

I.2. Mikrokanonisches Ensemble

Betrachte isoliertes System im Gleichgewicht

↓
Kein Energieaustausch mit Umgebung

→ Gesamtenenergie E konstant
und bekannt bis auf eine "Korrekturenergie" ΔE

$$\frac{\Delta E}{E} \ll 1, \quad \frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0 \quad \text{für } N \rightarrow \infty$$

- feste Teilchenzahl N
- festes Volumen V

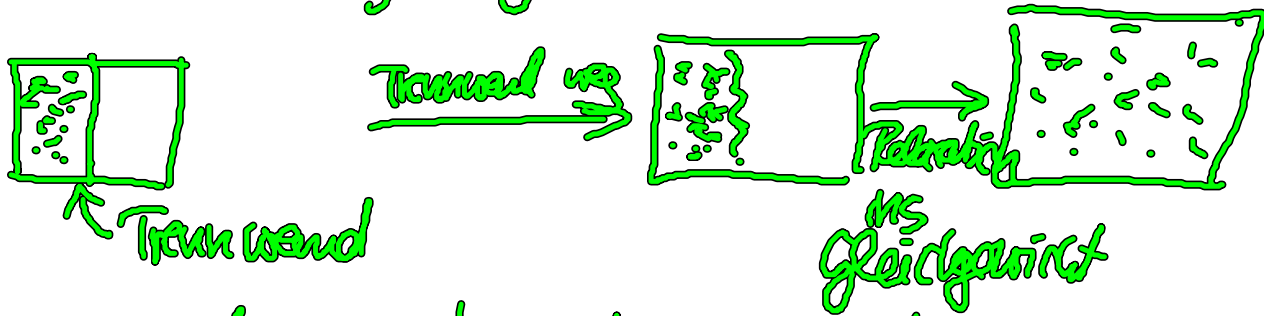
Wie findet man $S_{\text{MK}}(\tau)$?

Postulat

Befindet sich ein isoliertes System im Gleichgewicht,
so ist jeder Mikrozustand im Energieintervall
 $[E, E + \Delta E]$ gleichwahrscheinlich

"Postulat der gleichen
 α -priori-Wahrscheinlichkeiten"

Veranschaulichung: Gas im Konten



Nach Relaxationszeit sind alle Orte gleichwahrscheinlich (vernachlässige Randeffekte!)

→ Postulat. vernünftig!

→ Ansatz für mikrokanonische Verteilung:

$$g_{\text{MK}}(\Gamma) = \begin{cases} \frac{1}{C}, & \text{falls } E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

C wird so gewählt, daß $\int d\Gamma g_{\text{MK}}(\Gamma) = 1$

$$\Rightarrow C = \int_{E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E} d\Gamma$$

Hat für die Zahl der Zustände in der Energiestufe

Beachte: Die so definierte Verteilung hat noch 2 "Schönheitsfehler"

- i) Die Normierungskonstante C hat Dimension $(\Omega \cdot \rho)^N \hat{=} (\text{Wirkung})^N$

→ uninteressant

(i) In C werden auch solche Mikrozustände mitgezählt, die sich aus der Vertauschung der Koordinaten und Impulse Zwei Teilchen ergeben → diese interessieren nicht

$N! = N(N-1)(N-2)\dots$ Vertauschungsmöglichkeiten für N Teilchen

Betrachte statt C die Größe

$$\Omega = \frac{1}{N! h^{3N}} C$$

h : Plancksches Wirkungsquantum

$$\Rightarrow \Omega = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \quad \text{dimensionslos}$$

$E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E$

→ Neue Definition der mikrokanon. Verteilung

$$S_{MK}(\Gamma) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & , E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\int d\Gamma g_{MK}(\Gamma) = \frac{\int d\Gamma}{h^{3N} N! \int_{E \leq H \leq E+\Delta E}}$$

$$= h^{3N} N!$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma g_{MK}(\Gamma) = 1}$$

Mittelwert aus $\langle A \rangle_{MK} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma A(\Gamma) g_{MK}(\Gamma)$

Definiere nun die Entropie

$$S := k_B \ln \Omega(E, V, N)$$

Bemerkungen

1) k_B ist die Boltzmann Konstante

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}$$

S hat Dimensionen $\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$

2) $S \propto \ln \Omega$

↳ Maß für die Zahl der
Mikrozustände in der
Energieschale

→ S wächst mit Ω

→ Entropie ist ein Maß
für die Unordnung

3) S ist eine extensive Größe

d.h. S proportional zu N
für $N \rightarrow \infty$

(Voraussetzung:
E proportional zu N
V proportional zu N

$V = \frac{1}{\rho} N$) mit $\rho = \frac{m}{V}$

Um die Extensivität von S
zu sehen, betrachte
Klass ideales Gas

$$H(\Gamma) = H_{\text{kin}}(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

Einleitung
der
inneren
Freiheitsgrade

$$\Omega(E, V, N) =$$

$$\frac{1}{h^{3N} N!} \int_{V^N} \underbrace{\int_{E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E}}_{\text{Energiebereich}}$$

Ergebnis:

$$\Omega(E, V, N) = \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{5}{2}N} e^{\frac{3N}{2E} \Delta E}$$

Ω wächst extrem schnell an mit N, V, E

→ allgemeine Eigenschaft von Ω ,
nicht nur im idealen Gas!

