

# Entropie als thermodynamisches Potenzial

bisher nur Energie  $E$  Parameter des Gleichgewichts:

$$S = S(E)$$

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

betrachte nun weiteren Parameter  $\alpha$  neben  $E$

(z.B.  $\alpha =$  Volumen, Magnetisierung, Teilchenzahl...)

$$\text{Formal: } H(x, \alpha) \rightarrow Z(E, \alpha) = \int d\Gamma \delta(H(x|\alpha) - E)$$

$$\rightarrow S(E, \alpha) = k_B \ln Z(E, \alpha)$$

physikalische Bedeutung von  $\frac{\partial S}{\partial \alpha}$  ?

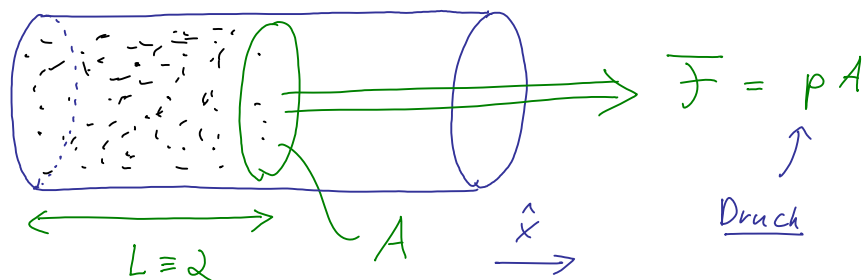
einfache Rechnung zeigt:

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha} = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle \quad (1)$$

(vgl. Tutorium)

zur Illustration:

1) Gas / Flüssigkeit / Festkörper im variablen Volumen  $V$ :



$$H(x, L) = \sum_i \left( \frac{1}{2} \frac{\vec{p}_i^2}{m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \Phi_s(x_i, -L) \right)$$

W.W der Teilchen mit Stempel bei  $x=L$

$$\rightarrow \frac{\partial H}{\partial L} = - \sum_i \frac{\partial \Phi_s(x_i, -L)}{\partial x_i} = + \sum_i \vec{F}_s^x(x_i, -L) = - \vec{F}$$

Kraft des Stempels auf Teilchen

$\vec{F}$  : Kraft der Teilchen auf Stempel

$$\rightarrow \text{Druck } p = \frac{\langle \vec{F} \rangle}{A} = -\frac{1}{A} \left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$$

$\uparrow$   
 $AL = V$

d.h. nach (1):

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

etwa bei Idealem Gas mit  $S(E, V) = k_B N \ln(V E^{3/2})$ :

$$1) \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{k_B N}{E} \quad \rightarrow \quad \boxed{E = \frac{3}{2} k_B N T}$$

$$2) \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{k_B N}{V} \quad \rightarrow \quad \boxed{pV = k_B N T}$$

## 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik, Wärme, Arbeit

zuerst für Medium im variablen Volumen:

$$\rightarrow S = S(E, V)$$

oben gezeigt:  $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$ ,

mit  $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$  also  $dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$  ;

d.h.  $\boxed{dE = T dS - p dV} \quad (2)$

$\uparrow$   
Energiesatz in differenzieller Form

Interpretation der Terme:

$$1) \quad -p dV = -\frac{\vec{F}}{A} A dL = -\vec{F} dL \equiv + \delta A$$

$\uparrow$   
am System geleistete Arbeit

$$2) \quad T ds =: \delta Q \quad : \quad \text{dem System zugeführte Wärme}$$

$\uparrow$   
Definition

→ 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Änderung der Systemenergie  $E \equiv$  zugeführte Wärme + am System geleistete Arbeit :

$$dE = \delta Q + \delta A$$

2. Hauptsatz der Thermodynamik

für quasistationäre Prozesse ist

$$dS \stackrel{!}{=} \frac{\delta Q}{T} ;$$

bei allen Prozessen erfüllt Entropieänderung  $\Delta E$

$$\Delta E \geq \frac{\Delta Q}{T}$$

Verallgemeinerung für  $k$  Parameter  $q_1, \dots, q_k$  :

$$\rightarrow S = S(q_1, \dots, q_k) ; \quad \frac{\partial S}{\partial q_i} = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle$$

→ Energiesatz = 1. HS :

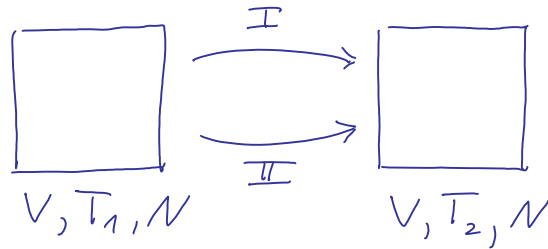
$$dE = \underbrace{T ds}_{\text{Wärme } \delta Q} + \underbrace{\sum_{i=1}^k \left\langle \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle dq_i}_{\text{Arbeit } \delta A}$$

*verallg. Kraft*

Hinweis : "SA" und "SQ" statt "dA" bzw "dQ",  
weil Arbeit A und Wärme Q keine Zustands-

größer sind!

instruktives Beispiel: Abkühlung eines Idealen Gases von  $T_1$  auf  $T_2 < T_1$  mittels zweier unterschiedlicher Prozesse I und II



I: Abkühlung bei konstantem Volumen  $\rightarrow \Delta A_I = 0$

II: a) Expansion ohne Wärmeaustausch bis  $T = T_2$

b) Kompression bei konst. Temperatur  $T_2$  auf Anfangsvolumen  $V$

$\rightarrow \Delta A_{II} > 0$

also  $\Delta A_I \neq \Delta A_{II}$  !

mittels Energiesatz folgt hieraus ebenso  $\Delta Q_I \neq \Delta Q_{II}$ !