

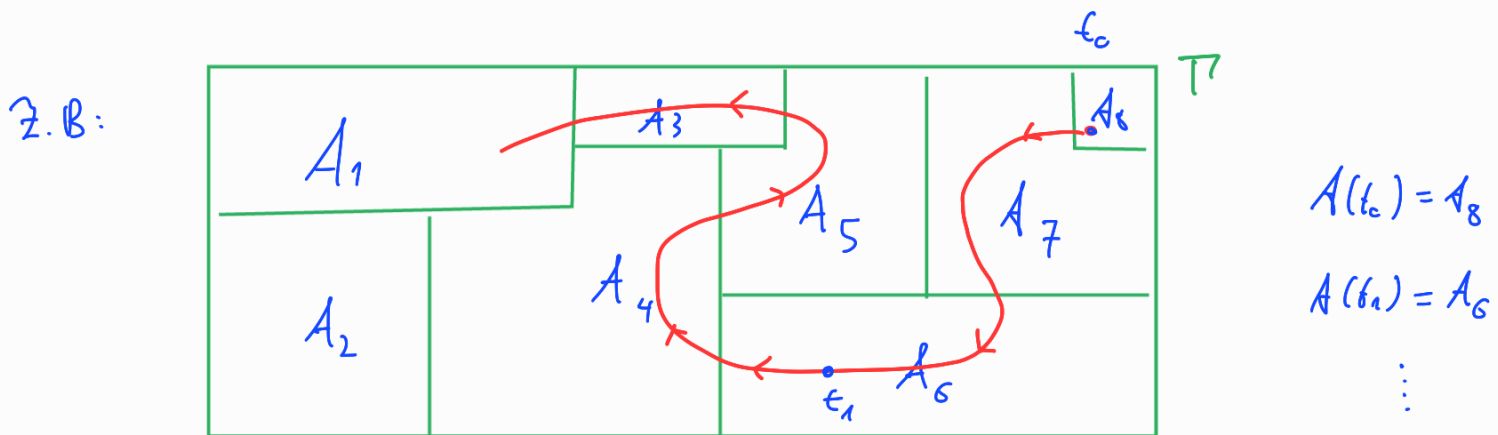
Wiederholung:

Boltzmann-Entropie $\rightarrow$ 2. Hauptsatz

• Macrozustand $\hat{=}$ Teilmenge $A \subset \Gamma$

• $\mathcal{U} = \{A_1, \dots, A_k\}$ makroskopischer Zustandsraum

g.d.u. $A_i \cap A_j = \emptyset$ $\bigcup_i A_i = \Gamma$



• Mikrozustand $x \mapsto$ Macrozustand $A(x)$
 $= A_i \in \mathcal{U}$ mit $x \in A_i$

$\rightarrow$ Mikrodynamik $\rightarrow$ Makrodynamik

$t \mapsto x^*(t) \mapsto A(t) := A(x^*(t))$

thermodynamisches Gewicht eines Mikrozustandes $\mathcal{A}$:

$$W(\mathcal{A}) = \text{Anzahl Mikrozustände in } \mathcal{A}$$

→ Boltzmann-Entropie eines Mikrozustandes $\mathcal{A}$:

$$S(\mathcal{A}) := k \ln W(\mathcal{A})$$

→ zeitabhängige Boltzmann-Entropie:

