

Wie ändert sich die Entropie?

totales Differential: $(*) ds = ds(\epsilon, v, N) = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \epsilon}\right)_{v, N} d\epsilon + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_{\epsilon, N} dv + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial N}\right)_{\epsilon, v} dN$

↳ Informationen, welche Größen bereits gehalten werden

Betrachte Prozess mit $dv = dN = 0$: keine chemische & mechanische Arbeit
 $\Rightarrow d\epsilon$ kann nur durch eine Volumenänderung δQ verursacht werden. Da keine Transformations-
 & andere Energieformen stattdessen, ist dieser Prozess reversibel: $\delta Q = dQ_{rev}$

$\Rightarrow ds = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \epsilon}\right)_{v, N} d\epsilon$ d.h. mit unserer Definition $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \epsilon}\right)_{v, N}$

$\Rightarrow ds = \frac{dQ_{rev}}{T}$ in diesem Sinne ist $\frac{1}{T}$ ein integrierendes Faktor für dQ_{rev}

Betrachte nun Prozess, bei dem $dN = 0$ und $\delta Q = 0 \Rightarrow$ "adiabatisch-reversibel" $\Rightarrow Tds = 0$

$(*) \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_{\epsilon, N} dv = - \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial N}\right)_{\epsilon, v} dN = - \frac{d\epsilon}{\mu dN}$

Da $\delta Q = -pdv \Rightarrow \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_{\epsilon, N} dv = \frac{1}{p} = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_{\epsilon, N}$

Nur $dN \neq 0$: $\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial N}\right)_{\epsilon, v} dN = - \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \epsilon}\right)_{v, N} d\epsilon = - \frac{d\epsilon}{\mu dN}$

oder $\frac{1}{\mu} = - \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial N}\right)_{\epsilon, v}$

\Rightarrow totales Differential der Entropie: $ds = \frac{1}{T} d\epsilon + \frac{1}{p} dv - \frac{1}{\mu} dN$

mit $d\epsilon = Tds - pdv + \mu dN$ bzw. $d\epsilon = dQ_{rev} + dA + \mu dN$

Neben wir die differentielle Form des 1. Hauptsatzes, das eine Verknüpfung zwischen der thermodynamischen Energieformel eines reversiblen Prozesses darstellt.

Thermodynamische Entropie nach Clausius ist $ds = dQ_{rev}/T$. Sind diese & unsere Shannonsche Definition identisch (bezugs S, T)? Da dieser absolut messbar \Rightarrow

$dS_{stat} = dS_{thermo}$

(statistische Entropie $\stackrel{S}{=} \text{thermodyn. Entropie}$)

Damit ist $T = T_{res}$, gewusst, die Entropie zu skalieren. Gleichheit zwischen statist. & thermodyn. GröÙen ergibt sich, wenn $k_B = k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

und $[T] = k_B$.

Für einen allgemeinen (nicht unbed. reversibel) Prozess muss gelten:

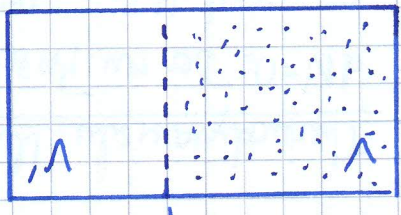
$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \geq \frac{dQ}{T}$$

denn für solche Prozesse gilt $dE_{unw} < \delta A$ (Umwandlung in Wärme) \Rightarrow für best. dE verringert sich der Anspruch an δA .

Für Kreisprozess gilt damit $\oint dS = \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \geq \oint \frac{dQ}{T} \Rightarrow$ bei irrev. Kreisprozess muss das System Wärme abgeben.

Betrachte Expansion eines Gases:

Gas mit N wechselwirkungsfreier Teilchen (ideales Gas), das von Volumen V (wo es equilibriert ist) in Volumen $V+V'$ expandiert & equilibriert \Rightarrow Entropieeffekte?



Berechne Entropie via Zählern: Aufgabszähl. Zählern $= \int \delta(H(\vec{r}) - E) \frac{d^3N}{(2\pi)^3} \frac{d^3p}{(2\pi)^3}$

Zählern. Ausdrücke der Ortskoordinaten ($E = p^2/2m$):

$$Z_{(1)} = \frac{V^N}{N!} \int \delta(H(p_1, p_2, \dots) - E) d^3p \approx Z_{(2)} = \frac{V^N}{(2\pi)^3 N!} \int \delta(H(p_1, p_2, \dots) - E) d^3p$$

Da $E, N = \text{konst.}$ $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)} = k_B \ln \left(\frac{Z_{(2)}}{Z_{(1)}} \right) = k_B \ln \left(\frac{V^N}{V^N} \right) = k_B \ln \left(\frac{V+V'}{V} \right)$

$\Rightarrow \Delta S > 0$.

