

Wk: Entropie des idealen Gas (Masse m)

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

allgemein:
thermodynamische intensive Parameter

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

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

$$\Rightarrow \text{1. AS der Thermodynamik} \quad \boxed{dE = T ds - PdV + \mu dN}$$

'quasistatisch',
so langsam, dass das System in jedem Moment als relativ betrachtet werden kann

Formulierung gültig für
quasistatisch und
reversibel!
Kumulationen!)

Zum 1. Tem auf der rechten Seite.

$$Tds = \delta Q$$

Zu- oder
abgeführte Wärme

für quasistatische +
reversible!

2. HS der Thermodynamik

allgemeine Form des 2. HS

$$Tds \geq \delta Q \quad (*)$$

" = " 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

$$Tds \geq 0$$

Interpretation

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann also nur zunehmen!

Andererseits:
folgt

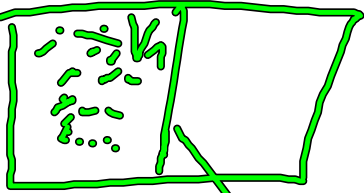
$$TdS = 0$$

für reversible Prozesse, d.h. im Gleichgewicht

⇒ Im Gleichgewicht ist die Entropie maximal!

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

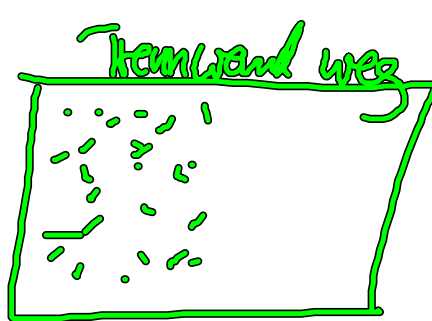
Gas im Kasten (isoliert)



①

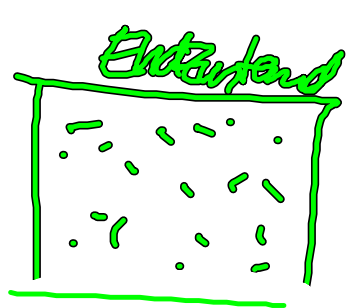
Teilwand

Alle N Teilchen sind in V_1



Wird gleichmäßig!

②



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

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

(im thermodyn. Limit)

Temperatur:

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

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

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

man sieht:

Die Energie des idealen Gases hängt nicht von V ab! Das ist anders an wechselwirkenden Systemen!

~~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

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

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

$$- k_B T N \frac{\partial}{\partial N} \left(-\ln N - \frac{3}{2} \ln N \right)$$

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

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

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

siehe auch:

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

thermische de Broglie Wellenlänge

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

$$\boxed{\beta \mu = \ln g \lambda^3}$$

$$\text{mit } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

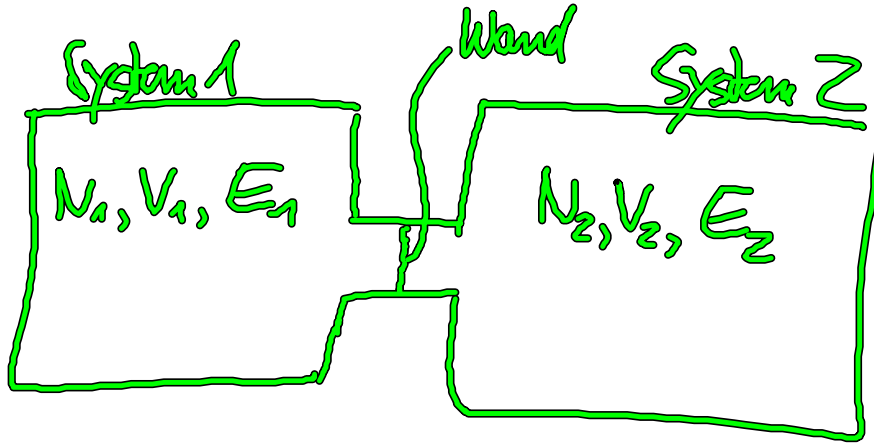
man sieht an diesen expliziten
Gleichungen für das ideale Gas:

P, μ hängen nur von intensiven

Parametern (d.h. $S, \beta = \frac{1}{k_B T}, \lambda$)
ab, da sie selbst intensiv sind!

II.8. Gleichgewichtsbedingungen für 2 Systeme

Wir betrachten 2 Systeme im "Kontakt"



- Wand sei durchlässig für Wärme, für Teilchen, und sei 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 dem
Volumen V_1, V_2

(makroskopische)

⇒ Im Gleichgewicht befindet sich relativ zur Umgebung
Teilchen, die mit denen des anderen Systems wechselwirken!

Betrachte nun die Gesamtheit

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

Benutze nun den 2. HS für reversible
Vorgänge $T ds = dQ$ (quasi-statisch)
 $= 0$ 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: $E = E_1 + E_2 = \text{const}$
 $V = V_1 + V_2 = \text{const}$
 $N = N_1 + N_2 = \text{const}$

$$\Rightarrow dE_2 = -dE_1$$

$$dV_2 = -dV_1$$

$$dN_2 = -dN_1$$

Einssetzen

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

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

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

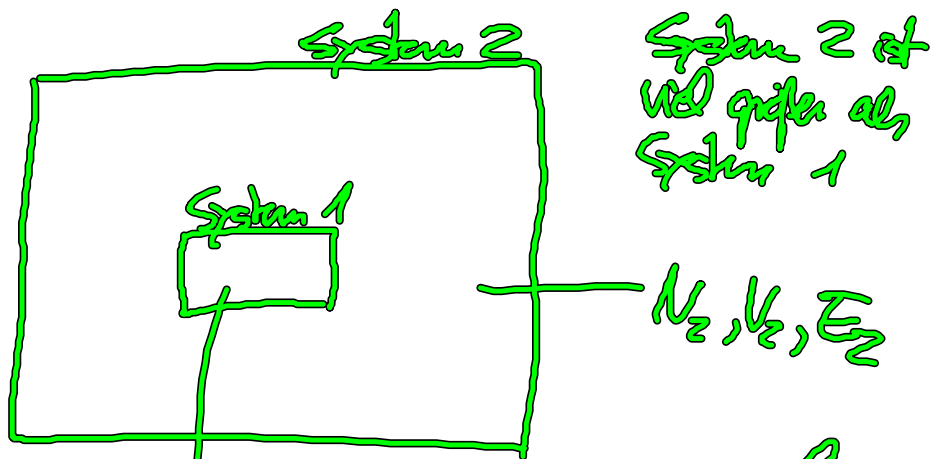
$$V = \text{const}$$

$$N = \text{const}$$

Herleitung der Phasendicke $g(r)$??

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_2, V_2, E_2

N_1, V_1, E_1

$N_1, V_1 = \text{const}$

E_1 nicht konstant

$E \approx E_1 + E_2$

$$\Rightarrow T_1 = T_2 = T$$

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

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

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

Wir interessieren uns nun für
Subsystem 1!

→ definiere reduzierte Verteilung

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

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

Integrieren über alle Mikrozustände
 von System 2 ("Bad") zu Gesamt
 $E, H_2(\Gamma_2)$

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 ..

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

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

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

$\Rightarrow E \gg H_n(\tau_n)$ für alle τ_n !

\Rightarrow Machte Taylorentwicklung von

Um $\Sigma_2(E - H_n(\tau_n))$ um $H_n = 0$!