$$t \mapsto S(t) := S(\mathcal{A}^*(t))$$

→ Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

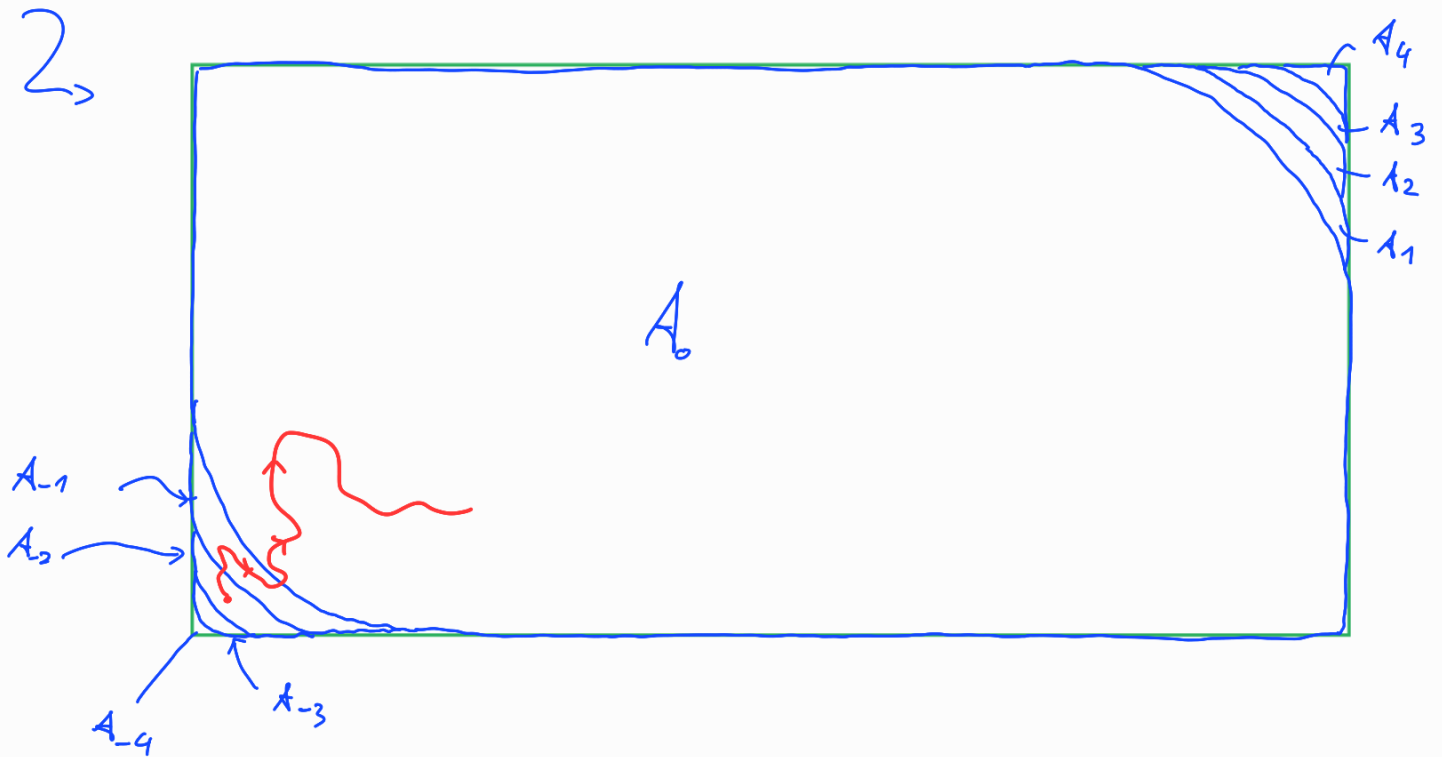
Die Boltzmann-Entropie eines abgeschlossenen Systems nimmt niemals ab,

$$\frac{\Delta S(t)}{\Delta t} \geq 0,$$

und strebt für $t \rightarrow \infty$ gegen ihren maximalen Gleichgewichtswert; bis auf Fluktuationen, die entweder sehr klein oder sehr selten sind.

stat. Begründung am Beispiel eines Perennmagnets:

