

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \quad E = H(\Gamma) \leq E + \delta E$$

Ideales Gas: $H(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \phi^{\text{wand}}(r_i)$
 (im Kontext Teilchen)

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} = k_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} k_B \ln \frac{4\pi m E}{3h^2 N} + \frac{S}{N}$$

Man sieht:

• S ist eine extensive Größe : $S \sim N$ für $N \rightarrow \infty$

genauer: $S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) = \alpha S(E, V, N)$
 α ist ein Faktor

$\Rightarrow S$ ist homogene Funktion 1. Grade
 von E, V, N

• E ist ebenfalls extensive Größe
 (in V, N)

• S ist unabhängig von δE im
 thermodyn.-Limes!

II.5. Entropie und Thermodynamik

Betrachte zunächst das totale Differential

allg. $f=f(x,y) \Rightarrow$ totales Differential $df = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y dx + \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_x dy$

hier $S=S(E,V,N)$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V,N} dE + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E,N} dV + \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E,V} dN$$

Wir definieren:

• Temperatur T durch $\frac{1}{T} := \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V,N}$

• Druck P durch $P := T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E,N}$

• chem. Potential μ durch $\mu := -T \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E,V}$

\Rightarrow Die Zusammenhänge liefern eine Statistik (d.h. mikroskopische) Definition der thermodynamischen (d.h. makroskopischen) Variablen T, P, μ !

Außerdem folgt:

T, P, μ sind sog. intensive Parameter,
d.h. sie sind unabhängig von der

Systemgröße!

Einsetzen in das totale Differential ds

$$ds = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad | \cdot T$$

$$\Leftrightarrow \boxed{dE = T ds - P dV + \mu dN} \quad (*)$$

Das ist der 1. Hauptsatz der Thermodynamik bei einer quasi-statischen Zustandsänderung!

quasi-statisch: Änderung des makroskopischen Zustands erfolgt so langsam, dass das System in jedem Moment im Gleichgewicht ist

(d.h. es lässt sich in jedem Moment ~~ein~~ ein mikroskop. Ensemble und damit auch T, P, μ definieren!)

Interpretation der einzelnen Terme in (*)

dE : Gesamtheit der Möglichkeiten, einem System quasi-statische Energie zuzuführen oder abzuführen

$T ds = \delta Q$: Zufuhr oder Abfuhr von Wärme "Wärmebad" oder "Kältebad" (typischerweise durch Kontakt mit einer "Wärmebad" oder "Kältebad")

- $PdV = \delta A$: ~~Ab~~ mechanische Arbeit, die am System verrichtet wird

Zum Vorzeichen:

Für ein System im Gleichgewicht ist $P > 0$.

Eine Vergrößerung von V ($dV > 0$) führt dann zu einer Verringerung der Grenzenergie entspricht Inkohärenz!

(weniger starke bzw. Repulsion zw. den Teilchen!)

also • Expansion eines Gases $\rightarrow \delta A < 0$
($dV > 0$)

• Kompression eines Gases ($dV < 0$) $\Rightarrow \delta A > 0$

• μdN : Energieänderung durch Zufuhr bzw. Abfuhr von Teilchen

Weitere Bemerkungen zum 1. HS

• quantitative Prozesse: $dE = TdS - PdV + \mu dN$

gilt allgemein ^{and für} reversible Prozesse

(umkehrbarer Prozesse)

Jeder reversible Prozess ist auch quasistatisch
aber nicht jeder quasistatische Prozess ist reversibel!

- Für beliebig (nicht notwendigerweise quasistatische) Prozesse gilt

$$dE = \delta Q + \delta A + dE_N$$

Terme auf der rechten Seite
haben dieselbe Interpretation wie
vorher, aber es gilt nicht mehr

mit dE_N
Energieänderung
durch Arbeit W_N

$$\delta Q = T ds, \quad \delta A = -P dv, \quad dE_N = \mu dN$$

Betrachte wiederum genau die Zunahme

$$\boxed{\delta Q = T ds} \quad (\text{quasistatisch \& reversibel})$$

Nimmt man den 2. Hauptsatz der Thermodynamik
für einen reversiblen Prozess

allgemeiner Fall:

$$T ds \geq \delta Q$$

mit " $=$ " reversibler Prozess

" $>$ " irreversibler Prozess

z.B. Übergang von einem
Nichtgleichgewichtszustand
in den Gleichgewicht

Special fall :

isoliertes System, d.h. System ohne Wärmeaustausch
mit der Umgebung $\delta Q = 0$

$$T ds \geq 0$$

z. HS für System ^{isoliertes (abgeschlossen)}
d.h. quasistatisch ändert

Man sieht:

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems
kann also nur zunehmen!

Kombiniere das mit der Aussage $TdS = \overset{dq}{\delta Q}$ für
reversiblen Prozess

\Rightarrow Im Gleichgewicht ist die Entropie maximal

Sehr wichtige Aussage für die
Thermodynamik und auch die
Statistische Physik

("maximum entropy principle")

II. 6. Relationen für das ideale Gas

$$S(E, V, N) = N k_B \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3h^2 N} + \frac{5}{2} \right)$$

$$\text{Temperatur: } \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V, N} = \dots = \frac{3}{2} N \frac{k_B}{E}$$

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

• Helmholtz'sche Zustandsgleichung

⇒ allg.: Anzahl von $\in \{T, V, N\}$

Im idealen Gas hängt E nicht von V ab — anders als in wechselwirkenden (realen) Gas!

