Freitag 2/1 um 14^{00} Uhr

Thermodynamik

innere Energie	$U(S,V,N)$	
freie Energie	$F(T,V,N)$	(Helmholtz)
Enthalpie	$H(S,p,N)$	
freie Enthalpie	$G(T,p,N)$	(Gibbs)
großes Potential	$\Omega(T,V,\mu)$	

Potentiale sind willkürlich – man kann sie auch z.B. für Magnetisierung einführen

Wärmekapazität

Antwort auf Temperaturänderung $(T \longrightarrow \delta Q)$

$$\delta Q = C\, dT = T\, dS$$

Analog für Kompressibilität

Antwort auf Druckänderung

$$\kappa_Y = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_Y$$

Y ist T oder S

isotherm | adiabatisch

analog magnetische Response-Fkt

Suszeptibilität $\chi_{T/S} = \left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_{T/S}$

$\Longrightarrow$ Messbare Größe aus Potentialen herleiten

Maxwell-Relationen

Wdh. Fundamentalbeziehung $dU = T\, dS - p\, dV + \mu\, dN$

$$U(S,V,N) \Rightarrow dU = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{VN} dS + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{SN} dV + \left.\frac{\partial U}{\partial N}\right|_{SV} dN$$

Differential ist vollständig $\Leftrightarrow$ Integrabilitätsbed. erfüllt

also $\left.\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right|_N = \left.\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right|_N \Rightarrow \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_{S,N} = -\left.\frac{\partial p}{\partial S}\right|_{V,N}$

das nennt man dann halt **Maxwell-Relation**

$$\Omega = \Omega(T, N, \mu) \rightsquigarrow d\Omega = -S\,dT - p\,dV - N\,d\mu$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_T$$

Relation zwischen den Response-Funktionen

$$c_p - c_V = T V \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

$$c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad \text{(definition)}$$

$$\left.\begin{aligned} S &= S(T, V) \\ V &= V(T, p) \end{aligned}\right\} \Rightarrow S = S(T, V(T, p))$$

$$S(T, p) \longrightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

und

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT}_{= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

einsetzen in def. c_p

$$c_p = T\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right).$$

$$c_p - c_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \underset{\text{Maxwell}}{=} T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

Blatt 1 A3 b

$$= -TV\frac{\alpha^2}{\varkappa_T}$$

$$dF(T,V) = -S\,dT - p\,dV$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Stabilität

(Folie Stabilität)

Gleichgewicht $\Rightarrow$ $dU = 0 \Rightarrow dU_A = -dU_B$

$$dV_A = -dV_B$$

$$dN_A = -dN_B$$

$$S = S(U,V,N)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A,N_A} dU_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B,N_B} dU_B$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \Rightarrow \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A,N_A} = \frac{1}{T_A} \quad \text{usw}$$

$$\Rightarrow dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)dU_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B}\right)dV_A - \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B}\right)dN_A$$

$$\stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow T_A = T_B \quad \text{usw.}$$

Entropie des idealen Gases

$$S(U,V,N) = NS_0 + Nk\ln\left(\frac{V}{N}\right) + Nk\frac{f}{2}\ln\left(\frac{U}{N}\right)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,N} = \frac{p}{T} = Nk\,\frac{N}{V}\,\frac{1}{N} \quad \Rightarrow \quad pV = NkT$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{VN} = \frac{1}{T} = Nk\frac{f}{2}\,\frac{N}{U}\,\frac{1}{N} \quad \Rightarrow \quad U = \frac{f}{2}NkT$$

(Folie Gibbsches Paradoxon)

Mischungsentropie

$$\Delta S = S(\text{nach}) - S(\text{vor})$$

$$= S(U,V,N) - S(U_1,V_1,N_1) - S(U_2,V_2,N_2)$$

$$= NS_0 + Nk\ln\left(\frac{V}{N}\right) + Nk\frac{f}{2}\ln\left(\frac{V}{N}\right)$$

$$- N_1 S_0 - N_1 k\ln\left(\frac{V_1}{N_1}\right) - N_1 k\frac{f}{2}\ln\left(\frac{V_1}{N_1}\right)$$

$$- N_2 S_0 - N_2 k\ln\left(\frac{V_2}{N_2}\right) - N_2 k\frac{f}{2}\ln\left(\frac{V_2}{N_2}\right)$$

mit $U = U_1 + U_2$, $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$

$$= 0$$

Nur für ununterscheidbare Teilchen ist $\Delta S = 0$

Für unterscheidbare Teilchen ist $\Delta S > 0$

Das ist im Rahmen der klassischen Physik nicht vorgesehen

Wahrscheinlichkeitstheorie

Charakteristische Fkt $\quad \phi(k) = \langle e^{ikx}\rangle = \int dx\, e^{ikx} \rho(x)$

$$\rightsquigarrow \rho(x) = \int \frac{dk}{2\pi}\, e^{-ikx}\phi(k)$$

Entwickle $\quad \phi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{ik}{n!}\right)^n \langle x^n\rangle$

mit $\langle x^n\rangle = \int dx\, x^n \rho(x)$

Umgekehrt $\quad \langle x^n\rangle = \frac{1}{i^n}\,\frac{d^n\phi(k)}{dk^n}\Big|_{k=0}$

Binomial - Verteilung

Für große N $\quad \frac{\sigma_N}{\langle n \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

Gauß aus Binom. Vert. für N groß und $p \approx q$

Poisson aus Binom. Vert. für N groß und p sehr klein

($Np = a =$ const)