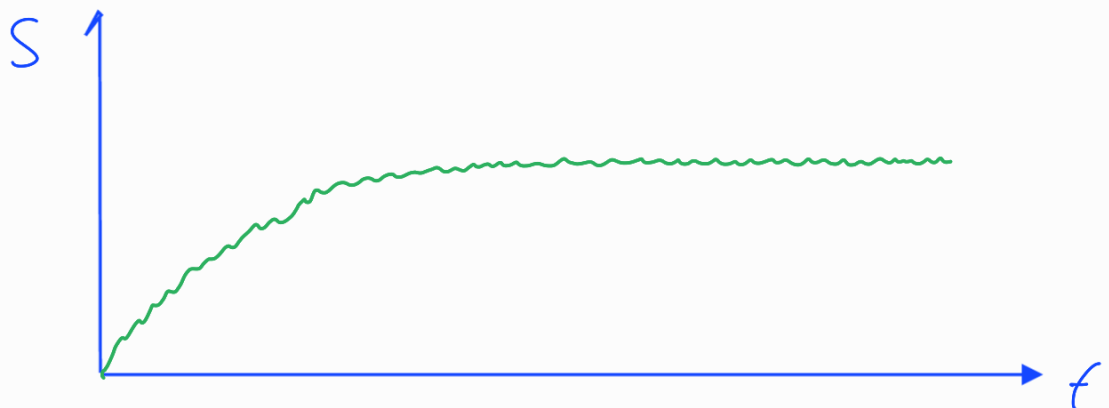
$$A_m = \{ s \in T \mid \sum_i s_i = m \}$$



