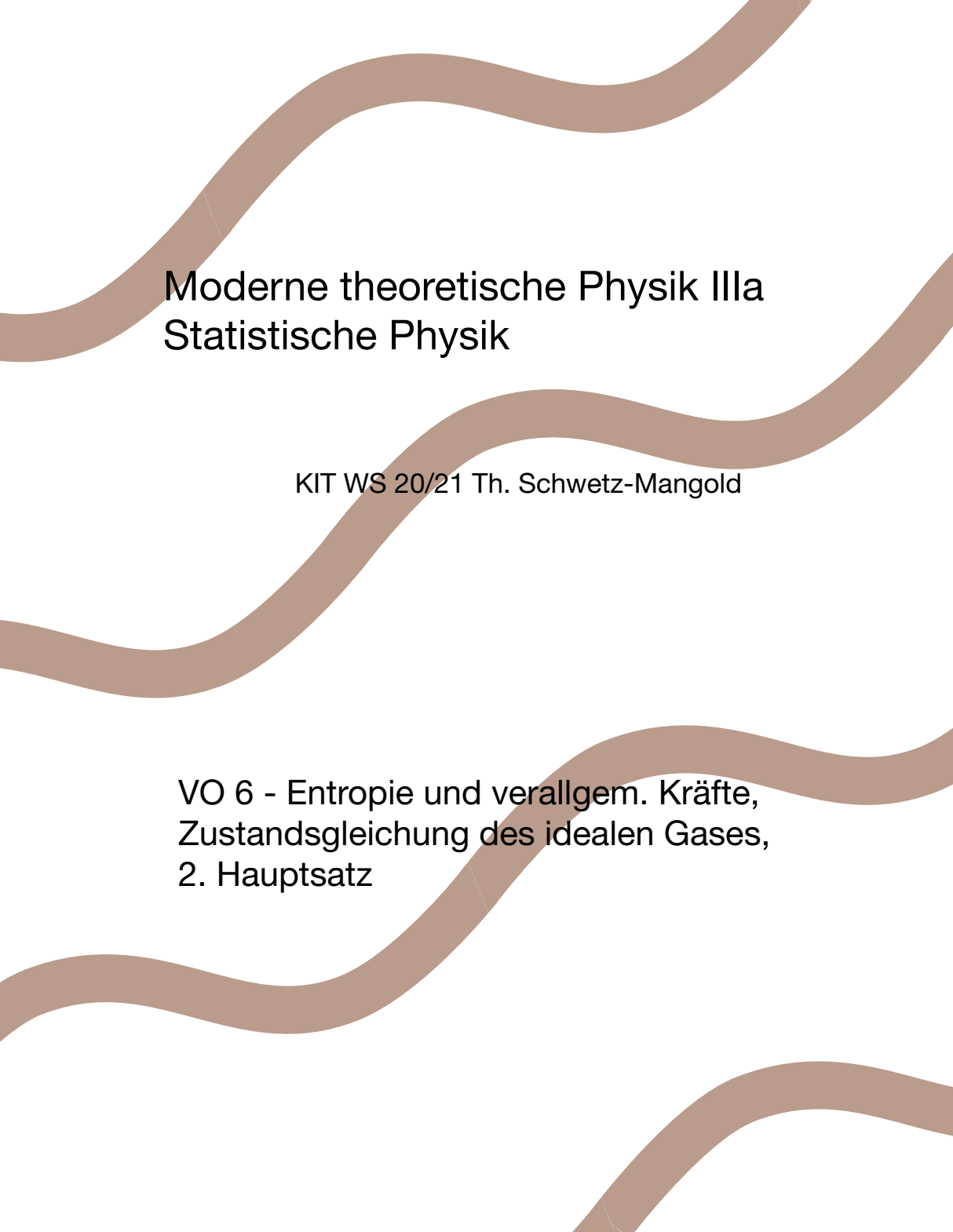


The background of the slide features several thick, wavy, brown lines that flow from the top left towards the bottom right, creating a sense of movement and depth.

