

Wie ändert sich die Entropie?

$$\text{totales Differential: } dS = dS(E, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} dN$$

Information, welche Größen konst. gehalten werden

Betrachte Prozess mit $dV = dN = 0$: keine chemische & mechanische Arbeit

$\Rightarrow dE$ kann nur durch eine Wärmeänderung δQ verursacht werden. Da keine Transformation in andere Energieformen stattfindet, ist dieser Prozess reversibel: $\delta Q = dQ_{\text{rev}}$

$$\Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} dQ_{\text{rev}} \quad \text{mit unserer Definition} \quad \underline{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N}}$$

$$\Rightarrow \underline{dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}} \quad \text{in diesem Sinne ist } \frac{1}{T} \text{ ein integrierender Faktor für } dQ_{\text{rev}}$$

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

$$\stackrel{(*)}{\Rightarrow} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} dV = - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} dE = - \frac{dE}{T}$$

$$\text{Da } \delta A = -pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N} dV = \frac{pdV}{T} \Rightarrow \underline{\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N}}$$

$$\text{Nur } dN \neq 0: \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} dN = - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N} dE = - \frac{dE}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V} dN = - \frac{\mu dN}{T}$$

$$\text{oder } \underline{\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V}}$$

$$\Rightarrow \text{totales Differential der Entropie: } dS = \underline{\frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN}$$

$$\text{mit } \underline{dE = TdS - pdV + \mu dN} \quad \text{bzw.} \quad \underline{dE = dQ_{\text{rev}} + dA + \mu dN}$$

haben wir die differentielle Form des 1. Hauptsatzes, der eine Verknüpfung zwischen den thermodynamischen Energieformen eines reversiblen Prozesses darstellt.

Thermodynamische Entropie nach Clausius ist $dS = dQ_{\text{rev}}/T$. Sind diese & unsere Shannon'sche Definition identisch (betrags S, T)? Da dQ_{rev} absolut messbar $\Rightarrow$

$$dS_{\text{stat}} T_{\text{stat}} = dS_{\text{thermo}} T_{\text{thermo}} \quad \left(\text{statistische Entropie} \cdot \bar{\epsilon} = \text{thermodyn. d. Entropie} \cdot T \right)$$

Damit $T_{stat} = T_{thermo}$, genügt es, die Entropie zu skalieren. Gleichheit zwischen statist. & thermodyn. Größen ergibt sich, wenn $k_B = k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Wsec/K}$, und $[T] = K$.

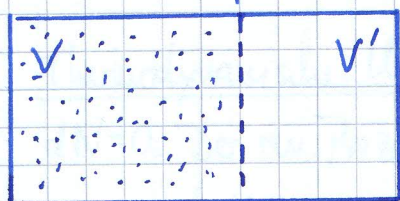
Für einen allgemeinen (nicht unbed. reversiblen) Prozess muss gelten:

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

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

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

Betrachte Expansion eines Gases:



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

Berechne Entropie via Zustände: Anfangszust. $Z_{mikro}^{(1)} = \int \delta(H(\vec{p}) - E) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$. Endzustand:

$Z_{mikro}^{(2)}$. Ausintegration der Ortskoordinaten ($E = p^2/2m$):

$$Z_{mikro}^{(1)} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int \delta(H(p_1, p_2, \dots) - E) d\Gamma_p \quad \& \quad Z_{mikro}^{(2)} = \frac{(V+V')^N}{h^{3N} N!} \int \delta(H(p_1, p_2, \dots) - E) d\Gamma_p$$

Da $E, N = \text{konst.}$:

$$\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)} = \log \left(\log Z_{mikro}^{(2)} - \log Z_{mikro}^{(1)} \right) = \log \log \frac{Z_{mikro}^{(2)}}{Z_{mikro}^{(1)}} = N \log \log \frac{V+V'}{V}$$

$$\Rightarrow \Delta S > 0.$$

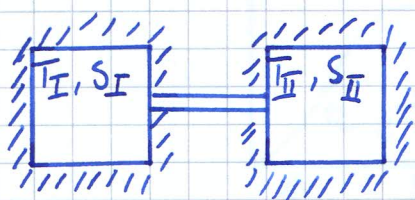
Ist das System abgeschlossen, so dass $dQ_{irrev} = 0$, dann gilt damit für die zeitliche Entwicklung des Systems zu jedem Zeitpunkt

$$dS \geq 0$$

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

der Entropie im Gleichgewicht ausgezeichnet.

Temperaturausgleich.



Zwei Körper (jew. im Gl/gw.) mit Temp. T_I & T_{II} in Kontakt mit einander. Kopplung schwach $\Rightarrow$ Quasunabhängigk.