$$S(t_0) > S(t_1) > S(t_2) > S(t_3) > S(t_4)$$

$$\iff W(t_0) \gg W(t_1) \gg W(t_2) \dots$$

$\rightarrow$ mit großer Wkt $S(t+\Delta t) \stackrel{!}{\geq} S(t)$

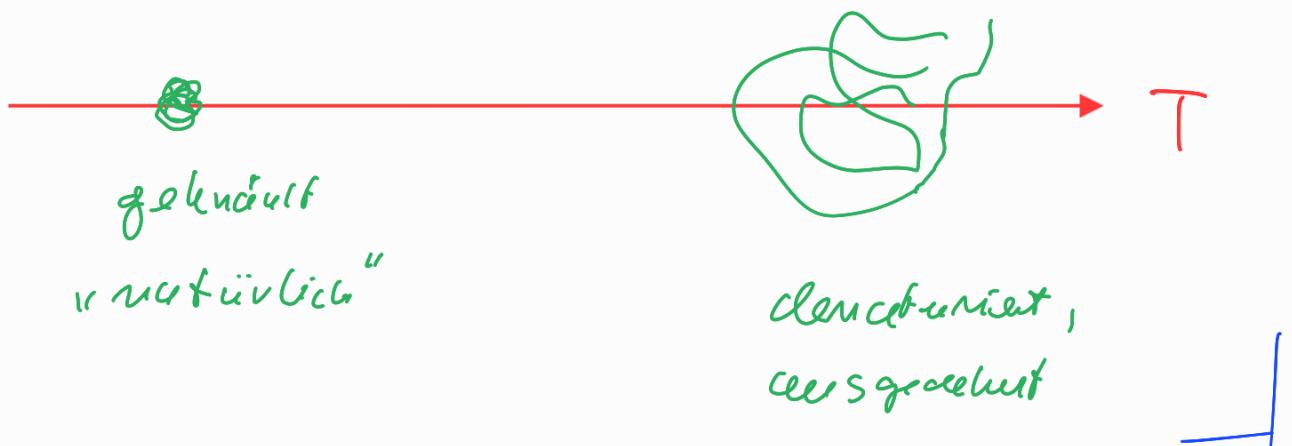


Prinzip der minimalen freien Energie, freie Energie

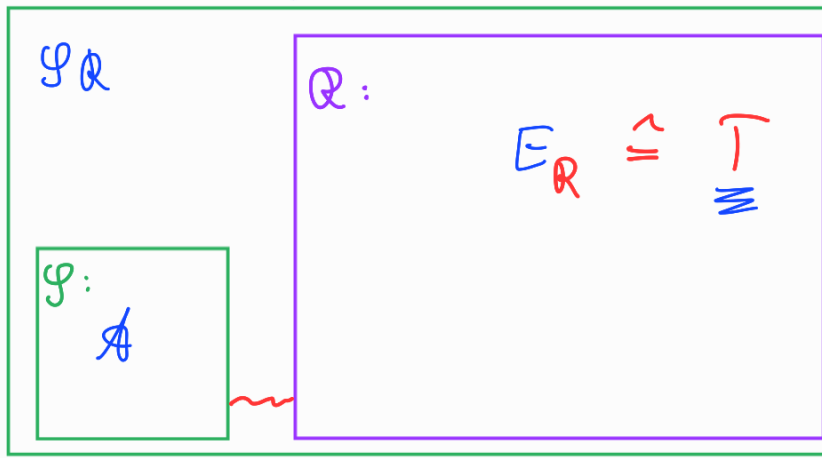
allg. Prob.: System S (im thermischen Kontakt
mit Wärmereservoir R) bei Temperatur T :

Welcher Mikrozustand Φ liegt im
Gleichgewicht in S vor?

↳ Bsp.: Protein/Polymere in Lösung bei Temp. T



allg. Beschreibung:



Gesamtsystem GQ abgeschlossen

$$E = E_G + E_R \quad \text{konstant}$$

Mikrozustand A von $G \rightarrow E_G = E_G(A)$

$\rightarrow$ Mikrozustand des Gesamtsystems:

$$\Gamma_G \times \Gamma_Q \supset \underbrace{(A, E)} \rightarrow \text{Gesamtentropie } S_{GQ}(A, E) = ?$$

$$\stackrel{!}{=} A \times \Omega(E_R) = A \times \Omega(E - E_G(A))$$

thermodyn. Gewicht: $Z_R(E - E_G(A))$

$$W(A, E) = W(A) \cdot \underbrace{W(\Omega(E - E_G(A)))}$$

Boltzmann-Entropie:

$$S(A, E) = K \ln (W(A) \cdot Z_R(E - E_G(A)))$$

Boltzmann-Entropie:

$$S(A, E) = k \ln (W(A) \cdot Z_R (E - E_g(A)))$$
$$= k \ln W(A) + k \ln Z_R (E - E_g(A))$$

$$= S_g(A) + S_R (E - E_g(A))$$

$$= S_g(A) + S_R(E) - \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial E}}_{\frac{1}{T}} E_g(A)$$

"R $\Rightarrow$ g"
Taylor Entw.

$$\rightarrow S(A, E) = \underbrace{S_R(E)}_{\text{konst!}} - \frac{1}{T} \underbrace{\left(E_g(A) - T S_g(A) \right)}_{\text{Systemgröße}}$$

im Gleichgewicht muss 2. NS $S(A, E)$ maximal!

$\rightarrow$ Systemzust A im Gleichgewicht so, dass

$$E_g(A) - T S_g(A)$$

minimal!

Def. Die freie Energie eines Systems bei Temperatur T ist

$$\bar{F} = E - TS$$

(mit $E = E_p(A)$, mit A Makrozust. des Systems
 $S = S_p(A)$)

2) Prinzip der minimalen freien Energie

Im Gleichgewicht bei Temperatur T ist die freie Energie $F = E - TS$ minimal!

• physikalische Bedeutung von $\bar{F}$:

$$d\bar{F} = d(E - TS) = dE - d(TS)$$

$$= dE - (dT)S - TdS$$

|| 1. Ks

$$TdS - p dV$$

$$\rightarrow d\bar{F} = -S dT - p dV$$

SA

→ bei isothermen Prozess ϵ :

$$T \text{ konst} \leadsto dT = 0 \leadsto \underline{dF} = -p dV = \underline{\delta A}!$$

$$\text{d.h. } \underline{\Delta A} = \int_{\epsilon} \delta A = \int_{\epsilon} dF = \underline{\Delta F}$$

Arbeit $\equiv$ freie Energie!

• allg. Gibbs'sche:

$$F = E - TS$$

1) für T klein, E dominiert

P.d.m.f.E

→ Zustand Energie-minimierend!

