

13 Entropie & thermodynamische Potentiale

13.1 Entropie

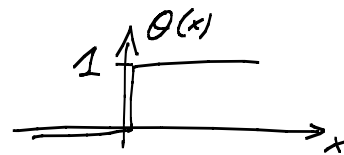
- Bei der Herleitung des Kan. Ensembles hatten wir System ① & Reservoir ② gekoppelt und $\langle F \rangle$ berechnet. Sei zur Einfachheit $F = F(H_1)$, also:

$$\begin{aligned}
 \langle F \rangle &\sim \int d^{3N}q d^{3N}p F(H_1(\bar{q}, \bar{p})) \int d^{3M}Q d^{3M}P \delta(E_{\text{tot}} - H_1(\bar{q}, \bar{p}) - H_2(\bar{Q}, \bar{P})) \\
 &\sim \int dE \int_{q,p} F(H_1) \delta(E - H_1) \int_{Q,P} \delta(E_{\text{tot}} - E - H_2) \\
 &\sim \int dE F(E) \underbrace{\int_{q,p} \delta(E - H_1)}_{\equiv \omega_1(E)} \underbrace{\int_{Q,P} \delta(E_{\text{tot}} - E - H_2)}_{\equiv \omega_2(E_{\text{tot}} - E)} \\
 &\quad \quad \quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \\
 &\quad \quad \quad \text{"Zustandsdichten" von ① bzw. ②}
 \end{aligned}$$

Einschub:

Sei $\Sigma(E)$ das Phasenraumvol. mit Energie $< E$:

$$\begin{aligned}
 \Sigma(E) &= \int d^{3N}q d^{3N}p \Theta(E - H(\bar{q}, \bar{p})) \quad ; \quad \Theta(x) := \begin{cases} 0 & \text{falls } x \leq 0 \\ 1 & \text{falls } x > 0 \end{cases} \\
 &= \int_{q,p} \Theta(E - H)
 \end{aligned}$$



$$\omega(E) \equiv \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} = \int_{q,p} \delta(E - H)$$

Man kann dies auf zwei Wegen sehen:

$$\begin{aligned}
 1) \quad \frac{d}{dx} \Theta(x) &= \delta(x) \quad \left(\text{Folgt aus } \int_{-a}^a \delta(x) dx = 1 \text{ per Def. \&} \right. \\
 &\quad \quad \quad \left. \int_{-a}^a \Theta'(x) dx = \Theta(x) \Big|_{-a}^a = 1 - 0 = 1 \checkmark \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 2) \int_0^E dE' \omega(E') &= \int_{q,p} \int_0^E dE' \delta(E'-H) = \int_{q,p} \left\{ \begin{array}{l} 1, \text{ falls } H < E \\ 0, \text{ falls } H > E \end{array} \right\} \\
 &= \Sigma(E) \Rightarrow \omega = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \quad \checkmark
 \end{aligned}$$

- Des Weiteren haben wir das Phasenraumvolumen des mikr. Ensembles bei kleiner aber endlicher Dicke Δ der Kugelschale:

$$\Gamma(E) = \Sigma(E+\Delta) - \Sigma(E) = \omega(E) \cdot \Delta$$

- Man kann all diese Größen auch mit $d^{3N}q d^{3N}p \rightarrow \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}}$ definieren. Dadurch: "Phasenraumvol." \rightarrow "Zustandszahl".
Insbes. ist $\omega(E)$ dann wirklich eine "Zustandsdichte", weil es die Zahl der Zustände (\equiv Phasenraumzellen mit Vol. h^{3N}) pro Energieintervall dE misst.

- Da $\Sigma(E) \sim E^{3N/2}$; $\omega(E) \sim \Gamma(E) \sim E^{3N/2-1}$
sind Σ, ω, Γ für viele Zwecke bei sehr großem N "austauschbar"

$$\langle F \rangle \sim \int dE F(E) \omega_1(E) \omega_2(E_{tot}-E)$$

- Hauptbeitrag kommt aus Region wo ω_1, ω_2 max. wird.
Dies ist äquivalent zum Maximieren von $\Gamma_1 \cdot \Gamma_2$ bzw. von $\ln \Gamma_1 + \ln \Gamma_2$. Also:

$$\partial_{E_1} \ln \Gamma(E_1) = - \partial_{E_1} \ln \Gamma(\underbrace{E_{tot}-E_1}_{\equiv E_2})$$

$\Rightarrow \partial_{E_1} \ln \Gamma(E_1) = \partial_{E_2} \ln \Gamma(E_2)$ im Gleichgewicht
(bei wahrscheinlichster Energieaufteilung)

Def.: $S(E, V) \equiv k \ln \Gamma(E, V)$

\Rightarrow Gleichgew. zweier Systeme bedeutet $\partial_{E_1} S_1(E_1) = \partial_{E_2} S_2(E_2)$.