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

Entwicklung zum Gleichgewicht zu jedem Zeitpunkt so, dass $dS > 0$. Bleiben Volume & Teilchenzahl erhalten.

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

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

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

Thermodynamische Ungleichungen Vgl. zw. infinitesimalen reversiblen & irrev. Prozess mit $dN=0$. Der rev. Prozess kann als quasistat. Ersatzprozess verstanden werden.

Energieerhaltung: $dE = \delta Q_{rev} + \delta A_{rev} = \delta Q_{irrev} + \delta A_{irrev}$

$$\text{mit } dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \geq \frac{\delta Q_{irrev}}{T} \Rightarrow \delta A_{rev} \leq \delta A_{irrev}$$

$$\text{mit } \delta A_{rev} = dE - TdS, \delta Q_{rev} = TdS$$

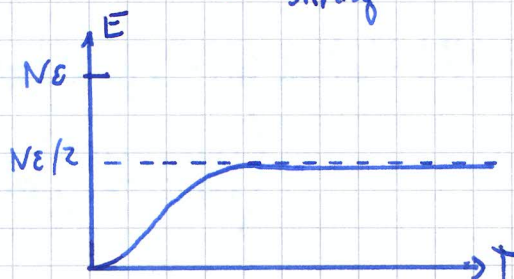
$$\Rightarrow \delta A_{irrev} \geq dE - TdS \quad \& \quad \delta Q_{irrev} \leq TdS.$$

2.3 Anwendungen des mikrokanonischen Ensembles

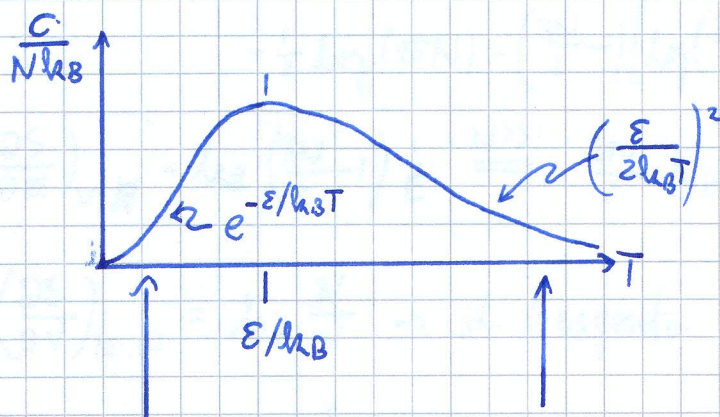
Zweizustandssystem: Energie E , N Atome mit Besetzungszahlen $\{n_i\}$ & Energien $0, \varepsilon$.

$$\text{Gleichgewichtstemperatur } \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_N \stackrel{\text{unserer Erg. mit Stirling}}{=} - \frac{\ln 3}{\varepsilon} \log \frac{E}{N\varepsilon - E}$$

$$\Rightarrow E(T) = \frac{N\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + 1}$$



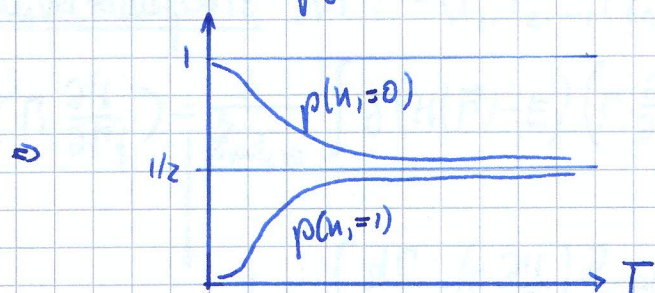
Wärmekapazität $C = \frac{dE}{dT} = N k_B \left(\frac{E}{k_B T} \right)^2 \exp\left(\frac{E}{k_B T} \right) \left(\exp\left(\frac{E}{k_B T} \right) + 1 \right)^{-2}$



typisch für Systeme mit
Energiehöhlen

Sättigungseffekt

Einsetzen der Abhängigkeit $E(T)$ in die unbed. Wahrsch., einen Zustand mit Oeder E zu finden



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

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

Klassische ideale Gas. $H = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 / (2m)$.

$$\Rightarrow Z_{\text{mikro}} = \int \delta(H(\vec{p}) - E) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \sim \varphi(E) = \int_0^E Z_{\text{mikro}} dE' = \int \Theta(E - H(\vec{p})) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!}$$

$$\text{mit } y_i = p_i / \sqrt{m}: \varphi(E) = \frac{m^{3N/2}}{h^{3N} N!} \int \Theta(E - \sum y_i^2) d^{3N} x d^{3N} y = \frac{m^{3N/2}}{h^{3N} N!} V^N \underbrace{\int \Theta(E - \sum y_i^2) d^{3N} y}_{\text{3N-dim Kugel}}$$