Entropie

$$S = k_B \ln \Omega$$
$$= k_B N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{(4\pi m E)^{3/2}}{3h^2 N} + \frac{5}{2} \right) + \frac{1}{N} \left(\ln \frac{3}{2} + \ln N + k_B \frac{\Delta E}{E} \right)$$

Betrachte S im thermodyn. Limit

$$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \text{ mit } \frac{N}{V} = \rho = \text{const}$$

$$\frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0 \text{ für } N \rightarrow \infty$$

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty}} S = N k_B \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{(4\pi m E)^{3/2}}{3h^2 N} + \frac{5}{2} \right)$$

$\rightarrow S$ ist tatsächlich extensiv
und hängt nicht von ΔE ab!

Entropie und Thermodynamik

$$S = k_B \ln \Omega = S(E, V, N)$$

Anschluss an Thermodynamik

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} dN$$

Wir definieren

• Temperatur: $\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N}$

• Druck $P = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N}$

• chem. Potential $\mu := -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}$

→ "statist. Definition" der thermodyn. Variablen T, P, μ !

einsetzen ins totale Differential:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} P dV - \frac{1}{T} \mu dN$$

$$\Leftrightarrow \boxed{dE = T dS - P dV + \mu dN}$$

1. Hauptsatz der Thermodynamik

→ beschreibt die Möglichkeit, einem System Energie zuzuführen oder wegzunehmen

Interpretation der Terme

• $T dS = dQ$ (bei quasistat. Prozesse)

Energieänderung durch Zufuhr oder Abfuhr von Wärme

• $-PdV$: Energieänderung durch Arbeit

Zum Vorzeichen:

P positiv im Gasdruck

⇒ bei Expansion ($dV > 0$) wird die Energie kleiner

⇒ bei Kompression ($dV < 0$) nimmt E_{zu}

μdN : Energieänderung durch Zufuhr / Abfuhr von "Material"

⇒ μ ~~ist~~ entspricht der Energieänderung bei Zufuhr eines Teilchens

2. Hauptsatz der Thermodynamik

$$T dS \geq dQ \text{ mit } T dS = dQ \text{ quasi-st. Änderung}$$

$$T dS \geq dQ \text{ für irreversible Änderung}$$

Spezialfall: abgeschlossenes System
 $dQ = 0$

$$\Rightarrow \text{2. HS} : T dS \geq 0$$

$$\Leftrightarrow dS \geq 0 \quad (\text{weil } T \geq 0)$$

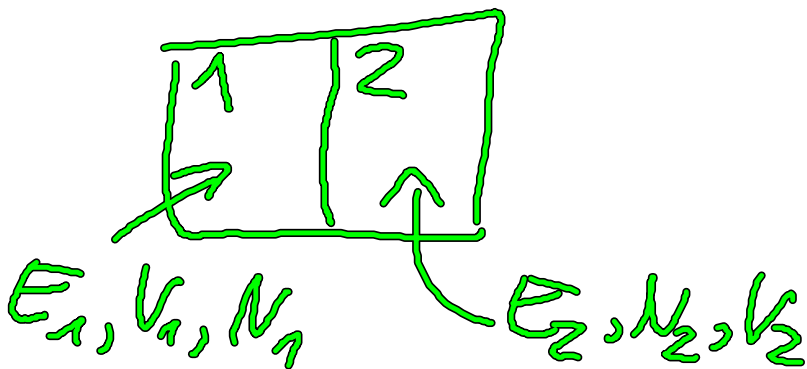
Interpretation:

• Entropie in einem abgeschlossenen System kann nur zunehmen

• $dS = 0$ im Gleichgewicht
Entropie ist maximal im Gleichgewicht

Gleichgewichtsbedingungen für 2 Systeme im Kontakt

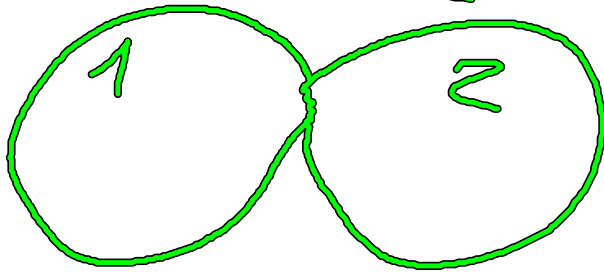
Betrachte 2 Systeme im thermischen Kontakt, d.h. die Systeme sind verbunden durch wärme durchlässige Wand. Die Wand ist außerdem verschiebbar und durchlässig für Teilchen. Gesamtsystem sei isoliert (abgeschlossen)



$$N = N_1 + N_2 = \text{const}$$
$$V = V_1 + V_2 = \text{const}$$
$$E = \text{const}$$

nehme an

$$E = E_1 + E_2$$



Annahme:
Sehr schwache WW
der Systeme,
z.B. durch sehr kleine
Grenzfläche

Gesamtentriebe

$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$

Gleichgewicht, S ist maximal!

$$dS = 0$$

$$\textcircled{4} \quad = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 \\ + \frac{\partial S}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S}{\partial V_2} dV_2 + \frac{\partial S}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S}{\partial N_2} dN_2$$

benutze:

$$V = V_1 + V_2 = \text{const} \quad \rightarrow \quad dV_1 = -dV_2 \\ dN_1 = -dN_2, \quad dE_1 = -dE_2$$

$$\text{in } \oplus \left(\frac{\partial S}{\partial E_1} - \frac{\partial S}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial V_1} - \frac{\partial S}{\partial V_2} \right) dV_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial N_1} - \frac{\partial S}{\partial N_2} \right) dN_1 \stackrel{!}{=} 0$$

muss für alle Änderungen
unabhängig voneinander gelten!

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Leftrightarrow T_1 = T_2$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \Leftrightarrow P_1 = P_2$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \Leftrightarrow \mu_1 = \mu_2$$