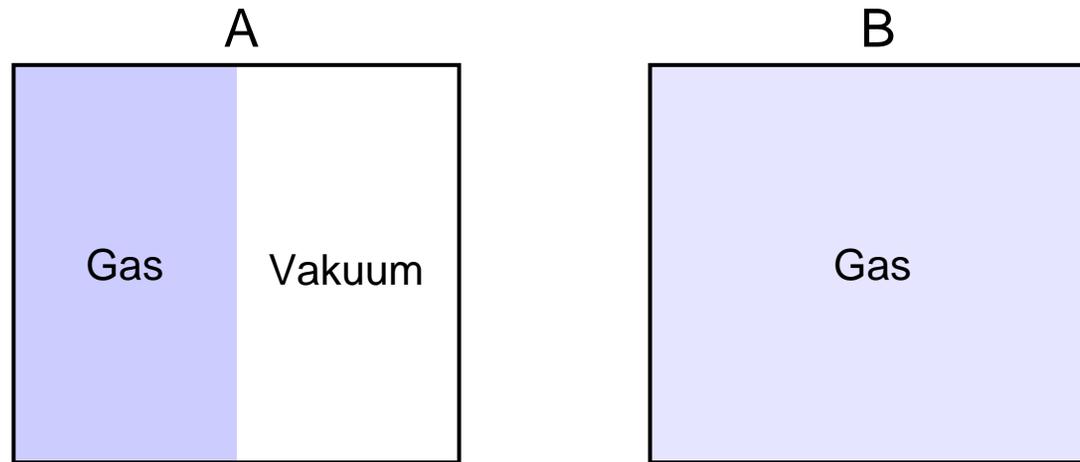


Entropie

Betrachtung von wahrscheinlichen und unwahrscheinlichen Zuständen eines Systems.

Beispiel:



Beide Zustände haben die gleiche Innere Energie (ideales Gas).

Übergang von B nach A ist keine Verletzung des Energiesatzes.
(d.h. des ersten Hauptsatzes).

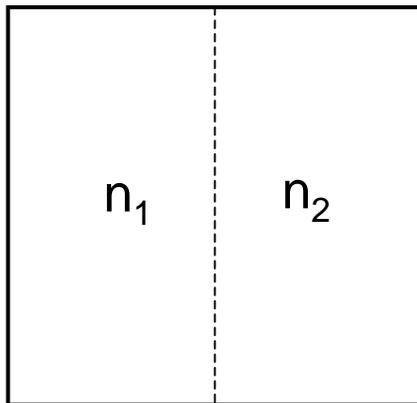
Trotzdem wird der Übergang B nach A nicht beobachtet.

Der Übergang von A nach B ist irreversibel.

Ein Mikrozustand bezeichnet die Angabe welches Teilchen sich links/rechts im Behälter befindet.

Ein Makrozustand bezeichnet die Angabe wieviele Teilchen links/rechts sind.

Berechnung wieviele Mikrozustände zu einem Makrozustand gehören:



Makrozustand:

n_1 Anzahl Teilchen links

n_2 Anzahl Teilchen rechts

$n = n_1 + n_2$ Gesamtzahl der Teilchen

N Anzahl der Mikrozustände zu einem Makrozustand

$$N = \frac{n!}{n_1! n_2!}$$

(Binominalverteilung)

Vergleiche: Lotto 6 aus 49

$$N = \frac{49!}{6! 43!} \quad \text{Anzahl der möglichen Ziehungen}$$

Nach einer Näherungsformel von Stirling gilt

$$n! \approx \frac{n^n}{e^n} \sqrt{2\pi n} \approx \frac{n^n}{e^n}$$

Damit folgt

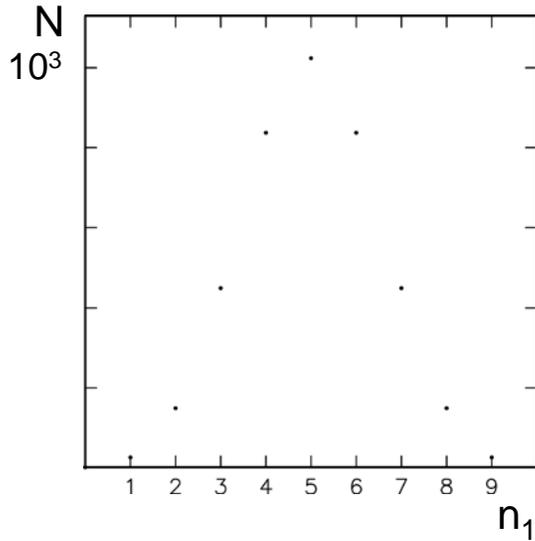
$$N = \frac{\frac{n^n}{e^n}}{\frac{n_1^{n_1}}{e^{n_1}} \frac{n_2^{n_2}}{e^{n_2}}} = \frac{n^n}{n_1^{n_1} n_2^{n_2}}$$

