

## Wdlt

• Hemmung  $\rightarrow$  Zwangsbedingung  $\rightarrow$  reduziert  $dL$

Wegfall von Zwangsbedingungen  $d_{\text{frei}} > d_{\text{Zw}}$  "irreversibel"  
 $d_{\text{frei}} = d_{\text{Zw}}$  "reversibel"

Prop. Wärmeleitung  $d_{\text{Zw}} = d_{\text{frei}}^A \cdot d_{\text{frei}}^B$   $d_{\text{frei}} = d_{\text{frei}}^A \cdot d_{\text{frei}}^B$  falls  $T_A > T_B$

$$k_B \ln d_{\text{frei}} - k_B \ln d_{\text{Zw}} = \underbrace{k_B \ln d_{\text{frei}}^A - k_B \ln d_{\text{frei}}^A}_{< 0} + \underbrace{k_B \ln d_{\text{frei}}^B - k_B \ln d_{\text{frei}}^B}_{> 0}$$

$$> 0$$

Test adiab.  $Z \dot{A}$  in id. Gas

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

$$V \propto T^{-3/2} \text{ für ad. } Z \dot{A}$$

$$dL \propto V^N \cdot T^{3N/2} \rightarrow \text{const}$$

• stat. Interpret. der Temp.

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln dL}{\partial U} \quad \rightarrow \quad k_B = \frac{2}{3} k_B T = \frac{2}{3} k_B T$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad \rightarrow \quad \boxed{S = k_B \ln dL}$$

Boltzmann-Formel

• Gibbs'sches Paradoxon bei ununterscheidbaren Teilchen

$$\Rightarrow \text{Gibbs'scher Korrekturfaktor } dL \rightarrow \frac{dL}{N!}$$

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

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

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

• bei mehreren Sorten  $N_1 + N_2 + \dots + N_k = N$

$$\rightarrow \frac{1}{N_1!} \dots \frac{1}{N_k!}$$

## 2.2. Ensemble

Interpret. WS: a)  $P_n = \frac{H_n}{N}$  Messung in zeitlichen Weg für ein System

b) behandle viele gleichartige Systeme und messe eine Stichprobe zur gleichen Zeit  
 "Ensemble"

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

=> 73 Ensembles gebräuchlich

### 2.2.1. Mikrokanonisches Ensemble

• für jedes System  $\Rightarrow$  Ensemble sind  $U$  &  $N$  fest vorgegeben  
für konst. Phasenraum

$$\Phi(U, V, N) = \int \Theta(U - H(x)) d\Gamma(x)$$

$$d\Gamma(x) = \frac{1}{h^{3N}} dq_1 dp_1 \dots dq_{3N} dp_{3N}$$

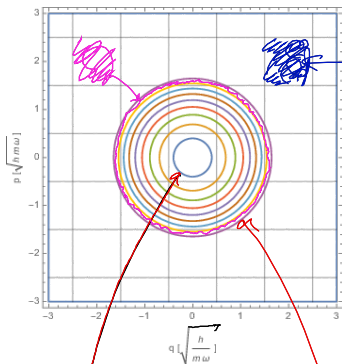
$h_0 = h$  Planck-konst.

$$\Omega(U, V, N) = \frac{\partial \Phi}{\partial U} \cdot \delta U$$

Zustandsdichte pro Energie       $\delta U$       Dicke d. Energiehülle

Wirkkanonische Zustands summe

diskret:  $\Omega(U, V, N) = \sum_n 1$   
 $U \in [U_n, U_{n+1}) = (E_n + \delta E_n)$



$t \rightarrow 1 \quad \Delta p \cdot \Delta q = h$

Parallelen für  $h_0 = h$   
harmon. Oszillator  $E_n = \hbar \omega (n + 1/2)$

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

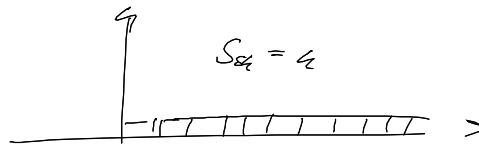
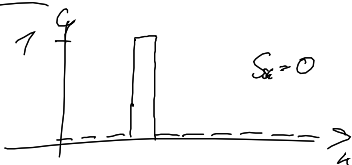
$\Rightarrow h_0 = h$

