WdH

- Hemmung $\hat{=}$ Zwangsbedingung $\rightsquigarrow$ reduziert Ω

  Wegfall von Hemmungen $\Omega_{final} > \Omega_{ini}$ "irreversibel"

  $\Omega_{final} = \Omega_{ini}$ "reversibel"

  Bsp. Wärmeleitung $\Omega_{ini} = \Omega_{ini}^A \cdot \Omega_{ini}^B$ $\quad \Omega_{fin} = \Omega_{fin}^A \cdot \Omega_{fin}^B$ falls $T_A^{ini} > T_B^{ini}$

$$\ln \Omega_{fin} - \ln \Omega_{ini} = \underbrace{\underbrace{\ln \Omega_{fin}^A - \ln \Omega_{ini}^A}_{<0} + \underbrace{\ln \Omega_{fin}^B - \ln \Omega_{ini}^B}_{>0}}_{>0}$$

<u>Test</u> adiabat. ZÄ in id. Gas

$$p \cdot V^\gamma = p \cdot V^{5/3} = \text{const} \quad \& \quad p \cdot V = \frac{2}{3} U = N k_B T$$

$$V \propto U^{-3/2} \quad \text{für ad. ZÄ}$$

$$\Omega \propto V^N \cdot U^{3N/2} \longrightarrow \text{const}$$

- stat. Interpret. der Temp.

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \quad \rightsquigarrow U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{f}{2} k_B T$$

- $\frac{1}{T} \overset{!}{=} \frac{\partial S}{\partial U} \longrightarrow \boxed{S = k_B \ln \Omega}$

  Boltzmann-Formel

- Gibbs'sches Paradoxon bei ununterscheidbaren Teilchen

  => Gibbs'scher Korrekturfaktor $\Omega \longrightarrow \frac{\Omega}{N!}$

  für id. Gas $S = N k_B \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N \cdot \sigma} \left(\frac{4\pi m \cdot U}{3N} \right)^{3/2} \right) \right]$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \Rightarrow U = \frac{3N}{2} k_B T \qquad -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \Rightarrow p \cdot V = N k_B T \qquad \Rightarrow T \cdot S = U + p \cdot V - \mu N$$

- bei mehreren Sorten $N_1 + N_2 + \ldots + N_K = N$

$$\rightsquigarrow \frac{1}{N_1!} \cdot \ldots \cdot \frac{1}{N_K!}$$

2.2. Ensembles

Interpret. WS: a) $p_n = \frac{N_n}{N}$ Messung im zeitlichen Weg für ein System

b) betrachte viele $\underbrace{\text{gleichartige Systeme}}_{\text{"Ensemble"}}$ und messe eine Stichprobe zur gleichen Zeit

$$P_n = \lim_{N\to\infty} \frac{N_n}{N}$$

$\Rightarrow \exists\ 3$ Ensembles gebräuchlich

2.2.1. Mikrokanonisches Ensemble

- für jedes System im Ensemble sind U & N fest vorgegeben

für kont. Phasenraum

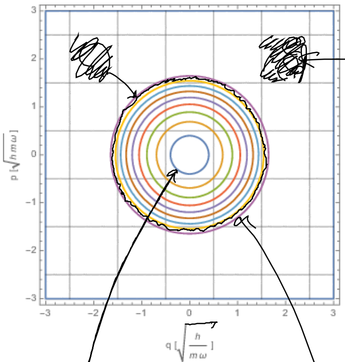
$$\Phi(U,V,N) = \int \Theta(U - H(x))\, d\Gamma(x) \qquad d\Gamma(x) = \frac{\prod_{i=1}^{f \,\hat{=}\, 3N} dq_i\, dp_i}{h_0}$$

$h_0 = h$ Planck-Konst.

$$\Omega(U,V,N) = \underbrace{\frac{\partial \Phi}{\partial U}}_{\text{Zustandsdichte (pro Energie)}} \cdot \underbrace{\delta U}_{\text{Dicke d. Energieschale}}$$

mikrokanonische Zustandssumme

diskret: $\Omega(U,V,N) = \sum\limits_{\substack{n \\ U \le H(x_n) \le (U+\delta U)}} 1$