Da sehr große Zahlen auftreten können rechnet man mit dem Logarithmus

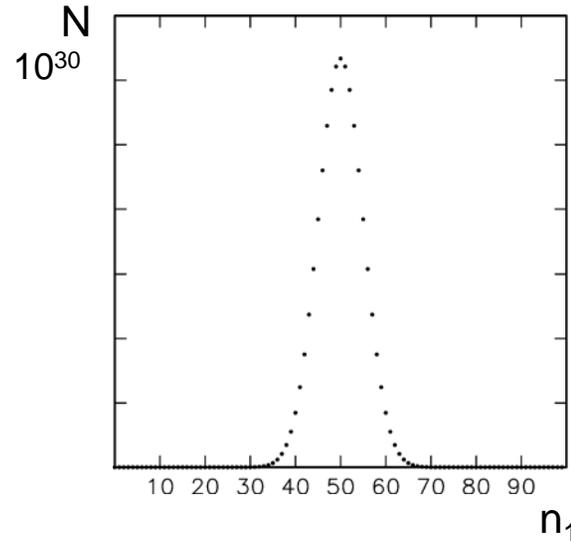
$$\ln N = n \ln n - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2$$

Anzahl der Mikrozustände pro Makrozustand für 10, 100 und 1000 Teilchen

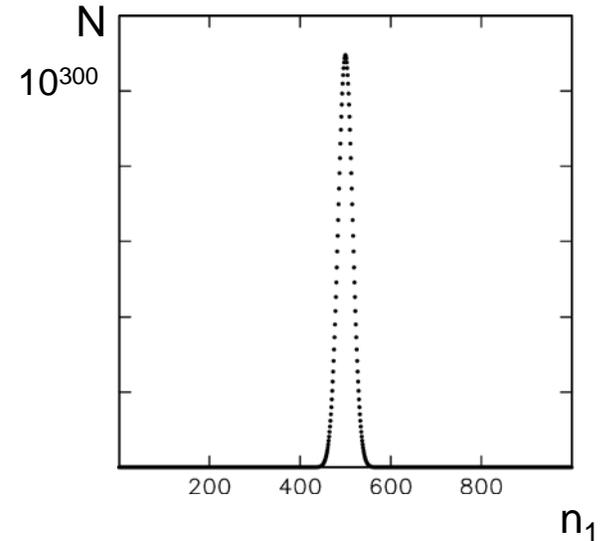
10 Teilchen



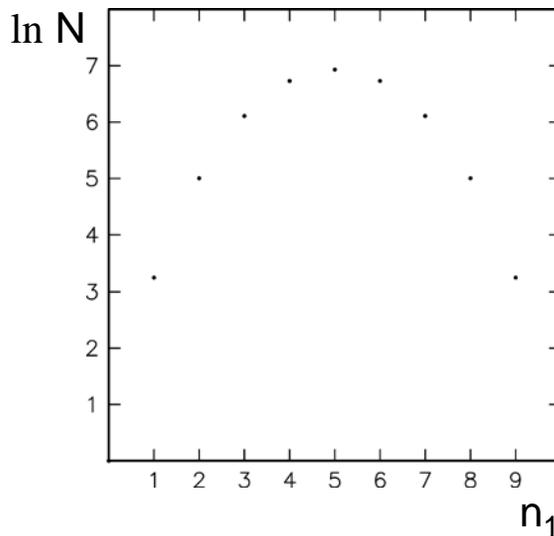
100 Teilchen



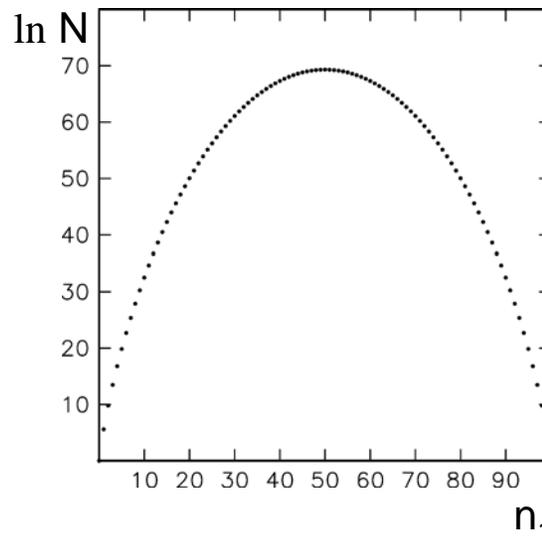
1000 Teilchen



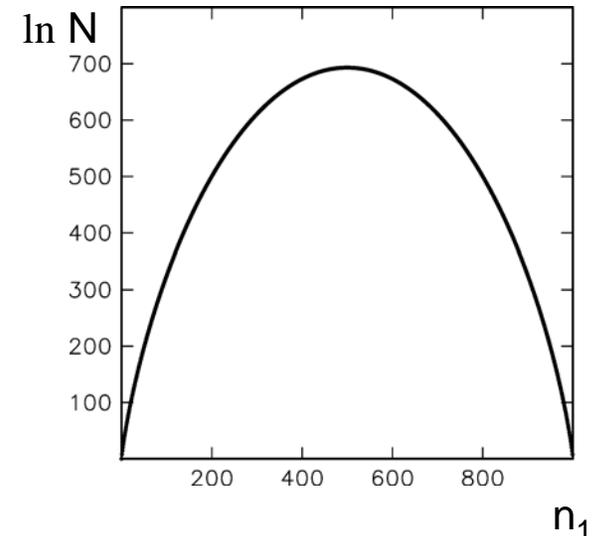
10 Teilchen



100 Teilchen



1000 Teilchen



Wahrscheinlichkeit, dass das System in einem bestimmten Makrozustand ist:

$$P = \frac{N}{2^n}$$

Anzahl der Mikrozustände im Makrozustand
Gesamtzahl der Mikrozustände

es folgt

$$\ln P = n \ln n - n \ln 2 - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2$$

für den Zustand „Alle Teilchen links“ ist $N = 1$ also

$$P = \frac{1}{2^n}$$

Bei Zimmertemperatur unter Normaldruck: Volumen ca. 1 nm^3
werden ca. 10^{12} Mikrozustände pro Sekunde getestet.

Beobachtung des Makrozustandes „Alle Teilchen links“

