

aus kinetischer Gastheorie:

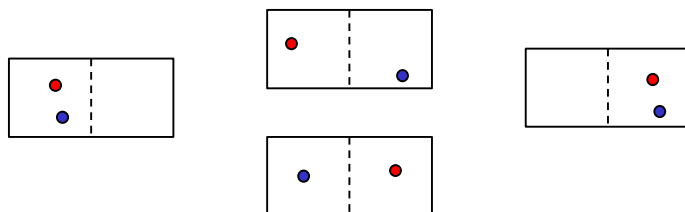
Wahrscheinlichkeit dass alle Teilchen  
im linken Kompartiment sind

ein Teilchen



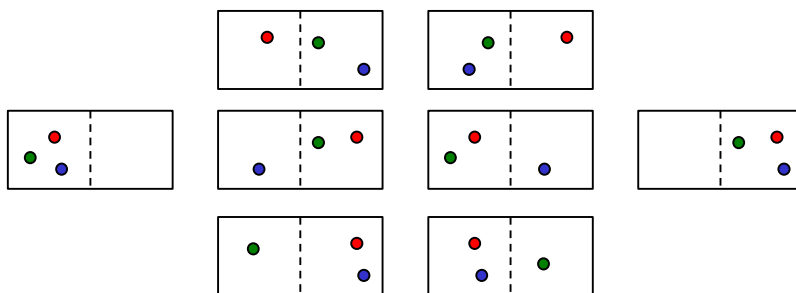
$$W_{links} = \frac{1}{2}$$

zwei Teilchen



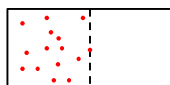
$$W_{links} = \frac{1}{2^2} = \frac{1}{4}$$

drei Teilchen



$$W_{links} = \frac{1}{2^3} = \frac{1}{8}$$

N Teilchen



$$W_{links} = \frac{1}{2^N}$$

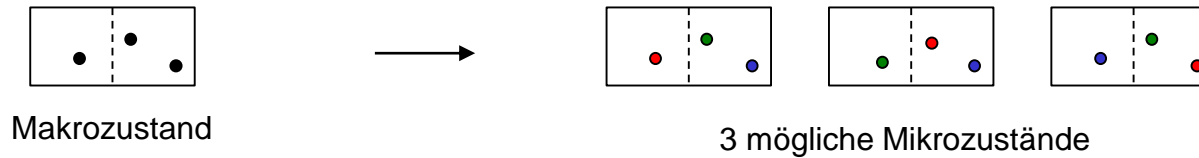
1 Mol:  $N = 6 \cdot 10^{23}$

$$W_{links} = \frac{1}{2^{6 \cdot 10^{23}}} \approx 0$$

## Statistische Thermodynamik:

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit (statistischen Gewicht), dass ein System in einem bestimmten Makrozustand ist?

→ Summe der zugehörigen Mikrozustände

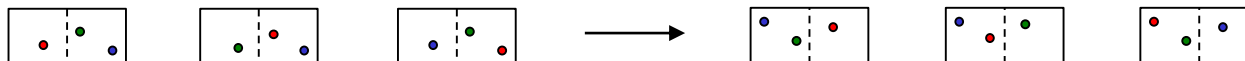


Entropie  $S$  ist abhängig von der Anzahl der Mikrozustände  $\rightarrow$  deren statistischem Gewicht  $\Omega$

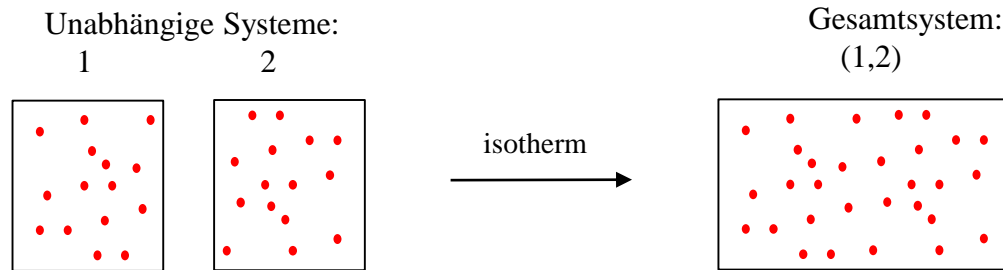
$$S = f(\Omega)$$

Ein System versucht immer in einen Gleichgewichtszustand (GG) über zu gehen: der wahrscheinlichste Makrozustand (mit den meisten Mikrozuständen  $\rightarrow$  größte Unordnung / Entropie)

