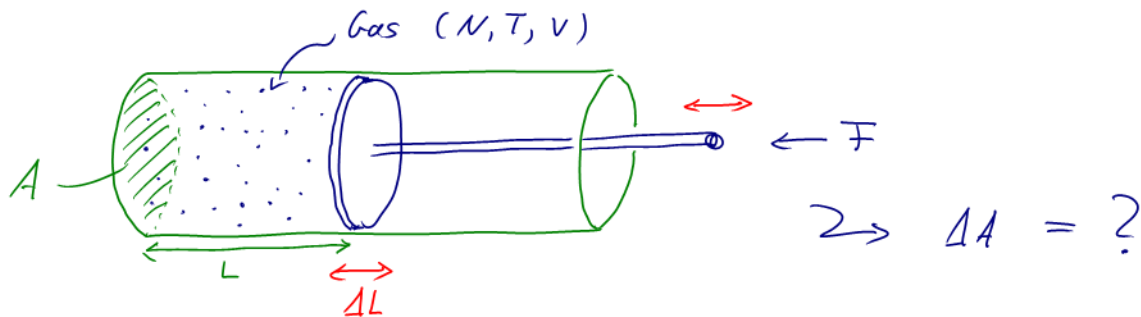


Entropie als thermodynamisches Potenzial

Motivation:

Wie reagiert ein makroskopisches System auf Veränderungen makroskopischer Parameter?

Beispiel:



Volumenänderung $\Delta V = A \Delta L$

→ geleistete Arbeit
 $\Delta A = ?$

- Definition von Wärme in der Stat. Physik,
- Definition von Entropie in der Thermodynamik

Hauptsätze der Thermodynamik

makroskopischer Parameter α $\hat{=}$ Parameter in Hamiltonfkt.

(z.B.: α = Volumen, Magnetfeld, ...)

$$H(x, \alpha)$$

$\vec{T}$

→ α -abhängige mikroh. Zustandssumme und Entropie:

$$Z(\bar{E}, \underline{\alpha}) = \int_{\Gamma} dx \, \delta(H(x, \underline{\alpha}) - \underline{E})$$

$$S(\bar{E}, \underline{\alpha}) = k \ln Z(\bar{E}, \underline{\alpha})$$

wir wissen:

$$\frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

wir zeigen:

$$\frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial \alpha} = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle_E$$

→ bequeme Bestimmung von $\left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle$ durch partielle Ableitung der Entropie!

Annahme: System makroskopisch !

→ in sehr guter Näherung für $x \in \Omega(E)$:

$$A(x) \stackrel{!}{=} \langle A \rangle_E$$

(bis auf vernachlässigbar wenige Ausnahmen)

insbesondere $\frac{\partial H(x, \alpha)}{\partial \alpha} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle_E$

$$\rightarrow \frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} k \ln Z(E, \alpha) = \frac{k}{Z(E, \alpha)} \frac{\partial Z(E, \alpha)}{\partial \alpha}$$

$$= \frac{k}{Z(E, \alpha)} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{\Gamma} dx \underbrace{\delta(H(x, \alpha) - E)}_{\text{red bracket}} = \frac{k}{Z(E, \alpha)} \int_{\Gamma} dx \underbrace{\frac{\partial}{\partial \alpha} \delta(H(x, \alpha) - E)}_{\text{green bracket}}$$

$$= - \frac{k}{Z(E, \alpha)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\Gamma} dx \underbrace{\frac{\partial H(x, \alpha)}{\partial \alpha}}_{\text{green bracket}} \underbrace{\delta(H(x, \alpha) - E)}_{\text{red bracket}}$$

$\frac{\partial H(x, \alpha)}{\partial \alpha} \left(\underbrace{- \frac{\partial}{\partial E} \delta(H(x, \alpha) - E)}_{\text{red underline}} \right)$