Def.: $\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S(E, V)}{\partial E}$

\Rightarrow Zwei Systeme sind im Gleichgewicht, wenn ihre Temp. gleich ist.

(Wichtig! $S \equiv k \ln \omega$ oder $S \equiv k \ln \Sigma$ sind äquivalent. Die Größe von Δ ist irrelevant)

• $S = k \ln \Gamma$

\ln (Zahl d. Zustände, welche den Makrozustand mit E, V realisieren)

\Rightarrow "Maß der Unordnung" bzw. "Maß unserer Unwissenheit".

• Kleiner Konsistenzcheck zur Def. von T :

$$S = k \ln E^{3N/2} + \dots \quad ; \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \partial_E \ln E^{3N/2}$$

$$= k \frac{3N}{2} \cdot \frac{1}{E}$$

$$\frac{E}{3N} = \frac{kT}{2} \quad \checkmark \quad (\text{vgl. unsere erste Def. von } T)$$

13.2 Die Innere Energie als thermodynamisches Potential des mikrokanonischen Ensembles

- Wir haben gelernt, $S = S(E, V)$ zu berechnen. Wir haben somit

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV = \frac{dE}{T} + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

$$\text{oder } dE = T dS - T \frac{\partial S}{\partial V} dV. \quad (\text{oft auch Notation } E \rightarrow U)$$

- Wir vergleichen mit dem "1. Hauptsatz" (Energieerhaltung).

$$\boxed{dE = dQ - p dV.} \quad \text{"keine 1-Form"}$$

- Man kann zeigen: $\frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{1}{T} \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = \frac{1}{T} p$

↑
siehe NR weiter unten

$$\left[p = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \right]$$

Sollte anschaulich klar sein. Formal gesehen ist es die Def. des Druckes.

Man denke hier an
Kasten \equiv Potential, welches Teilchen
in Vol. V einspernt
 $\Rightarrow H(\vec{q}, \vec{p})$ hängt von V ab.

- Damit folgt $dE = T dS - p dV$ und somit $\boxed{dQ = T dS}$

- Praktisch sehr wichtig: $p = T \frac{\partial S(E, V)}{\partial V}$ & $\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, V)}{\partial E}$

geben, nach Eliminierung von E die Zustandsgleichung.
($p = p(V, T)$.)

- Man nennt $\bar{E} = E(S, V)$ das thermodyn. Pot. des mikr. Ensembles.

$$\text{Wir haben: } dE = \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV$$

und damit: $\frac{\partial E}{\partial S} = T$; $\frac{\partial E}{\partial V} = -p$.

- Des Weiteren können wir auch $T^{-1} = \partial S(E, V) / \partial E$ nach E auflösen:

$$E = E(T, V).$$

So können wir z.B. $c_V = \frac{\partial E(T, V)}{\partial T}$ bestimmen.

Es gibt viele weitere solche Relationen.

- Also: Die gesamte Thermodynamik folgt aus $E(E, V)$, was wir mikroskopisch berechnen können!

$$(S = k_B \ln \Omega ; T^{-1} = \partial S / \partial E ; p = T \partial S / \partial V)$$

13.3 Die freie Energie als thermodyn. Potential des kanonischen Ensembles

Def.: $E = E(S, V) \xrightarrow{\text{Leg.-Trf. in } S} -F = -F(T, V)$

Behauptung: $T \equiv \frac{\partial E(S, V)}{\partial S}$; $F \equiv E(S(T, V), V) - T \cdot S(T, V)$

↓

$$S = S(T, V)$$

Wie mit $L \rightarrow H$,
aber extra "-".