Anzahl der Teilchen	Beobachtung durchschnittlich nach
10	10^{-9} Sekunden
100	10^{+10} Jahren
1000	10^{+280} Jahren

Fluktuationen:

Der wahrscheinlichste Zustand ist aber nicht der einzige auftretende Zustand. Benachbarte Zustände sind ähnlich wahrscheinlich (Fluktuationen).

Beobachtung des Makrozustandes „links 10 Teilchen mehr als rechts“

<u>Anzahl der Teilchen</u>	<u>P / Pmax</u>
100	0.60
1000	0.95
10000	0.995

Beobachtung des Makrozustandes „links 10% mehr Teilchen als rechts“

<u>Anzahl der Teilchen</u>	<u>P / Pmax</u>
100	0.60
1000	0.006
10000	10^{-22}

Entropie:

Die Wahrscheinlichkeit einen bestimmten Zustand anzutreffen wird durch die Entropie ausgedrückt.

Definition der Entropie S :

$$S = k_B \ln P$$

Je wahrscheinlicher ein Zustand umso größer seine Entropie

Ein System nimmt von selbst einen sehr wahrscheinlichen Zustand an
(größte Entropie)

Ein System entwickelt sich praktisch nie von einem wahrscheinlichen zu einem sehr unwahrscheinlichen Zustand.

