

Wdh: Entropie des idealen Gas (Klassisch)

$$\frac{S}{N} = k_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln \frac{\sqrt{m} E}{3k^2 N} + \frac{5}{2}$$

allgemein:
thermodynamische intensive Parameter

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V, N} \quad \text{etc.}$$

Einsetzen in das totale Differential für $S(E, V, N)$

$$\Rightarrow \text{1. HS der Thermodynamik} \quad \boxed{dE = Tds - PdV + \mu dN}$$

* quasi-statisch *
so langsam, dass das System in jedem Moment als relaxiert betrachtet werden kann

Formulierung gültig für
quasi-statisch und
reversibel!
(umkehrbar!)

Zum 1. Term auf der rechten Seite:

$$T ds = \delta Q$$

Zu- oder
abgeführte Wärme

für quasistatisch +
reversibel!

2. HS der Thermodynamik

allgemeinere Form des 2. HS

$$T ds \geq \delta Q \quad (*)$$

" = " für reversible Prozesse

" > " für irreversible Prozesse

Spezialfall

abgeschlossenes / isoliertes System \rightarrow
d.h. $\delta Q = 0$

also
keine Wärme-
zu- oder
Abfuhr

Einsetzen in (*) \Rightarrow

$$T ds \geq 0$$

Interpretation

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann also nur zunehmen!

Andererseits:
folgt

$$T ds = 0$$

für reversible Prozesse, d.h. im Gleichgewicht

⇒ Im Gleichgewicht ist die Entropie maximal!

Veranschaulichung des Anwachses der Entropie (hier nur kurz, später genauer)

Gas im Kasten (isoliert)



①

Trennwand

Alle N Teilchen sind in V_1

Trennwand weg



Wird gleichgewärmt!

②

Endzustand



Alle N Teilchen sind in V
(GesamtVolumen)

③

es gilt:

$$V > V_1$$

$$S^{③} = S^{\text{Ende}} > S^{①} = S^{\text{Anfang}}$$

$$S^{\text{Ende}} - S^{\text{Anfang}} > 0$$

II.7 Relationen für das ideale Gas

Ausgangspunkt:

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

(im thermodyn. Limit)

Temperatur:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N} = N k_B \frac{3}{2} \frac{1}{\frac{4\pi m E}{3h^2 N}} \cdot \frac{4\pi m}{3h^2 N} \\ &= \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{E} \end{aligned}$$

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

Klassische Zustandsgleichung
(allg.: $E = E(T, V, N)$)

man sieht:

Die Energie des idealen Gases hängt nicht von V ab! Das ist anders im wechselwirkenden System!

~~Die~~ Druck:

$$P = T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E, N} = N k_B T \frac{1}{V/N} \cdot \frac{1}{N} = \frac{N k_B T}{V}$$

Sei $\rho = \frac{N}{V}$ Teilchendichte

$$\Rightarrow P = \rho k_B T$$

„thermische Zustandsgleichung“

chemisches Potential

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

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

$$= \dots = -k_B T \ln \frac{V}{N} - k_B T \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3h^2 N}$$

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

$$\mu = -k_B T \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} k_B T \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2}$$

siehe ein:

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

thermische de Broglie Wellenlänge

$$\rightarrow \left(\frac{1}{k_B}\right)^{-1} \mu = \ln g \lambda^3$$

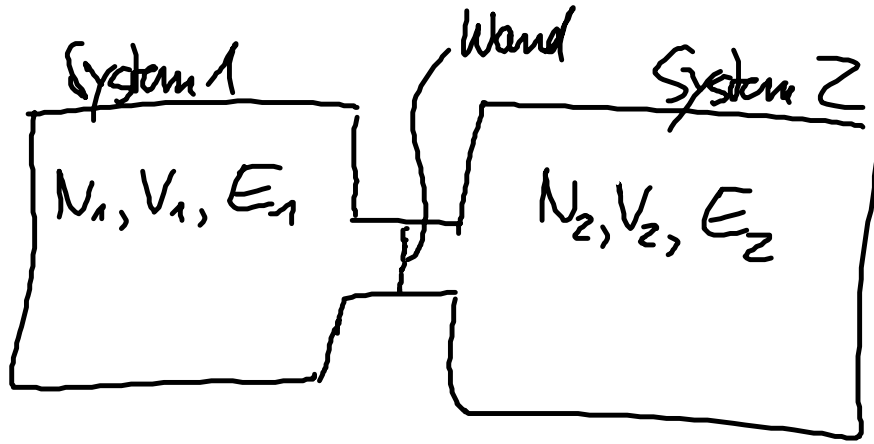
$$\boxed{\beta \mu = \ln g \lambda^3} \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{k_B}$$

man sieht an diesen expliziten Gleichungen für das ideale Gas:

P, μ hängen nur von intensiven Parametern (d.h. $\beta, \beta = \frac{1}{k_B}, \lambda$) ab, da sie selber intensiv sind!

II.8. Gleichgewichtsbedingungen für 2 Systeme

Wir betrachten 2 Systeme im "Kontakt"



- Wand sei durchlässig für Wärme, für Teilchen, und sie sei verschiebbar
- Gesamtsystem sei abgeschlossen!

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

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

$$E = \text{const}$$

Annahme:

$$E \approx E_1 + E_2$$

↗
Gesamtenergie

d.h. "sehr schwache" Wechselwirkung zw. den Systemen!