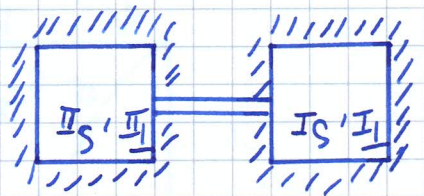
Ist das System abgeschlossen, so dass $dQ_{rev} = 0$, dann gilt das für die Teilchen Entropieänderung des Systems zu jedem Zeitpunkt

$dS \geq 0$

2. Hauptsatz: Der Makrozustand eines abgeschlossenen Systems ist durch ein Maximum

der Entropie im Gleichgewicht ausgehend.

Temperaturausgleich.



Zwei Körper (jev. im Ggw.) mit Temp. $T_I \in T_{II}$ im Kontakt mit einander. Kopplung schwach \Rightarrow Quasiunabhängig.

$S = S_I + S_{II}$ & Erhaltungssätze: $E = E_I + E_{II}$, $V = V_I + V_{II}$, $N = N_I + N_{II}$.

Erhaltung zur Gleichgewichtszeitpunkt so, dass $dS > 0$. Bleibe Volumen & Teilchenzahl erhalten.

$$dE_I = d(E - E_{II}) = -dE_{II}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S_I}{\partial E_I} \right)_{V_I, N_I} dE_I + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} \right)_{V_{II}, N_{II}} dE_{II} = \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) dE_I > 0$$

$T_I < T_{II} \Rightarrow dE_I > 0$ Wärme geht von II nach I, bis Gleichgewicht ($T_I = T_{II}$) herrscht, u.u.

Thermodynamische Ungleichungen Vgl. zu infinitesimalen reversiblen & irrevers. Prozess u.u.

$dN = 0$. Der rev. Prozess kann als Quasistat. Ersatzprozess verstanden werden.

Erhaltung: $dE = dE_{rev} + dA_{rev} = dQ_{rev} + dA_{rev}$

$$\text{mit } dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \geq \frac{dA_{rev}}{T} \Rightarrow dA_{rev} \leq T dS$$

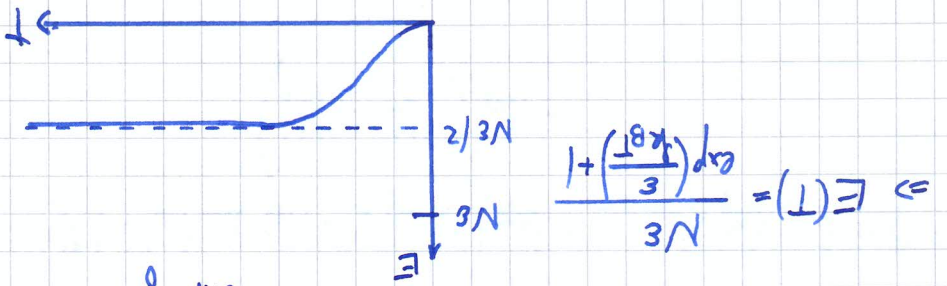
mit $dA_{rev} = dE - T dS$, $dA_{rev} = T dS$

$$\Rightarrow dA_{rev} \geq dE - T dS \quad \& \quad dA_{rev} \leq T dS$$

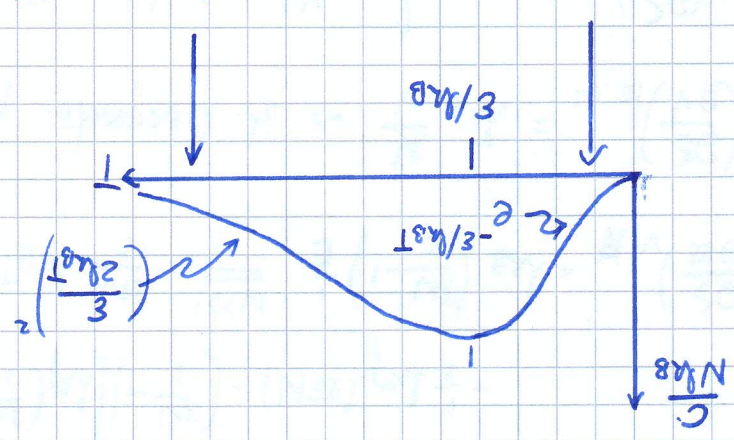
2.3 Anwendungen des Wilsonkanonischen Ensembles

Zwei-Systemsystem: Energiel. E , N Atome mit Besetzungszahlen $\{n_i\}$ & Energien ϵ_i .