Moderne theoretische Physik IIIa Statistische Physik

KIT WS 20/21 Th. Schwetz-Mangold

VO 6 - Entropie und verallgem. Kräfte,
Zustandsgleichung des idealen Gases,
2. Hauptsatz

Entropie und verallg. Kräfte

Wdh. $S(E, Y) \equiv k \ln \Omega(E, Y)$

$$\frac{1}{T} \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_Y > 0$$

$\Downarrow$ monoton

es existiert Umkehrfunktion

$$E(S, Y) \text{ mit } \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_Y = T \quad (*)$$

betrachte quasistatische Energieänderungen

$$dE = dQ_{qs} + dW_{qs}$$

$$\text{mit } dW_{qs} = - \sum_i X_i dY_i$$

$$X_i = - \overline{\frac{\partial E_n}{\partial Y_i}} \dots \text{verallg. Kräfte}$$

mit (*) $\Rightarrow$

$$dQ_{qs} = T dS$$

(**)

$$\text{und } dE = T dS - \sum_i X_i dY_i$$

$$\text{od. } dS = \frac{1}{T} (dE + \sum_i X_i dY_i)$$

Bsp.: $Y_i = V, N$, $X_V = p$, $X_N = -\mu$

$$\Rightarrow dS(E, V, N) = \frac{1}{T} (dE + p dV - \mu dN)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_Y = \frac{1}{T} , \quad \left. \frac{\partial S}{\partial Y_i} \right|_E = \frac{X_i}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$$



kann als alternat. Def. für verallg.
Kräfte aufgefasst wdt.

Beur.: Def. von S nur im Gleichgew.!

aber -> sei Syst. im Gleichgew. im
Zust. i , definiert durch eine
Randbed. $Y = Y^{(0)}$

-> lösen der Randbed. $\rightarrow$ Übergang
zu Zust. mit $Y \neq Y^{(0)}$

-> warte bis sich im Zust. f wieder
Gleichgew. einstellt

$\Rightarrow S_i, S_f, E_i, E_f$ sind wohldefiniert
auch wenn der tatsächl. Übergang
 $i \rightarrow f$ nicht quasistat. erfolgt!

betrachten makroskop. Größe $y: S(E, y)$
welchen Wert nimmt y im Gleichgew.
an?

$$\bar{y} = \int dy w(y) y$$

↑
Wahrscheinlichkeit für $y \in [y, y+dy]$

$$\boxed{\text{FP}} \quad w(y) = \frac{\Omega(y)}{\Omega} \leftarrow \begin{array}{l} \text{Anz. der Mikrozust.} \\ \text{mit } y \in [y, y+dy] \end{array}$$

↑
Gesamtanzahl aller
Mikrozust d. Syst.

$$\ln w(y) = \ln \Omega(y) + \text{const} = \frac{S(y)}{k} + \text{const}$$

habe $\ln \Omega(y)$ [und $S(y)$, $\ln w(y)$]
ein Maximum bei y_*

$$\ln w(y) = \ln w(y_*) - \frac{(y - y_*)^2}{2\Delta y^2} + \dots$$

$$\frac{1}{\Delta y^2} \equiv - \left(\frac{d^2 \ln \Omega}{dy^2} \right) \Big|_{y_*}$$

$$w(y) = C \exp \left(- \frac{(y - y_*)^2}{2\Delta y^2} \right) \Rightarrow \boxed{\bar{y} = y_*}$$

für y , für die gilt $\Omega \propto y^{yf}$

$y \sim O(1)$, f... d.h. d. Freiheitsgrade

$$\rightarrow \ln \Omega = yf \ln y + c$$

$$\rightarrow \frac{1}{\Delta y^2} \sim \frac{yf}{y^2}, \quad \frac{\Delta y}{y} \sim \frac{1}{\sqrt{yf}}$$

Gesetz d.
großen Zahl

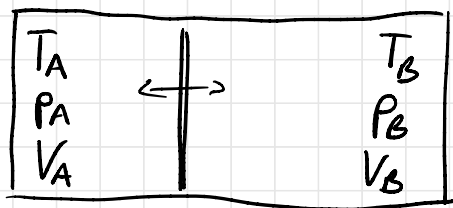
•) hatten $y = E$

•) gilt z.B. auch für $y = V, N$

$$(\text{ideales Gas: } \ln \Omega = N \left[\frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + c \right])$$

$\Rightarrow$ im Gleichgew. nimmt y den Wert an,
für den S maximal ist

Bsp.:



-) Wand beweglich und wärmedurchlässig
 $E = E_A + E_B = \text{const}$ (abgeschl. Syst.)
 $V = V_A + V_B = \text{const}$

$$S(E, V) = S_A(E_A, V_A) + S_B(E_B, V_B) \rightarrow \max.$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial E_A} = 0 &\Rightarrow \frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \\ \frac{\partial S}{\partial V_A} = 0 &\Rightarrow \frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} T_A &= T_B \\ P_A &= P_B \end{aligned}$$