"Realisierung":

Fläche der Kontaktwand ist

sehr klein gegenüber den
Volumina V_1, V_2

(makroskopische)

⇒ Im Wandbereich befinden sich relativ nur wenige
Teilchen, die mit denen des anderen System wechselwirken!

Betrachte nun die Gesamtentropie

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

~~Be~~ Benutze nun den 2. HS für reversible
Vorgänge (quasistatisch)
 $T ds = dQ$
 $= 0$ da Gesamtsystem
isoliert

⇒ $ds = 0$ Entropie ist maximal im
Gleichgewicht

totales Differential von S

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

benutze: $E = E_1 + E_2 = \text{const} \Rightarrow dE_2 = -dE_1$
 $V = V_1 + V_2 = \text{const} \Rightarrow dV_2 = -dV_1$
 $N = N_1 + N_2 = \text{const} \Rightarrow dN_2 = -dN_1$

Einsatz

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

benutze: $dS = 0$

Fordere, dass dies unabhängig für alle Änderungen der Variablen gilt

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S}{\partial E_2} \Leftrightarrow T_1 = T_2$$

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S}{\partial V_2} \Leftrightarrow P_1 = P_2$$

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

D.h.: Im Gleichgewicht sind
Temperatur, Druck, und
chem. Potential der beiden
Subsysteme gleich!

II.9. Kanonisches Ensemble

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

Die Statist. Physik benutzt dafür das Kanonische Ensemble

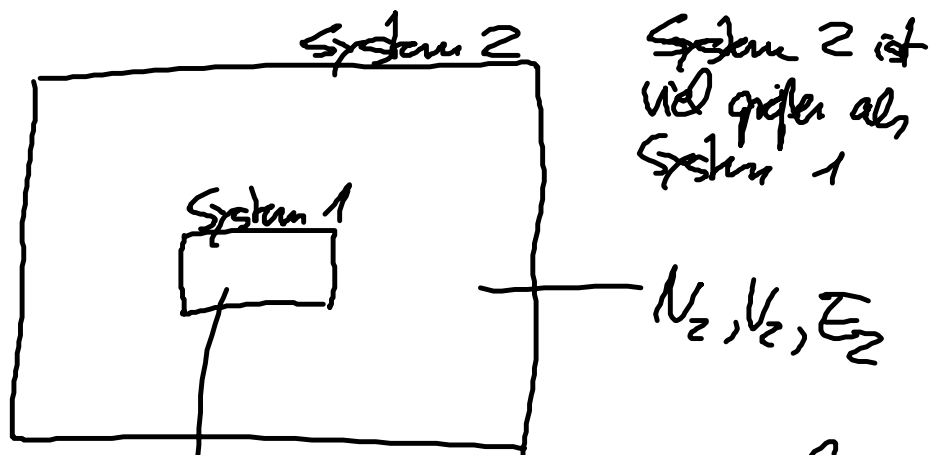
$$\rightarrow T = \text{const}$$

$$V = \text{const}$$

$$N = \text{const}$$

Herleitung der Phasenraumdicke $g(\Gamma)$??

Betrachte 2 Systeme im thermischen Kontakt
(also Wärme austausch möglich, aber kein Teilchen-
oder Volumen austausch)



System 2 ist
viel größer als
System 1

N_1, V_1, E_1
 $N_1, V_1 = \text{const}$
 E_1 nicht konstant
 $E \propto E_1 + E_2$

$$\Rightarrow T_1 = T_2 = T$$

Gesamt System isoliert
 $N = N_1 + N_2 = \text{const}$
 $V = V_1 + V_2 = \text{const}$
 $E = \text{const}$

System 2 wirkt
als Wärme- bzw.
Kältebad für
System 1!

Ausgangspunkt.

mikrokanonische Verteilung für das

Gesamtsystem

$$S_{MK}(\Gamma_1, \Gamma_2) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N)} & \text{für } E \leq H_1(\Gamma_1) + H_2(\Gamma_2) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\text{mit } \Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N_1} N_1! h^{3N_2} N_2!} \int_{\substack{d\Gamma_1 \\ d\Gamma_2 \\ E \leq H_1(\Gamma_1) + H_2(\Gamma_2) \leq E + \Delta E}}$$

Wir interessieren uns nun für
Subsystem 1!

→ definiere reduzierte Verteilung

$$S(\Gamma_1) = \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int d\Gamma_2 S_{MK}(\Gamma_1, \Gamma_2)$$

$$E - H_1(\Gamma_1) \leq H_2(\Gamma_2) \leq E + \Delta E - H_1(\Gamma_1)$$

Integrieren über alle Mikrozustände
 von System 2 ("Bad") zu festem
 $E, H_1(\Gamma_1)$

Einsetzen von $\mathcal{Z}_{MH}(\Gamma_1, \Gamma_2)$

$$\Rightarrow g(\Gamma_1) = \frac{\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1))}{\Omega(E, V, N)}$$

mit $\Omega_2(E - H_1(\Gamma_1)) =$

Zentrale Idee nun:

System 2 (Bad) ist
 sehr viel größer als
 System 1 ..

$$\frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int d\Gamma_2$$

$$E - H_1(\Gamma_1) \leq H_2(\Gamma_2) \leq E_1 \leq E - H_1(\Gamma_1)$$

$\Rightarrow E_2 \gg H_1(\Gamma_1)$ für alle
 Mikrozustände
 in System 1

$\Rightarrow E \gg H_1(\Gamma_1)$ für alle Γ_1 !!

\Rightarrow Machte Taylorentwicklung von

in $\mathcal{Q}_2(E - H_1(\Gamma_1))$ um $H_1 = 0$!!