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial \ln Z}{\partial E} = \frac{\partial \ln \sum_{\text{unser}} e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i}}{\partial E} = \frac{\ln N \epsilon - E}{k_B}$$

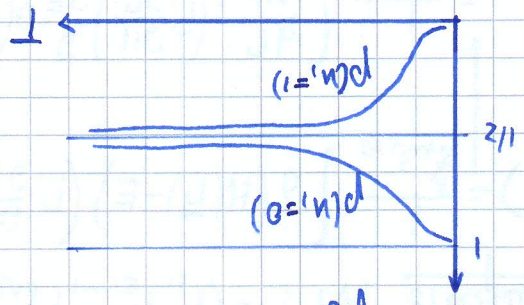


Wärmekapazität $C = \frac{dE}{dT} = Nk_B \left(\frac{E}{k_B T} \right)^2 \exp\left(\frac{k_B T}{E}\right) \left(\exp\left(\frac{k_B T}{E}\right) + 1 \right)^{-2}$



typisch für Systeme mit diskontinuierlichen Energieleveln
Sättigungseffekt

Einsätze der Abhängigkeit $E(T)$ in die unbed. Maxwell, Grenz Zustand mit Oders Erfind



$p(1) = \frac{\exp(-E/k_B T)}{\exp(-E/k_B T) + \exp(-E/k_B T)}$

$p(0) = \frac{1 + \exp(-E/k_B T)}{\exp(-E/k_B T) + 1 + \exp(-E/k_B T)}$

Klassischer idealer Gas. $H = \sum_{3N} p_i^2 / (2m)$

$\Rightarrow Z_{w.k.m.} = \int \delta(H(\vec{p}) - E) \frac{d^3N p_i}{(2\pi)^{3N}} \approx \int Z_{w.k.m.} dE' = \int \Theta(E - H(\vec{p})) \frac{d^3N p_i}{(2\pi)^{3N}}$

mit $y_i = p_i / \sqrt{m}$: $g(E) = \int \Theta(E - \sum y_i^2) d^{3N} y = \frac{m^{3N/2}}{(2\pi)^{3N}} \int \Theta(E - \sum y_i^2) d^{3N} y$

$V_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2+1)} R^d \therefore R = \sqrt{2E}, d = 3N$

$\Rightarrow g(E) = \frac{m^{3N/2} V^N}{\pi^{3N/2} (2E)^{3N/2}} \frac{1}{(2\pi)^{3N} N!} = \frac{m^{3N/2} V^N}{(2\pi)^{3N} N!} \frac{1}{(2E)^{3N/2}}$

$\Rightarrow Z_{w.k.m.} = \frac{d^3 g(E)}{dE} = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2 - 1}}{(2\pi)^{3N} N! (3N/2)}$

$\Rightarrow S = k_B \log Z_{w.k.m.} = k_B \left(N \log V - 3N \log \left(\frac{h}{2\pi} \right) + \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \log(2\pi m E) + \log(2\pi) - \log N! \right) - \log \left[\left(\frac{3N}{2} - 1 \right)! \right]$

3N-dim Kugel

$$\text{Stirling: } S = k_B \left[N \log V - \delta N \log h + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \log(\frac{2\pi m E}{h^2}) + \log(\frac{2\pi m E}{h^2}) + N \log(N-1) - \frac{1}{2} \log(\frac{3N}{2}) - \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left[\log\left(\frac{3N}{2} - 1\right) - 1 \right] - \frac{1}{2} \log \left[2\pi \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \right] \right]$$

$$\approx \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} = k_B \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \frac{1}{E} \stackrel{N \gg 1}{\approx} \frac{3N}{2} k_B T$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} = k_B \frac{N}{V} \Rightarrow \text{id. Gasgesetz: } pV = N k_B T = n R T$$

$$\frac{1}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} = - k_B \left\{ \log \frac{V}{N} + \log \frac{1}{\lambda^3 k_B T} + \log k_B T \right\} \Rightarrow \mu = k_B T \log \left(\lambda^3 \frac{N}{V} \right)$$

mit $\lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi m k_B T}$ thermische Wellenlänge.