Im abgeschlossenen System:  
Übergang von wahrscheinlichsten Makrozustand zu gleich wahrscheinlichem Makrozustand  
 $\equiv$  Übergang von GG zu GG



## Statistische Thermodynamik:



Entropie  $S = f(\Omega)$

Entropien addieren sich

$$S_{1,2} = S_1 + S_2$$

statistische Gewichte multiplizieren sich

$$\Omega_{1,2} = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

$$\Rightarrow S_{1,2} = f(\Omega_{1,2}) = f(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

→ Mathematisch nur lösbar, wenn  $f$  der Logarithmus ist.

$$S = k \ln \Omega$$

Ludwig Boltzmann



**Boltzmanns** Problem war, daß seine Theorie der Wärme ein Assemble von Atomen erforderte, das sich nach den Regeln der klassischen Mechanik bewegte. Er benutzte das Konzept eines Atoms als ein Materieteilchen, um in seiner Theorie "Wärme" als eine statistische Eigenschaft erklären zu können, die aus der Gesamtbewegung der Atome resultiert. Beachtenswert ist, daß diese Theorie um die Jahrhundertwende entstand, einige Jahre bevor die Arbeiten von Rutherford, Thomson und Bohr das moderne Konzept der Atome begründeten. Als Ergebnis seiner "atomaren Spekulationen" wurde Boltzmann in einen heißen Streit mit den damaligen Giganten der Wissenschaft verwickelt, insbesondere mit seinem Wiener Kollegen Ernst Mach und dem deutschen (physikalischen) Chemiker Wilhelm Ostwald, die kräftig gegen die Idee von Atomen argumentierten. Ostwald präferierte eine Theorie der Wärme die auf den Begriff der Energie beschränkt blieb und keine Materie brauchte.

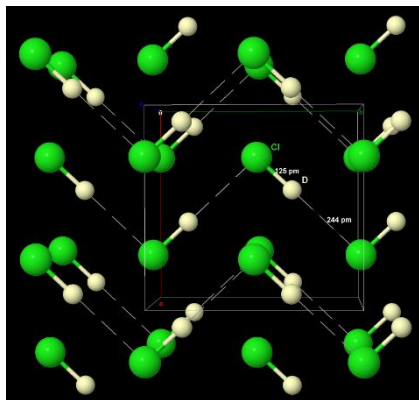
Deprimiert durch die Angriffe seiner Gegner, aber auch durch seine nachlassende Sehfähigkeit und seinen - wie er das empfand - nachlassenden geistigen Fähigkeiten, nahm sich Boltzmann am 5. September 1906 das Leben.

Nernst : S geht gegen festen Grenzwert  $S_0$  :

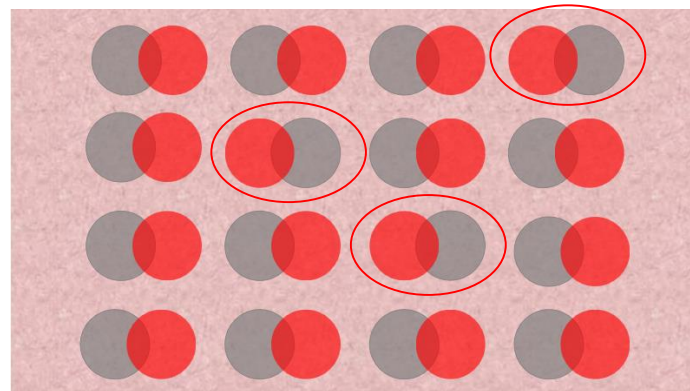
$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0$$

Planck : S geht gegen 0 :

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



HCl (fest)  
nur eine mögliche Anordnung



CO (fest)  
2 Orientierungen möglich

$T \rightarrow 0$  perfekter Kristall:

# Zustände =  $1 \Rightarrow \Omega = 1$

$$S = k \ln \Omega$$

$$S = k \ln 1 = 0$$

$T \rightarrow 0$   $S > 0$

# Zustände (pro C..O) = 2

$\Rightarrow$  für Kristall mit N CO:  $\Omega = 2^N$

$$S = k \ln 2^N = S = k N \ln 2 > 0$$

Nernst	✓	✓
Planck	✓	✗

## Das Guggenheim Schema

S	U	V
H		F
p	G	T

## Merksprüche

**S**uv<sub>(Suff)</sub> **h**ilft **F**ysikern **p**ei **g**roßen **T**aten.

**G**ood **p**hysicists **h**ave **s**tudied **u**nder **v**ery **f**ine **t**eachers.

**S**oll **u**ns **v**iele **A**bleitungen der **T**hermodynamik **g**enau **p**arat **h**alten

**H**eute **s**augt **u**nsere **V**ampir **a**uch **t**agsüber **g**anz **p**rächtigt

**U**nheimlich **v**iele **F**orscher trinken **g**erne **P**ils **h**interm **S**chreibtisch.

**S**chon **u**nsere **V**orfahren **f**avorisierten **T**rinkgelage **g**egenüber  
**p**hysikalischen **H**erleitungen.

**S**chon **u**nter **V**arus **h**atten **f**rüher **p**rogressive **G**ermanen **T**aschenrechner

**S**eid **h**eute **p**ünktlich, **u**nten **g**ibt's **v**iele **f**rische **T**omaten.

.....

Potential =  $\sum_{i=1}^2 \pm$  (naheliegendes Differential)·  
(gegenüberliegende Zustandsfunktion)  
(Nachbarn=const.):

z.B.:  $dU \Big|_{S,V} = T \cdot dS - p \cdot dV$

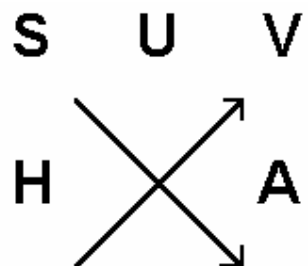
Maxwell Beziehungen direkt ablesbar (betrachte nur Ecken):

$$\begin{matrix} S & V \\ p & T \end{matrix} \rightarrow \left( \frac{dS}{dp} \right)_T = - \left( \frac{dV}{dT} \right)_p \quad \text{Drehen um } 90^\circ \rightarrow \text{alle 4 Gl.}$$

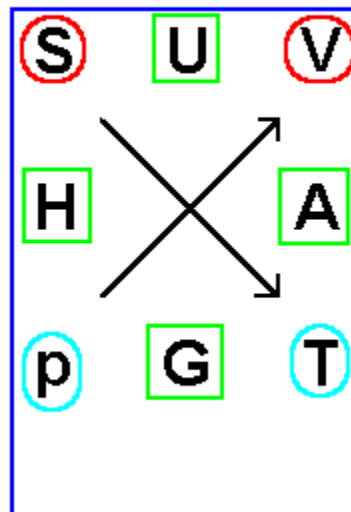
# Das Guggenheim Schema

types of variables

natural variables

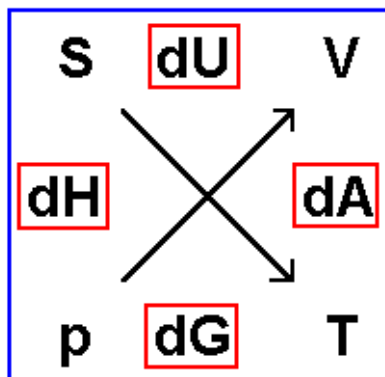


$$G = G(p, T)$$



- extensive variables
- intensive variables
- energy variables

total differentials

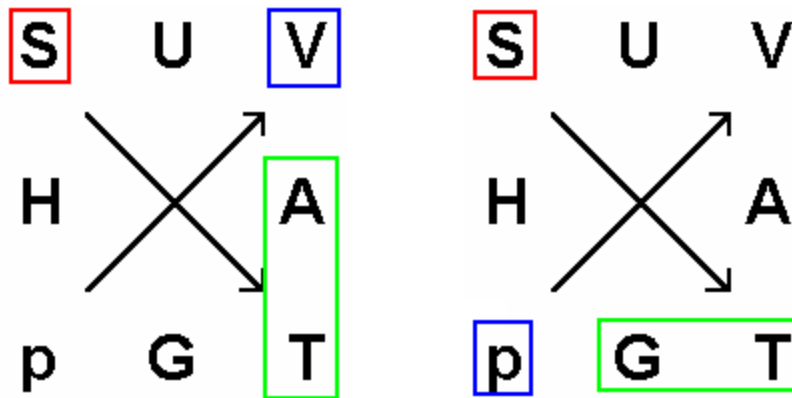


$$G = G(p, T)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p=const} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T=const} dp$$

$$dG = -S dT + V dp$$

## Das Guggenheim Schema



$$-S = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V=\text{const}}$$

$$-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p=\text{const}}$$