2) für T groß, TS dominiert

P.d.m.f.E

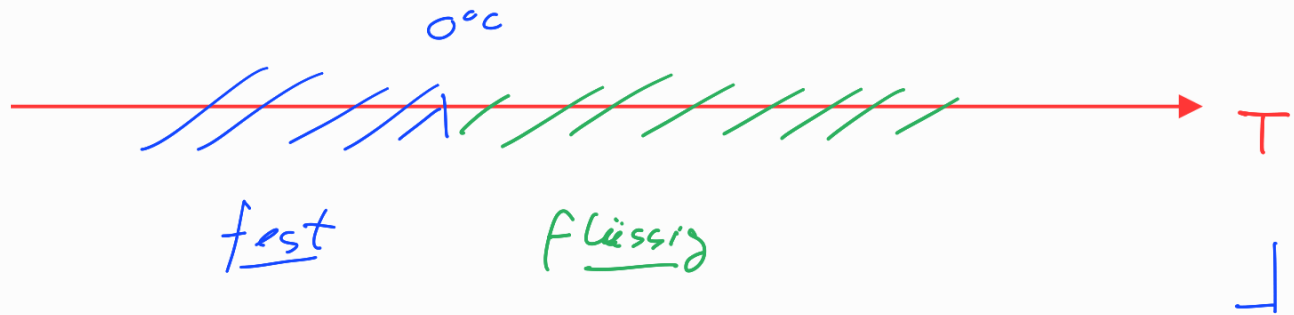
→ Zustand Entropie-maximierend!

→ oft Phasenübergang von Energie-minimierender

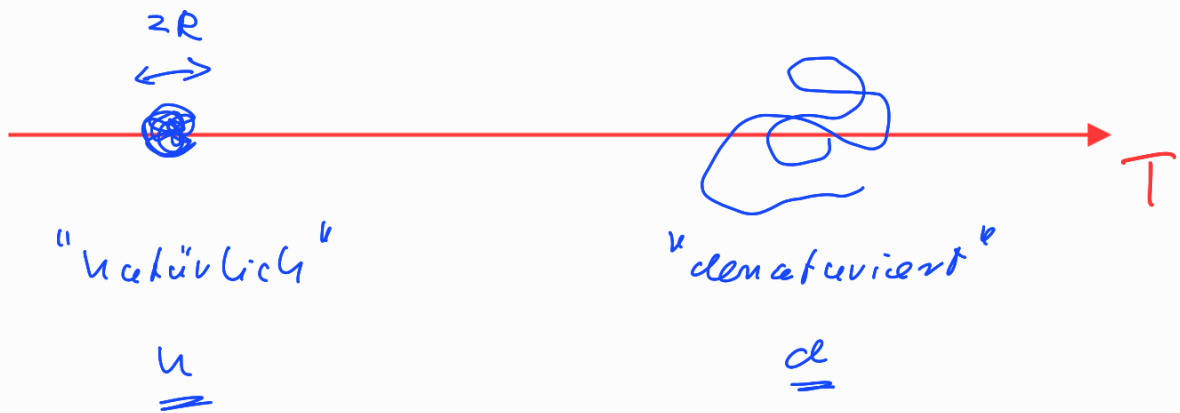
Phase zu Entropie-maximierender Phase

bei Temperaturerhöhung!

z.B. H_2O :



Beispiel: Protein/Polymer in Lösung bei Temp. T
2 Längen L (Modell(!))