$f = 1 \qquad \Delta p \cdot \Delta q = h$

Parzelle für $h_0 = h$

harmon. Oszillator $\quad E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$

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

$\Rightarrow h_0 = h$

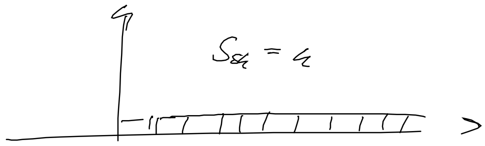
$n = 0 \quad E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \qquad n = 8 \quad E_8 = \hbar\omega\, \frac{17}{2}$

Grundpostulat: $P(x_n) = \frac{1}{\Omega} \quad \rightarrow S(U,V,N) = k_B \ln \Omega = -k_B \sum\limits_{n=1}^{\Omega} P(x_n) \ln P(x_n)$

Shannon-Entropie für diskrete WS-Verteilung $\{P_n\}$ $\qquad 0 \le P_n \le 1$, $\quad \sum\limits_{n=1}^{N_Z} P_n = 1$

$$S_{Sh} = -\sum_{i=1}^{N_Z} P_i \log_2 P_i$$

historisch $N_Z \hat{=} 2^n$ Wie viel Info kann über einen Kanal übertr. werden $N_Z = 2^n$ ← Anzahl bits



klar: • $S_{Sh} \ge 0$
- Wann wird S_{Sh} maximal

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{N_Z} P_i \cdot \ln P_i = k_B \cdot \ln(2)\, S_{Sh}$$

Für welche $\{P_i\}$ wird S maximal NB: $\sum_i P_i = 1$

$$\tilde{S}(\{P_n\},\lambda) \overset{(k_B=1)}{=} -\sum_n P_n \cdot \ln P_n + \lambda\Big(\sum_i P_i - 1\Big)$$

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \lambda} \overset{!}{=} 0 = \sum_i P_i - 1 \qquad \tilde{S}\Big|_{\sum P_i = 1} = S/k_B$$

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P_n} = -\ln P_n - 1 + \lambda = 0$$

$$\longrightarrow P_n = e^{\lambda - 1}$$ alle WS gleich $\rightarrow P_n = \frac{1}{N_Z}$

$N_Z \to \Omega \qquad P_n = \frac{1}{\Omega} \qquad S_{max} = -k_B \sum_n P_n \ln P_n = +k_B \sum_{n=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln\Omega = k_B \cdot \ln\Omega$

Wann geht S im GG $S = k_B \ln\Omega$ gegen Null

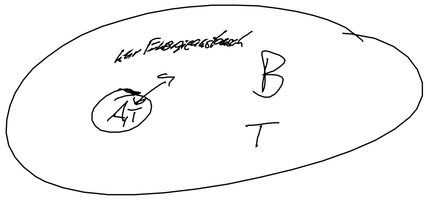
$\Omega \to 1 \Rightarrow$ Grundzustand

"Nernst'sches" Wärmetheorem" "3. HS der TD"

$$\boxed{\lim_{T\to 0} S = 0}$$

Widerspruch zur Lösung mit id. Gas
Liegt am kont. Phasenraum

2.2.2. Das kanonische Ensemble



$N_A = \text{const}$

Annahme: $E_A + E_B = \text{const} = E$

$$P_n = C \cdot \Omega_B(E - E_n)$$

A habe diskrete Mikrozustände der Energie E_n

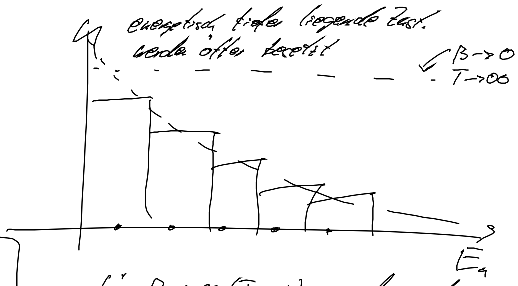
für $E_n \ll E$

$$\ln \Omega_B(E - E_n) = \ln \Omega_B(E) - \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_B(E')}{\partial E'}\Big|_{E'=E}}_{\beta} E_n =$$

