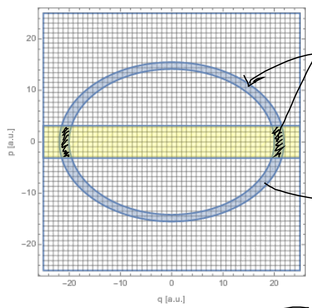
charakt. Funktion: $\bar{\delta} = 1$ für $H(\{q_i,p_i\}) \approx U$, 0 sonst

$$= \int_\Gamma \bar{\delta}\left(H(x) - U\right)\cdot d\Gamma(x) \qquad d\Gamma = \frac{\prod_{i=1}^f dq_i\, dp_i}{h_0^f}$$

- bei weiteren RB: sei Observable y auf w_n eingeschränkt (zusätzlich)

  $\rightarrow$ # der Zustände welche $y = w_n$ und $H = U$ erfüllen: $\Omega(U; w_n) \leq \Omega(U)$

  $\Rightarrow$ WS für $y = w_n$: $\boxed{P(y = w_n) = \frac{\Omega(U; w_n)}{\Omega(U)}}$



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

Mittelwerte: $\langle y \rangle = \sum_n w_n \cdot \frac{\Omega(U, w_n)}{\Omega(U)}$

$$\longrightarrow \int_\Gamma y(x)\underbrace{\frac{\delta(H(x) - U)}{\Omega(U)}}_{\rho(x)\,\hat{=}\,\text{WS-Dichte im Phasenraum}} d\Gamma(x) = \int_\Gamma y(x)\,\rho(x)\,d\Gamma(x)$$

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

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

2.1.2. Das ideale Gas: Abschätzung der erreichb. Zustände

$U = \sum_{i=1}^f \frac{p_i^2}{2m}$ keine formale Abhängigkeit in $H(q_i, p_i) = H(p_i)$

$$\int dq^x_{(i)}\, dq^y_{(i)}\, dq^z_{(i)} = V \longrightarrow \Omega(U) \propto V^N$$

$\Phi(U)$ sei die Anzahl aller Zustände mit $H \le U$

$\to \Omega(U) = \Phi(U+\delta U) - \Phi(U) \approx \frac{\partial \Phi}{\partial U} \cdot \delta U$ für $\delta U \ll U$

$\to p_{max} = \sqrt{2m \cdot U}$

$\to \Phi(U) \propto V^N \left(\sqrt{2m \cdot U}\right)^{3N}$

$\to \Omega(U) = \frac{\partial \Phi}{\partial U} \cdot \delta U \propto V^N \cdot \frac{3N}{2} (2mU)^{\frac{3N}{2}-1} \cdot 2m \cdot \delta U$

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

- Bsp. Überströmversuch

$\Omega_f(U) = 2^N \cdot \Omega_i(U)$ $\quad N = 10^{23}$

2.1.3. Arbeit & Wärme

$H(\{p_i\},\{q_i\}) \to H(a, \{p_i\}, \{q_i\})$

„äußere Parameter"

Beispiel 1 Teilchen im Schwerefeld mit magnet. Moment 3D

$H = \frac{p^2}{2m} + m \cdot g \cdot z - \underline{\mu} \cdot \underline{B}$ $\quad$ g & B sind externe Parameter

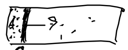
Masse $\quad$ Schwerkraft $\quad$ ext. MF

Beispiel 2 wechselwirkende Systeme A & B $\quad U_A + U_B = U$
sind aber zur Umgebung abgeschlossen

a.) 

arretiert, aber wärmeleitend

keine Änderung d. äußeren Parameter
„Wärme"

b.) 

ab $t > 0$ frei beweglich, aber thermisch isolierend
Änderung d. äußeren Parameter „Arbeit"

$\to$ allgemein $\Delta U = \Delta_a U + \Delta Q = -\Delta W + \Delta Q$ $\to$ 1. HS

differentiell für qs. Prozesse

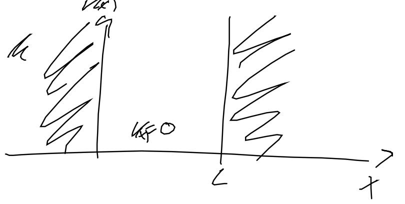
$dW = -dH = -\frac{\partial H}{\partial a} \cdot da = X(x)\, da$

generalisierte Kraft

Bsp: $dW = p \cdot dV$

gener. Kraft äußerer Param.

id. Gas QM



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

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

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

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

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

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

$$p \cdot V = \frac{2}{3} U = N \cdot k_B T \qquad \rightsquigarrow U = \frac{3}{2} N \cdot k_B T$$