→ Keine selbstständige Abnahme der Entropie

Nimmt man zwei unabhängige Systeme zusammen, dann gilt

$$S = S_1 + S_2$$

denn für die Wahrscheinlichkeiten das System in dem gemeinsamen Makrozustand anzutreffen gilt:

$$P = P_1 \cdot P_2$$

damit folgt

$$S = k_B \ln P = k_B (\ln P_1 + \ln P_2) = S_1 + S_2$$

Die Entropie ist damit eine extensive Variable wie z.B. Volumen und Masse (Beiträge verschiedener Systeme addieren sich)

Variablen wie Temperatur, Druck und Dichte nennt man intensive Variablen (Addition macht keinen Sinn)

Entropie und Wärmemenge

Die klassische Definition der Entropie lautet

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Die Entropie ist eine Zustandsvariable

dazu muss eine **reversible** Zustandsänderung durchgeführt werden und die Wärmemenge bestimmt werden, die das System dabei aufnimmt.

Vergleich mit unserem Gedankenexperiment:



Langsames isothermes expandieren ist reversibel. Die vom Gas geleistete mechanische Arbeit wird als Wärmemenge dem Gas wieder zugeführt.

Die Wärmemenge ist

$$\Delta Q = \int_{V_A}^{V_B} p dV = -N k_B T \ln \frac{V_A}{V_B}$$

Die Entropieänderung ist also

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = -N k_B \ln \frac{V_A}{V_B} = N k_B \ln 2$$

Die Unterschied in den Wahrscheinlichkeiten für beide Zustände ergibt sich wieder zu

$$\Delta S = k_B \ln 2^N = k_B \ln \frac{P_B}{P_A}$$

Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein System ist im Gleichgewicht, wenn sich zeitlich nichts mehr ändert.

Ein abgeschlossenes System ist im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn seine Entropie maximal ist.

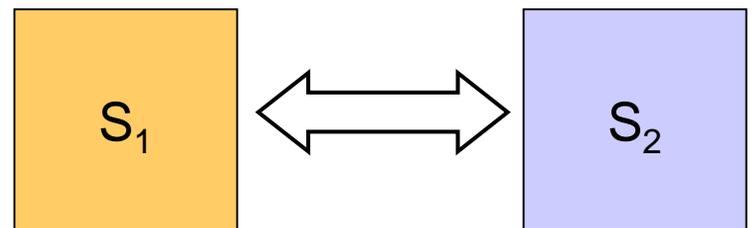
Das System befindet sich in seinem wahrscheinlichsten Zustand.

Abgesehen von Fluktuationen geht das System nicht von alleine in einen sehr viel unwahrscheinlicheren Zustand (wäre eine Abnahme der Entropie).

Zwei in Verbindung stehende Systeme:

Die Entropie des Gesamtsystems ist

$$S = S_1 + S_2$$



Beide System sind im Gleichgewicht miteinander, wenn

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0$$

Im Maximum ist die Änderung Null

Solange kein Gleichgewicht herrscht laufen Prozesse von selbst ab, bei denen

$$dS = dS_1 + dS_2 \geq 0$$

Prozesse in Richtung Maximum der Entropie

Mit dem 1. Hauptsatz

$$dU = \delta Q + \delta W$$

erhält man

$$dU - T dS = \delta W$$

Das ist die maximale Arbeit, die ein System um Ungleichgewicht leisten kann.

Man definiert die Freie Energie

$$F = U - TS$$

Die Freie Energie ist ein s.g. Thermodynamisches Potential
man definiert weitere Potentiale:

Enthalpie:

$$H = U + pV$$

Gibbs-freie Enthalpie:

$$G = U + pV - TS$$

Auch die Innere Energie U ist ein thermodynamisches Potential.

Mit diesen Definitionen lassen sich Gleichgewichtsbedingungen unter verschiedenen Bedingungen angeben:

$T = \text{const}$, $V = \text{const}$. Gleichgewicht herrscht, wenn:

$$dF = dU - TdS = 0$$

Minimum der freien Energie

$T = \text{const}$, $p = \text{const}$. Gleichgewicht herrscht, wenn

$$dG = dU + p dV - T dS = 0$$

Minimum der Gibbs freien Enthalpie

$p = \text{const}$ und adiabatisch. Gleichgewicht herrscht, wenn

$$dH = dU + p dV = 0$$

Minimum der Enthalpie

$V = \text{const}$ und adiabatisch. Gleichgewicht herrscht, wenn

$$dU = 0$$

Minimum der inneren Energie

Diese Bedingungen haben weitreichende Aussagekraft: Chemische Reaktionen laufen z.B. spontan ab wenn $dG < 0$ (freie Reaktionsenthalpie) chemisches Gleichgewicht herrscht dann, wenn $dG = 0$