-) Wand beweglich aber wärmeundurchl.

$$\Rightarrow dS_{A,B} = \frac{dQ_{QS}^{A,B}}{T_{A,B}} = 0 \Rightarrow S_{A,B} = \text{const}$$

$$\Rightarrow dE_A = -P_A dV_A, \quad dE_B = -P_B dV_B = P_B dV_A$$

$$\Rightarrow dE_{AB} = dE_A + dE_B = (P_B - P_A) dV_A \neq 0$$

Syst. nicht abgeschl. $\rightarrow$ brauche Syst. C,
welches d. E_{AB} aufnimmt*.

$$E = E_A + E_B + E_C = \text{const}$$

$$S = S_A + S_B + S_C(E_C) \rightarrow \text{maximal}$$

$$\rightarrow S_C(E_C) \rightarrow \text{maximal.}$$

$$\rightarrow E_C \rightarrow \text{maximal}$$

$$\rightarrow E_A + E_B = E - E_C \rightarrow \text{minimal}$$

$$\frac{\partial (E_A + E_B)}{\partial V_A} = 0 \Rightarrow \underline{P_A = P_B}$$

* z.B.: durch mechanische Vorrichtung, die
Arbeit durch Bewegung d. Trennwand auf
Syst. C überträgt

Zustands-gleichung d. idealen Gases

$S = k \ln \Omega$ hatten Ω für id. Gas VO3

$$S = kN \left[\frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{3\pi k^2} + \frac{5}{2} \right]$$

Sackur-Tetrode - Gleichung

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Rightarrow$$

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

kalorische
Zustands gl.
d. idealen Gases

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T} \Rightarrow$$

$$pV = NkT$$

thermische
Zustands gl.

Vorhersage der Mikroskopischen Theorie
+ Fundamentalpostulat

$\Rightarrow$ experimentell überprüfbar

Zustands gl. nicht aus reiner
Thermodynamik ableitbar

$\rightarrow$ Mikroskop. Theorie notwendig

2. Hauptsatz

FP: Gleichgew. $\hat{=}$ maximalen Entropie

Erfahrung: abgeschl. System strebt dem Gleichgewicht zu

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S \geq 0} \quad \boxed{2. H S a} \quad \underline{\text{abgeschl. Syst.}}$$

$$\Delta S = S_b - S_a \quad \text{für Prozess } a \rightarrow b$$

für offenes Syst. ($dE \neq 0$), für
quasistatische Prozesse (**)

$$\boxed{dS = \frac{dQ_{qs}}{T}} \quad \boxed{2. H S b} \quad \underline{\text{offenes Syst. quasistat.}}$$

quasistat. $\Leftrightarrow$ Folge von (fast-) Gleichgew. = Zuständen $\Rightarrow T$ immer definiert

allgem. Prozess für Syst. S:

Wärmebad T_W



→ innerhalb
von S:

beliebige Prozesse

→ Wärmebad: Syst. im therm. Gleichgew.
mit konst. Temp. T_W

Wärmeübertrag ist quasistatisch
(von WB aus betrachtet)

Aufteilung der Entropieänderung von S:

$$dS = dS_e + dS_i$$

↑
externe
(Austausch mit WB)

← interne
durch interne Prozesse
im Syst. S

↓
quasistat. $\Rightarrow dS_e = \frac{dQ_{qs}}{T_W}$ (2. Hsb)

für interne (beliebige) Prozesse: $dE=0$

$\Rightarrow$ "abgeschl. Syst." $\Rightarrow dS_i \geq 0$ (2.HSc)

$$\Rightarrow dS = \frac{dQ_{\text{es}}}{T_w} + dS_i, \quad dS_i \geq 0 \quad \text{2.HSc}$$

Beur: für beliebige Prozesse $a \rightarrow b$
zwischen 2 Gleichgewichtszust.:

Berechne $\Delta S = S_b - S_a$ durch
Konstruktion eines quasistatischen
Weges von a nach b und 2.HBb:

$$\Delta S = \int_a^b \frac{dQ_{\text{es}}}{T}$$

wenn man auch quasistat. Arbeit zulässt
kann man jeden Zust. (Gleichgew.)
erreichen

Bsp.: Wärmezufuhr:

führen Syst. quasistat. Wärme zu: dQ_{qs}

→ Temperatur erhöht sich um dT

$C \equiv \frac{dQ_{qs}}{dT}$... Wärmekapazität d. Syst.