$$dF = -SdT - pdV$$

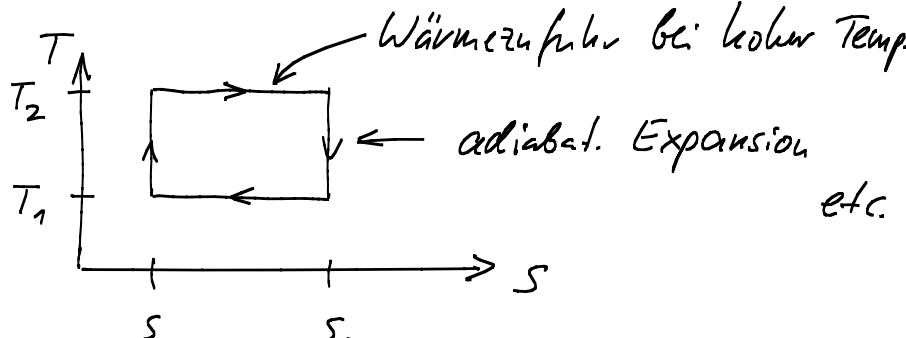
$$F = -kT \ln Z(T, V)$$

← Hieraus folgt wieder die gesamte Thermodynamik.
Man muss nur Z statt E berechnen.

könnte man mit unseren Methoden leicht zeigen -
- keine Zeitfrage...

13.4 Schlusskommentare

- Man kann auch (rein makroskopisch) S über $dS = dQ/T$ definieren. Dazu zeigt man (z.B. am idealen Gas, dessen Zustandsgleichung und innere Energie man auch ohne Statistik kennt), dass es eine "Zustandsgröße" $S = S(E, V)$ gibt, so dass $dS = dQ/T$. Mittels Carnot-Prozess & 2. Hauptsatz ("Es existiert keine periodisch arbeitende Maschine, welche nichts tut, als einem Reservoir Wärme zu entziehen und Arbeit zu verrichten" $\hat{=} \{dS_{\text{ges}} \geq 0\}$.) kann man dann S für alle Stoffe definieren.
- Wir können auf diesen (auch math. sauber durchführbaren!) Zugang zur Thermodynamik nicht mehr eingehen.
- Wenn wir aber die Existenz von S voraussetzen, können wir zumindest eine sehr schöne Herleitung für den Wirkungsgrad geben:

- Carnot-Prozess:
 

$$\eta = \frac{\Delta W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - Q_1/Q_2 = 1 - (T_1 \Delta S_1)/(T_2 \Delta S_2)$$

$$\text{Mit } \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 \Rightarrow -\Delta S_1 = \Delta S_2 \Rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

• Schließlich noch die versprochene Nebenrechnung:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial S}{\partial V} &= -k \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi(E, V) = -k \frac{\partial}{\partial V} \ln \int_{\Gamma} \Theta(E-H) \\
 &= -k \frac{\int_{\Gamma} \partial_V \Theta(E-H)}{\int_{\Gamma} \Theta(E-H)} = -k \frac{\int_{\Gamma} \delta(E-H) (-\partial_V H)}{\int_{\Gamma} \Theta(E-H)} = \dots \\
 &\quad \left[\text{Benutze: } \langle \partial_V H \rangle = \frac{\int_{\Gamma} \delta(E-H) \partial_V H}{\int_{\Gamma} \delta(E-H)} \right] \\
 \dots &= k \langle \partial_V H \rangle \frac{\int_{\Gamma} \delta(E-H)}{\int_{\Gamma} \Theta(E-H)} = k \langle \partial_V H \rangle \partial_E \ln \int_{\Gamma} \Theta(E-H) \\
 &= \langle \partial_V H \rangle \cdot \partial_E (k \ln \Xi(E, V)) = \langle \partial_V H \rangle \cdot \partial_E S \\
 &= \frac{1}{T} \langle \partial_V H \rangle = -\frac{P}{T} \quad \checkmark
 \end{aligned}$$

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Für diejenigen, welche an fundamentaler Teilchentheorie / Kosmologie arbeiten wollen:

- TP3-5 sehr ernst nehmen
- Möglichst früh ART, QFT I+II, Cosmo.
- Viel Mathe! (Speziell: Lie Gruppen & deren Darstellungen, Differentialgeometrie, Topologie, komplexe Mannigfaltigkeiten, ...)
- Strings + SUSY!