Strategie: bestimme freie Energien F_n und F_d

der natürlichen und denaturierten Zustände
(Phase)

$F_n < F_d \rightarrow$ natürliche Phase

$F_n > F_d \rightarrow$ denaturierte Phase

$F_n(T)$, $F_d(T)$

1) freie Energie der nat. Phase:

Energie = u.W. Energie mit Teilchen der Lösung

$$= \kappa_1 \sigma$$

↑ Oberfläche
positive Koeffizient

$$\sigma = 4\pi R^2 \quad R \stackrel{?}{\leftrightarrow} L$$

$\equiv 1$

 V

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = V = \alpha L$$
$$R = \kappa_2 L^{1/3}$$



$$V = \alpha L$$

$$\rightarrow E = \kappa_1 \sigma = \underbrace{\kappa_1 \kappa_2}_{\kappa} 4\pi L^{2/3}$$

• $E = \underline{\underline{\kappa}} L^{2/3} \quad \checkmark$

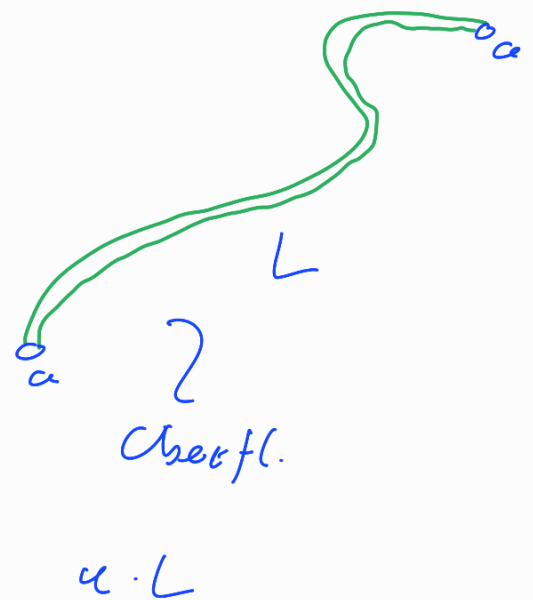
• $S = k \ln \underbrace{W_{\text{geordnet}}}_{=1} = 0 \quad \checkmark$

$$F_u = E - TS = \kappa L^{2/3} \quad (\text{Temperatur} \underline{\underline{\text{unabh.}}})$$

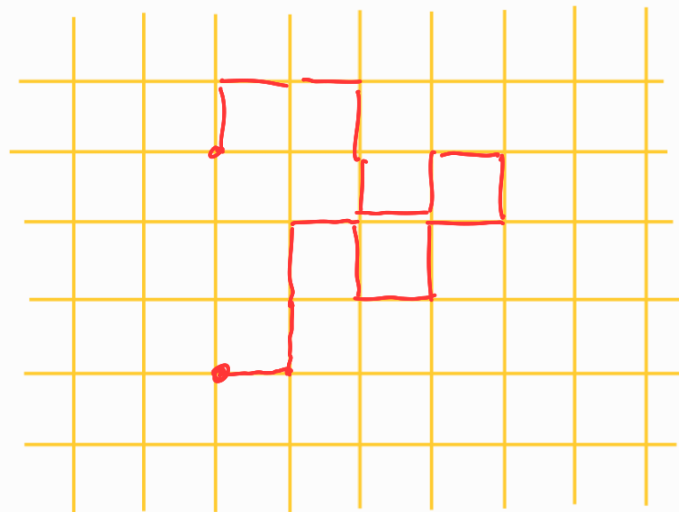
2) deuterierte Phase:

Energie $E = \kappa_1 \sigma$
 $= \kappa_1 u L$

$$E = b L$$



Entropie $S = ? \rightarrow$ Gittermodell, Dimension d



$$\# \text{ Segment} = L/r = N$$

$\rightarrow$ Anzahl Konfigurationen:

$$W = (2d-1)^N \rightarrow$$

$$S = k \ln W = k N \ln(2d-1) = \frac{kL}{r} \ln(2d-1)$$

d.h. $S = \gamma L$

$$\rightarrow \bullet \bar{F}_d = E_d - TS_d$$

$$= bL - T\gamma L$$

$$\rightarrow \frac{\bar{F}_d}{L} = b - \gamma T$$

$$\bullet \bar{F}_u = \kappa L^{2/3}$$

$$\rightarrow \frac{\bar{F}_u}{L} = \kappa / L^{1/3}$$