$k=0 \quad E_0 = \frac{\hbar \omega}{2}$        $k=8 \quad E_8 = \hbar \omega \cdot \frac{17}{2}$

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

Shannon-Entropie für diskrete WS-Verteilung  $\{P_n\}$        $0 \leq P_n \leq 1$   
 $S_{Sh} = - \sum_{i=1}^{N_k} P_i \cdot \log_2 P_i$        $\sum_{n=1}^{N_k} P_n = 1$

Wichtig:  $N_k \stackrel{!}{=} 2^h$  wie viel Info kann über einen Kanal übertr. werden  $N_k = 2^h$  Anzahl bits



Klar:  $S_{Sh} \geq 0$   
- Wann wird  $S_{Sh}$  maximal

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{N_z} P_i \cdot \ln P_i = k_B \cdot \ln(z) S_{SK}$$

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

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

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

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

$$\rightarrow P_n = e^{\lambda-1} \quad \text{alle WS gleich} \quad \rightarrow P_n = \frac{1}{N_z}$$

$$N_z \rightarrow \infty \quad P_n = \frac{1}{N_z} \quad S_{max} = -k_B \sum_n P_n \ln P_n = +k_B \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{N_z} \ln N_z = k_B \cdot \ln N_z$$

Was geht  $S$  in GG  $S = k_B \ln \Omega$  gegen Null

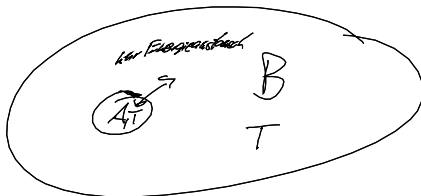
$\Omega \rightarrow 1 \Rightarrow$  Grundzustand

"Nächstes \* Wärmeres" "3. WS des T)"

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Widerspruch zur Lösung mit id. GG  
liegt an kart. 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 hat diskrete Zustände der Energie  $E_n$

für  $E_n \ll E$

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

B

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

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

Kanonische Verteilung

↑ energetisch tiefer liegende Zust.  
werden öfter besetzt!  $\beta \rightarrow 0$   
 $T \rightarrow \infty$



für  $M_E$  unterscheidbare Zustände & diskrete Energien

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

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

für kont. Phasenraum

$$Z_C = \int e^{-\beta H(x)} d\Gamma(x) \quad d\Gamma = \frac{f}{h} dq dp$$

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

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

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

alternativ maximale Entropie  $S = -k_B \sum_n P_n \ln P_n$

bei  $\sum_n P_n = 1$

$\sum_n E_n \cdot P_n = \mu$

$$\vec{S} = -\sum_n P_n \ln P_n + \lambda (\sum_n P_n - 1) + \beta (\sum_n E_n \cdot P_n - \mu) = \vec{S}(\{P_n\}, \lambda, \beta)$$

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

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

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

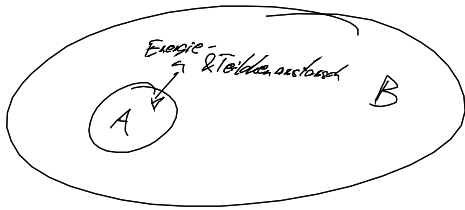
$$= -\frac{\partial}{\partial \mu} \sum_n P_n [-\beta \cdot E_n - \ln Z_C]$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \mu} [\beta \mu - \ln Z_C]$$

$$= -\beta$$

$$\beta = \beta(\mu)$$

### 2.2.3. Großkanonisches Ensemble



A: diskrete Zustände  $E_n, N_n$   
 $1 \leq n \leq M$

$$N = N_A + N_B$$

$$E = E_A + E_B$$

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

$$\ln \Omega_B(E - E_n, N - N_n) = \ln \Omega_B(E, N) - \beta E_n - \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N} N_n$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = \frac{2}{2N} \ln \Omega$$

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

großkanonische Zustandssumme

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

$$Z_{gc} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{+\beta \mu N} Z_C^{(N)}$$

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

für kont. Phasenraum bei diskret. Teilchen  $\mu = \frac{1}{\beta}$

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

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