$[c = \frac{C}{M}$... spezifische Wärme]

hier: Annahme $C = \text{const.}$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_a^b \frac{dQ_{qs}}{T} = C \int_a^b \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_b}{T_a} \quad (*)$$

$$\Delta Q = \int_a^b dQ_{qs} = C (T_b - T_a) \quad (**)$$

Fall: $\gamma = \text{const.} \Rightarrow (*) (**) \text{ gelten auch}$

für nicht-quasistat. Wärmezufuhr,
denn Endzust. ist eindeutig festgelegt
 $(E_a, \gamma_a) \rightarrow (E_b, \gamma_b), \gamma_a = \gamma_b, E_b = E_a + \Delta Q$

Fall: erlaube auch quasistat. Arbeit:
(*) , (**) gelten wieder

Fall: für nicht-quasistat. Prozesse
(Wärme + Arbeit) gilt (*) auch,
allerdings nicht ΔQ (**)

Bsp: Bierflasche im See

See: Wärmereservoir $C_S \gg C_B$

Bier + See: abgeschl. $\Delta E_B + \Delta E_S = 0$

$$\Delta W_B = 0, \Delta W_S = 0, \Delta Q_B + \Delta Q_S = 0$$

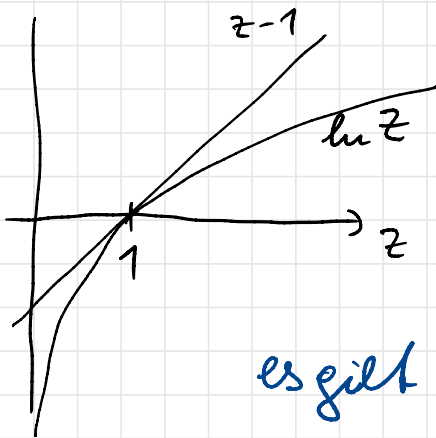
$$(**) \Delta Q_S = C_B (T_b - T_a) = -C_S (T_b^S - T_a^S)$$

$$\frac{C_B}{C_S} \ll 1 \Rightarrow |T_b^S - T_a^S| \approx 0 \Rightarrow T^S = T_b$$

$$(*) \Delta S_S = \int_a^b \frac{dQ_{QS}}{T} = \frac{\Delta Q_S}{T_b} = -\frac{\Delta Q_B}{T_b} = C_B \frac{T_a - T_b}{T_b}$$

$$\Delta S_B = \int_a^b \frac{\dot{Q}_{es}}{T} \stackrel{(*)}{=} C_B \ln \frac{T_b}{T_a}$$

$$\Delta S = \Delta S_B + \Delta S_S = C_B \underbrace{(z-1-\ln z)}_{\geq 0}, \quad z = \frac{T_b}{T_a} \quad (2.\text{-HSA})$$



$$\Delta S = 0 \text{ nur für } z=1, \quad T_a = T_b$$

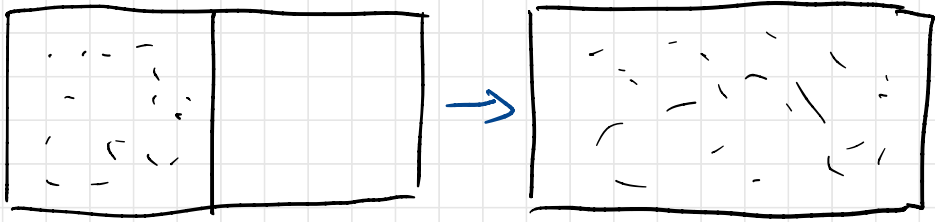
es gilt $T_b \gg T_a$

$\Rightarrow$ Wahrscheinlichkeit hier mit $T = T_b = T_S$ zu finden $\approx 1 \gg T_a$

Prozess mit $\Delta S > 0$: irreversibel

$\Delta S = 0$: reversibel

Bsp.: isoliertes Syst.:



Bsp. für Entfernen einer Randbed.

$$\Omega(V) \ll \Omega(2V) \Rightarrow S(2V) \gg S(V)$$

irreversibler Prozess

Wahrscheinlichk., dass Gas nur in einer Hälfte zu finden ≈ 0

$\Rightarrow$ Entropie: Maß für Unordnung