$$\Rightarrow \Omega_B(E-E_n) = \Omega_B(E)\cdot e^{-\beta\cdot E_n}$$

$$\Rightarrow \boxed{P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_{n=1}^{N_Z} e^{-\beta E_n}}}$$

kanonische Verteilung



für $\beta \to \infty$ $(T \to 0)$ wird nur der GZ besetzt

für N_Z unterscheidbare Zustände & diskrete Energien

$$Z_C = \sum_{n=1}^{N_Z} e^{-\beta E_n} \qquad P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_C}$$

für kont. Phasenraum

$$Z_C = \xi \int e^{-\beta H(x)}\, d\Gamma(x) \qquad d\Gamma = \frac{\prod_{i=1}^{f} dq_i\, dp_i}{h}$$

für un-unterscheidbare Teilchen $\xi = \frac{1}{N!}$

$$U = \sum_n E_n \cdot P_n = \sum_n E_n \cdot \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_C} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_C$$

zu Hause $\left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right)^2 \ln Z_C = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$

alternativ: maximiere Entropie $S = -\cancel{k_B} \sum_n P_n \ln P_n$

bei $\sum_n P_n = 1$

$\sum_n E_n \cdot P_n \stackrel{!}{=} U$

$$\tilde{S} = -\sum_n P_n \ln P_n + \lambda\left(\sum_n P_n - 1\right) + \sigma\left(\sum_n E_n \cdot P_n - U\right) = \tilde{S}(\{P_n\}, \lambda, \sigma)$$

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P_n} = -\ln P_n - 1 + \lambda + \sigma \cdot E_n$$

$$P_n = \frac{e^{\sigma \cdot E_n}}{\sum_n e^{\sigma \cdot E_n}}$$

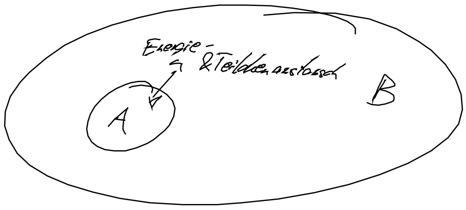
Bestimme σ aus $\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{k_B}\frac{\partial S}{\partial U} = -\frac{\partial}{\partial U}\sum_n P_n \ln P_n$

$$= -\frac{\partial}{\partial U}\sum_n P_n \left[\sigma \cdot E_n - \ln Z_C\right]$$

$$= -\frac{\partial}{\partial U}\left[\sigma U - \ln Z_C\right] \qquad \sigma = \sigma(U)$$

$$= -\sigma$$

2.2.3. Großkanonisches Ensemble



A: diskrete Mikrozustände E_n N_n

$1 \le n \le N_Z$

$N = N_A + N_B$

$E = E_A + E_B$

$$p_n = C \cdot \Omega_B(E - E_n, N - N_n)$$

$$\ln \Omega_B(E-E_n, N-N_n) = \ln \Omega_B(E, N) - \beta E_n - \underbrace{\frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N}}_{+\beta\cdot\mu} N_n$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = \frac{\partial}{\partial N} k_B \cdot \ln \Omega$$

$$p_n = \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{Z_{gc}}$$

$$\boxed{\text{großkanonische Zustandssumme} \quad Z_{gc} = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu\cdot N_n)}}$$

$$Z_{gc} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i e^{-\beta(E_N^i - \mu\cdot N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{+\beta\mu\cdot N} Z_c^{(N)}$$

$$\boxed{Z_{gc} = \sum_{N=0}^{\infty} \xi \int e^{-\beta[H_N(x) - \mu\cdot N]} d\Gamma(x)}$$

für kont. Phasenraum bei ununt. Teilchen $\xi = \frac{1}{N!}$

- $\langle E\rangle - \mu\langle N\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_{gc}$

$\langle N\rangle = +\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu} \ln Z_{gc}$