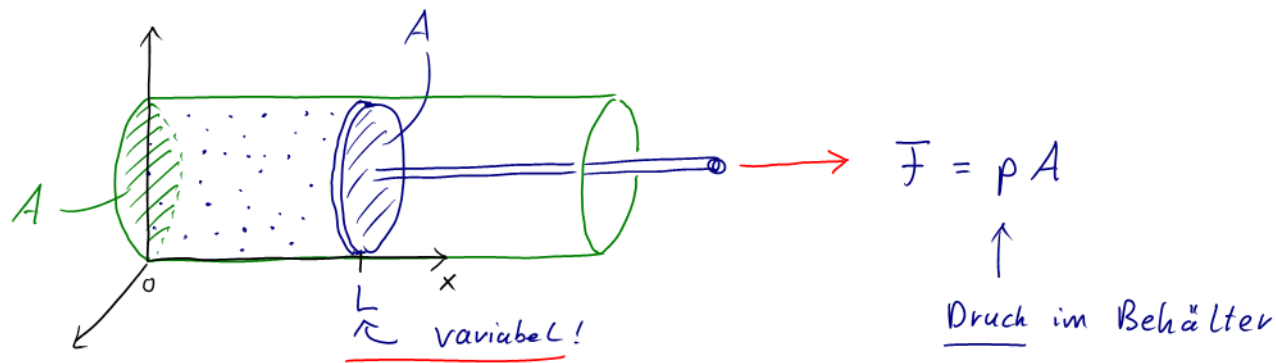
$$\begin{aligned}
 \rightarrow \frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial \alpha} &= - \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle_E \underbrace{\frac{k}{Z(E, \alpha)} \frac{\partial}{\partial E} \int \underbrace{dx \delta(H(x, \alpha) - E)}_{\substack{\text{"} \\ Z(E, \alpha)}}}_{\text{"}} = - \frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle_E \quad \square
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial E} k \ln Z(E, \alpha) = \frac{\partial S(E, \alpha)}{\partial E} = \frac{1}{T} !$$

Anwendung $\rightarrow$

Druck eines Systems im th-dyn Gleichgewicht

Gas, Flüssigkeit oder Festkörper befindet sich in einem Behälter mit variablen Volumen V :



$$\rightarrow H(x, \underline{L}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N U(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}_{\text{WW zwischen Teilchen}} + \underbrace{V_S(x_i - \underline{L})}_{\text{WW mit Stempel}} + \underbrace{V_B(\vec{r}_i)}_{\text{WW mit Behälterwänden (ohne Stempel)}} \right)$$

$$H(\underline{x}, \underline{L}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \underbrace{V_S(x_i - L)}_{\text{WW mit Stempel}} + \underbrace{V_B(\vec{r}_i)}_{\text{Stempel!}} \right)$$

WW mit

Stempel

→ Kraft F auf Stempel!

$$\frac{\partial H(\underline{x}, \underline{L})}{\partial L} = - \sum_{i=1}^N V_S'(x_i - L) = + \sum_{i=1}^N \overline{F}(x_i - L)$$

Kraft (x-komp.) des Stempels
auf i -tes Teilchen

$$\stackrel{!}{=} -\overline{F}$$

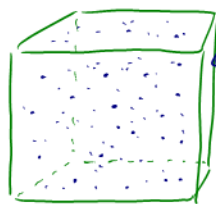
Newton III

$$\rightarrow \text{Druck } \underline{p} = \frac{\langle \overline{F} \rangle_E}{A} = - \frac{1}{A} \left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle_E \stackrel{V=AL}{=} - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle_E$$

$$\text{mit } \frac{\partial S(E, V)}{\partial V} \stackrel{!}{=} - \frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle_E \quad \text{somit}$$

$$\boxed{\frac{\partial S(E, V)}{\partial V} = \frac{p}{T}}$$

Beispiel: Zustandsgleichungen des Idealen Gases:



N Teilchen im Behälter mit Volumen V , Gesamtenergie E

$$\hookrightarrow S(E, V) = k N \ln(VE^{3/2}) + C \quad (\text{siehe Vorlesung 27})$$

↑
unabhängig von E und V

$$\rightarrow \frac{1}{T} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{3}{2} \frac{kN}{E}, \quad \text{d.h.}$$

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

↑ kalorische Zustandsgleichung
des Id. Gases

$$\frac{p}{T} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S(E, V)}{\partial V} = \frac{kN}{V}, \quad \text{d.h.}$$

$$pV = N k T$$

↑ thermische Zustandsgleichung
des Id. Gases

(vgl. mit Experimentalph. I)

Verallgemeinerung:

für n makroskopische Parameter $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$:

$$H(X, \alpha_1, \dots, \alpha_n)$$

$$\rightarrow Z(E, \alpha_1, \dots, \alpha_n) = \int_{\Gamma} dx \, \delta(H(E, \alpha_1, \dots, \alpha_n) - E)$$

$$\rightarrow S(E, \alpha_1, \dots, \alpha_n) = k \ln Z(E, \alpha_1, \dots, \alpha_n)$$

nun gilt:

$$\frac{\partial S(E, \alpha_1, \dots, \alpha_n)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_i}(E, \alpha_1, \dots, \alpha_n) = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha_i} \right\rangle_E$$