

2.4. Entropie von Gleichgewichtszuständen

Terminologie

- Def.: Extensive thermodynamische Variable sind additiv bei Systemzusammenführung

$$\text{Gesamtsystem } \Sigma = \Sigma_{\text{I}} + \Sigma_{\text{II}}$$

$$\text{Extensive Var. } \langle M \rangle = \langle M \rangle_{\text{I}} + \langle M \rangle_{\text{II}}$$

NB: einheitliche Notation
für klass. Mechanik oder QM

$$\langle M \rangle = \int d\xi \rho(\xi) M(\xi) = \text{tr}(\rho M)$$

Bsp. $\left. \begin{array}{l} \text{Volumen } V \\ \text{innere Energie } U \\ \text{Teilchenzahl } N \\ \text{Magnetisierung } M \end{array} \right\} \sim V$

- Def.: Intensive thermodyn. Variable nehmen bei thermodyn. GG zwischen 2 Subsystemen denselben Wert an:

Bsp. $\left. \begin{array}{l} \text{Druck } p \\ \text{Temperatur } T \end{array} \right\}$

intensiv. Variable $\lambda = \lambda_{\text{I}} = \lambda_{\text{II}}$

allgemein: λ_ν heißt thermodynamische konjugierte intensive Kontaktvariable zu $\langle M^\nu \rangle$.

(Lagrange Multiplikatoren)

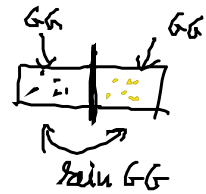
NB: Die aus den extensive Variablen $\langle M^\nu \rangle$ gebildeten Dichten $m^\nu = \frac{\langle M^\nu \rangle}{V}$ sind intensiv aber nicht thermodyn. konj. Kontaktvariablen.

Satz: Sind 2 Systeme im GG mit einem 3. System, so sind sie auch untereinander im GG („Transitivität“)

Absolutes GG: alle Subsysteme untereinander im GG

Relatives GG: (geklemmtes GG)

Subsysteme sind untereinander im GG aber nicht untereinander



Thermodyn. Prinzip: In jeder extensiven thermodyn. Variable $\langle M^u \rangle$ gibt es eine Wand (Hemmung), die bzgl. ihrem Austausch isolierend ist.

- (Bsp.)
- $V \rightarrow$ unverschiebbare Wand
 - $U \rightarrow$ wärme isolierende Wand
 - $N \rightarrow$ nicht permeable Wand
 - $Q \rightarrow$ elektrisch isolierende Wand

Explosives Gas: geklemmtes GG der chem. Komponenten bis zur Zündung oder bis zur Zugabe eines Katalysators.

Historisch: Rudolf Clausius 1865: Namensgebung: Entropie
in turning point

„Energieform in der sich am Ende alles reversibel verwandelt: „nutzlose Wärme““

Ausgangspunkt: Experimente, dass Wärme nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden kann. \emptyset

Statistisch

Einführung einer weiteren extensiven thermodyn. Größe:

Entropie $S \rightarrow$ Existenz irreversiblen Prozessen

Entropie - Postulat: (Clausius 1865)

In jedem isolierten thermodyn. System gibt es ^{eine} eindeutige Zustandsfunktion $S(\langle M^1 \rangle, \langle M^2 \rangle, \dots, \langle M^n \rangle)$ die mit wachsender Zeit nicht abnehmen.

Bem: $\langle M^v \rangle$ ist der Mittelwert der v-ten Variable nicht das v-te Moment

$$\lambda_v M^v = \sum_v \lambda_v M^v$$

↓
der Mittelwert
der v-ten
Kerngröße

M^1 : Energie
 M^2 : Teilchenzahl

Def: Zustandsfunktion hängt nur von gegenwärtigen thermodyn. Zustand, nicht von der Vorgeschichte ab.
(nicht abhängig von Prozessführung)

Verknüpfung der Statistik mit der Phänomenologischen Thermodyn.
(Fundamentalmittelwert)

$$S(\langle M^v \rangle) = -k_B \mathcal{I}(\langle M^v \rangle)$$

Entropie ↓ ↓ → fehlende Information

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K} = \text{Boltzmann-Konstante}$$

I: Shannon Information
 (kann nicht gemessen, nach
 letzter Messung)
 eindeutig abhängig von $\langle M^v \rangle$
 durch Prinzip der vorurteilsfreien
 Schätzung.

$$S = \frac{e^{-\sum \lambda_v M^v}}{Z}$$

für gegebene $\langle M^v \rangle$;
 $I = \int S \ln p$

→ Grundlage der statistischen GG-Thermodynamik.

Eigenschaften der Entropiegrundfunktion:

(i) I ist additiv für unkorrelierte Subsysteme
 $\Rightarrow S$ ist extensiv

(ii) Gibbs'sche Fundamentalrelation

$$dS = k \lambda_v d\langle M^v \rangle$$

mit

$$\frac{\partial S}{\partial \langle M^v \rangle} = k \lambda_v$$

Anwendung: kanonische Verteilung

$$dS = k \beta dU$$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = k \beta =: \frac{1}{T}$$

$$\lambda_1 = \beta = \frac{1}{kT}$$

Definition der absoluten
 Temperatur T

β thermodyn. konj. intensive Variable zu U

\Rightarrow Bei Energieaustausch zwischen 2 Subsystemen
 ist T im GG gleich.

Bem.: Temperatur ist als Größe neu in der
 Thermodynamik.

Quasistatischer Prozess (reversibel):

Folge von GG-Zuständen. Voraussetzung: Zeitdilatierung zwischen Prozessgeschw. und Einstellung des GG. und Einstellung des GG.

Arbeitskoordinaten (äußere Parameter):

Extensive thermodynamische Variable, durch die ohne Änderung der materiellen Zusammensetzung, von außen auf das System eingewirkt wird.

(Bsp.) V



• quasistatisch geleistete Arbeit am System:

$$\delta W = -p dV \quad (> 0 \text{ falls } dV < 0 \text{ Kompression})$$

p Druck

Druckensemble:

$$\begin{aligned} \text{tr}(\hat{\rho} \hat{H}) &= U \quad \leftarrow \langle H \rangle \\ \text{tr}(\hat{\rho} \hat{V}) &= V \quad \leftarrow \langle V \rangle \end{aligned} \quad , \quad \begin{aligned} \rightarrow \lambda_1 &= \frac{1}{kT} \\ \rightarrow \lambda_2 &= ? \end{aligned}$$

↙ zustatzenendes Volumen

$$\rightarrow \hat{\rho} = e^{\psi - \beta \hat{H} - \lambda_2 \hat{V}}$$

$$dS = \underbrace{k\beta}_{\frac{1}{T}} dU + \underline{k\lambda_2} dV$$

$$\Rightarrow \lambda_2 = \frac{P}{kT}$$

Def.: $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = k\lambda_2 =: \frac{P}{T}$

dann gilt in Übereinstimmung mit der phänomenologischen Thermodynamik der 1. Hauptsatz:

Wir wissen $dU = \delta Q + \delta W$
 $dU = Tds - pdV$

→ Energie Zustandsfunktion eines thermodyn. Systems $U(S, V)$.