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

$$\Rightarrow \varphi(E) = \frac{m^{3N/2} V^N}{h^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2} (2E)^{3N/2}}{\frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}$$

$$\Rightarrow Z_{\text{mikro}} = \frac{d\varphi(E)}{dE} = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2 - 1} 2\pi m}{h^{3N} N! \Gamma(3N/2)}$$

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

Stirling: $S = k_B \left\{ N \ln V - 3N \ln h + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln(2\pi m E) + \ln(2\pi m) - N(\ln N - 1) - \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left[\ln\left(\frac{3N}{2} - 1\right) - 1 \right] - \frac{1}{2} \ln\left[2\pi \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \right] \right\}$ 61

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

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

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

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

Gleichverteilungssatz Mit $\vec{\Gamma} = (\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_{6N})$ betrachten wir Mittelwerte der Form $\langle \Gamma_i \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j} \rangle$

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \langle \Gamma_i \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j} \rangle = \frac{\delta_{ij}}{\sum_{\text{mikro}}} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} (E - H) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = \frac{\delta_{ij}}{\sum_{\text{mikro}}} \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \left(\int_{H \leq E + \Delta E} (E - H) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} - \int_{H \leq E} (E - H) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} \right)$$

$$= \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\delta_{ij}}{\sum_{\text{mikro}}} \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\int_{H \leq E + \Delta E} d\Gamma + \frac{1}{\Delta E} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} (E - H) d\Gamma \right)$$

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

mit $\Delta E \rightarrow 0$: $\langle \Gamma_i, \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \frac{\delta_{ij}}{\bar{Z}_{\text{mikro}} h^{3N} N!} \int_{H \leq E} d\Gamma \equiv \frac{\delta_{ij} \bar{Z}_{\text{mikro}}}{\bar{Z}_{\text{mikro}}}$

$$\frac{\partial \bar{Z}_{\text{mikro}}}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \int \cdot \Theta(E-H) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = \int \delta(E-H) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} = \bar{Z}_{\text{mikro}}$$

$$\Rightarrow \langle \Gamma_i, \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \frac{\delta_{ij} \bar{Z}_{\text{mikro}}}{\partial \bar{Z}_{\text{mikro}} / \partial E} = \delta_{ij} \left(\frac{\partial \log \bar{Z}_{\text{mikro}}}{\partial E} \right)^{-1}$$

Im hochdim. Raum ist alles Volumen an der Oberfläche konzentriert $\Rightarrow$ Kugelschale mit Dicke δR hat Volumen:

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

Mit Dicke δE um Hypersfläche $H(\vec{\Gamma})=E \Rightarrow \bar{Z}_{\text{mikro}} \hat{=} Z_{\text{mikro}} \cdot \delta E$

$$\Rightarrow \frac{\partial \log \bar{Z}_{\text{mikro}}}{\partial E} = \frac{\partial \log Z_{\text{mikro}}}{\partial E} + \frac{\partial \log \delta E}{\partial E} = \frac{\partial \log Z_{\text{mikro}}}{\partial E}$$

$$\Rightarrow \langle \Gamma_i, \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \delta_{ij} \left(\frac{\partial \log Z_{\text{mikro}}}{\partial E} \right)^{-1}_{V,N} = \ln_B \delta_{ij} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}_{V,N} = \underline{\underline{\ln_B T \delta_{ij}}}$$

Dies ist der Gleichverteilungssatz (Äquipartitionstheorem).

Mit $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N})$

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

$$\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \left\langle \frac{p_i^2}{m_i} \right\rangle = \ln_B T$$

Für jedes Tripel $\vec{p}_\alpha = (p_i, p_{i+1}, p_{i+2}) \Rightarrow \underline{\underline{\left\langle \frac{1}{2m_\alpha} \vec{p}_\alpha^2 \right\rangle = \frac{3}{2} \ln_B T}}$

Gehört Γ_i mit Potenz γ in H ein, so folgt, dass mit $H_i = \gamma \Gamma_i^\gamma$

$$\langle \Gamma_i, \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \langle \gamma \gamma \Gamma_i^{\gamma-1} \rangle = \gamma \langle H_i \rangle = \ln_B T \Rightarrow \langle H_i \rangle = \frac{\ln_B T}{\gamma}$$

Jeder quadratische Freiheitsgrad in H trägt mit $\ln_B T/2$ zum Gleichverteilungssatz bei.

Bsp.: diatomares Molekül $\circ - \circ$ $f=7$