Druck: $p = T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E, N} \Rightarrow p = g k_B T$

Helmholtz'sche Zustandsgleichung

$$g = \frac{N}{V} \text{ Teilchen/dm}^3$$

chem. Potential.

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E, V}$$

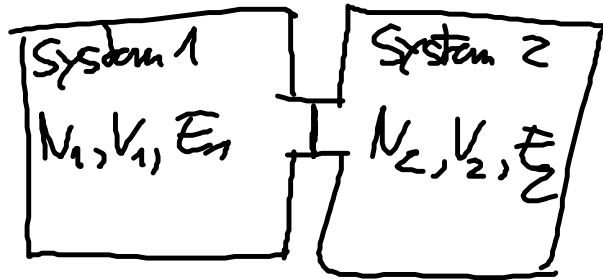
Ergebnis für das ideale Gas:

$$(k_B T)^{-1} \mu = \ln g \lambda^3$$

wobei $\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$

II.7. Gleichgewichtsbedingungen für 2 Systeme im "Kontakt"

Wir betrachten 2 Systeme im Kontakt durch eine Wand



- Annahmen dazu:
- Die Wand erlaubt "thermische Kontakt", d.h. sie ist wärmedurchlässig
 - Die Wand sei verschiebbar
 - " " sei durchlässig für Teilchen

Gesamtsystem ist abgeschlossen

⇒ Die Gesamtenergie, die Gesamt-Teilzahl, das Gesamtvolumen bleiben erhalten!

$$N = N_1 + N_2 = \text{const}$$

$$V = V_1 + V_2 = \text{const}$$

$$E = \text{const}$$

nehme an: $E \approx E_1 + E_2$

Eigentlich hätte man

$$\underset{\text{Gesamtsystem}}{H(T)} = H_1(T) + H_2(T) + \overset{\text{Werkleistung}}{H_{12}(T)}$$

Vernachlässige mit $E \approx E_1 + E_2$

also die Werkleistung in $H_{12}(T)$

(Kann dadurch realisiert werden,
dass die (d.h. das Volumen davon) Wandfläche sehr klein
ist gegenüber den Volumina V_1, V_2)

Betrachte nun die Gesamtentropie:

$$S = \underbrace{S_1(E_1, V_1, N_1)}_{S_1} + \underbrace{S_2(E_2, V_2, N_2)}_{S_2}$$

Gesamtentropie ist die
Summe der Einzelentropien
(Konsistent mit der Aussage, dass S extensiv)

benutze den 2. Hauptsatz für
reversible (quasist.) Vorgänge

$$dS = \frac{1}{T} dQ = 0$$

Gesamtsystem
abgeschlossen

hier

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S}{\partial N_1} dN_1 \\ + \frac{\partial S}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S}{\partial V_2} dV_2 + \frac{\partial S}{\partial N_2} dN_2 = 0$$

Wir wissen:

$$E, V, N \text{ konst.}$$

$$\Rightarrow dE_2 = -dE_1$$

$$dV_2 = -dV_1$$

$$dN_2 = -dN_1$$

einsetzen

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E_1} - \frac{\partial S}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial V_1} - \frac{\partial S}{\partial V_2} \right) dV_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial N_1} - \frac{\partial S}{\partial N_2} \right) dN_1 \stackrel{!}{=} 0$$

muß unabhängig für alle Arten von Änderungen gelten!

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E_1} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S}{\partial E_2} \Rightarrow T_1 = T_2$$

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S}{\partial V_2} \Rightarrow P_1 = P_2$$

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S}{\partial N_2} \Rightarrow \mu_1 = \mu_2$$

$\frac{\partial S_1}{\partial N_1}$
da $S = S_1 + S_2$

Im Gleichgewicht sind Temperatur, Druck und chem. Potential der beide System gleich!

II.8. Kanonisches Ensemble

Motivation: Häufig kann die Energie eines Systems nicht genau festgelegt werden, aber die Temperatur!

Die Statistische Physik benutzt das Kanonische Gleichgewicht

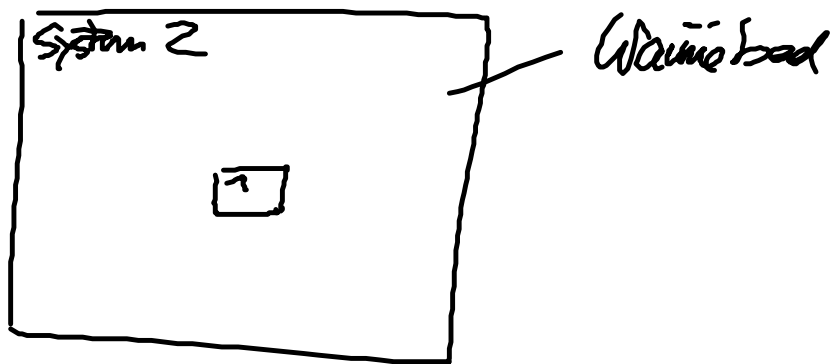
$$T = \text{const}$$

$$V = \text{const}$$

$$N = \text{const}$$

Ziel nun: Herleitung der Verteilung $S_K(\pi)$

Betrachte 2 Systeme, die nur thermischen Kontakt haben



$\text{System 2} \gg \text{System 1}$