Gleichverteilungssatz mit $\vec{\Gamma} = (\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_{6N})$ betrachte wir Mikrozustände des Form $\langle \Gamma_i, \frac{\partial H}{\partial \Gamma_i} \rangle$

$$\langle \Gamma_i, \frac{\partial H}{\partial \Gamma_i} \rangle = \frac{1}{\sum_{\text{Mikroz.}} \int \delta(H(\vec{\Gamma}) - E) \left(\Gamma_i \frac{\partial H}{\partial \Gamma_i} \right) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}} \quad , \quad \delta(x) = \frac{d\theta(x)}{dx}$$

$$= \frac{1}{\sum_{\text{Mikroz.}} \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \left(\Gamma_i \frac{\partial H}{\partial \Gamma_i} \right) \frac{\partial}{\partial E} \theta(E - H(\vec{\Gamma}))} = \frac{1}{\sum_{\text{Mikroz.}} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} \left(\Gamma_i \frac{\partial H}{\partial \Gamma_i} \right) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}}$$

$$= \frac{1}{\sum_{\text{Mikroz.}} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} \Gamma_i \frac{\partial(H-E)}{\partial \Gamma_i} \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}}$$

$$\text{mit } \Gamma_i \frac{\partial(H-E)}{\partial \Gamma_i} = \frac{\partial(H-E) \Gamma_i}{\partial \Gamma_i} - (H-E) \delta_{ij}$$

im $\int_{H \leq E}$ liefert dieser Term nur Oberflächenbeiträge (Gours'scher Satz) die wegen $H=E$ zu null werden

$$\Rightarrow \langle \Gamma_i, \frac{\partial H}{\partial \Gamma_i} \rangle = \frac{\delta_{ij}}{\sum_{\text{Mikroz.}} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} (E-H) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}} = \frac{\delta_{ij}}{\sum_{\text{Mikroz.}} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} \left[\int_{E+\Delta E-H}^E \frac{d\Gamma'}{h^{3N} N!} - \int_{E-H}^{E-H+\Delta E} \frac{d\Gamma'}{h^{3N} N!} \right]}$$

$$= \frac{\delta_{ij}}{\sum_{\text{Mikroz.}} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E+\Delta E} d\Gamma + \frac{1}{\Delta E} \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} (E-H) d\Gamma}$$

$$\left| \frac{1}{h^E} \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} (E-H) d\Gamma \right| \leq \frac{1}{\Delta E} \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} |E-H| d\Gamma \leq \frac{1}{\Delta E} \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} \Delta E d\Gamma \sim \Delta E$$

Jedes quadratische Formelsgrad in H liegt mit $\lambda_{BT}/2$ zum Gleichverteilungssatz bei.
 Bsp.: obiges Molekül $\circ - \circ - \circ$ $f=7$

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \lambda_{BT} \Rightarrow \left\langle \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{\lambda_{BT}}{2}$$

Gibt Γ_i mit λ_{BT} in H an, so folgt, dass mit $H_i = \frac{1}{2} \lambda_{BT}$

$$\text{Für jedes Tripel } \vec{p} = (p_1, p_2, p_3) \Rightarrow \left\langle \frac{1}{2} p_i^2 \right\rangle = \frac{2}{3} \lambda_{BT}$$

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \frac{p_i}{m_i} \right\rangle = \lambda_{BT}$$

$$H = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q_1, q_2, \dots, q_3N)$$

$m_1 = m_2 = m_3, m_4 = m_5 = m_6$

Dies ist der Gleichverteilungssatz (Äquipartitionssatz).

$$\Rightarrow \left\langle \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \delta_{ij} \left\langle \frac{\partial \log Z_{w.k.}}{\partial p_i} \right\rangle = \delta_{ij} \left\langle \frac{\partial \log Z_{w.k.}}{\partial p_i} \right\rangle = \lambda_{BT} \delta_{ij}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \log Z_{w.k.}}{\partial E} = \frac{\partial \log Z_{w.k.}}{\partial \log E} \cdot \frac{\partial \log E}{\partial E} = \frac{\partial \log Z_{w.k.}}{\partial \log E} \cdot \frac{1}{E}$$

Mit Hilfe δE von Hypothese $H(\vec{r}) = E \Rightarrow Z_{w.k.} \approx Z_{w.k.} \cdot \delta E$

$$\delta V = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2+1)} (R^d - (R-\delta R)^d) \xrightarrow{d \rightarrow \infty} \delta R \ll R \Rightarrow \frac{\delta V}{V} \approx 1$$

Diese δR hat Volumen:

Im hochdim. Raum ist alles Volumen außer Oberfläche vernachlässigbar \Rightarrow kugelschale mit

$$\Rightarrow \left\langle \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{\partial \log Z_{w.k.}}{\partial p_i} = \delta_{ij} \left\langle \frac{\partial \log Z_{w.k.}}{\partial p_i} \right\rangle$$

$$\frac{\partial \log Z_{w.k.}}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \int \theta(E-H) \frac{1}{3^N N!} d\Gamma = \int \delta(E-H) \frac{1}{3^N N!} d\Gamma = Z_{w.k.}$$

$$\text{mit } \Delta E \rightarrow 0: \left\langle \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{\partial \log Z_{w.k.}}{\partial p_i} = \delta_{ij} \frac{\partial \log Z_{w.k.}}{\partial p_i}$$