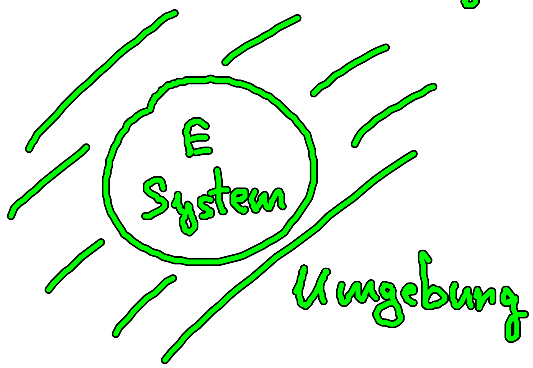
Betrachten isoliertes System:



Kein Energieaustausch
$\Rightarrow$ Gesamtenergie konstant

__Beachte:__ typischerweise Messunschärfe $\Delta E \ll E$.

__Frage:__ zugehörige statist. Ensemble?

__Postulat__ (gleiche a-priori Wahrscheinlichkeit):
Befindet sich ein isoliertes System im __Gleichgewicht__, so ist jeder Mikrozustand mit einer Energie $H(\Gamma)$ zwischen E und $E+\Delta E$ __gleichwahrscheinlich__.

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

C so gewählt, dass gilt:

$$\int d\Gamma\, \rho_{MK}(\Gamma) \overset{!}{=} 1$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{C} \int_{H(\Gamma)} d\Gamma = 1 \quad \Rightarrow C = \int_{H(\Gamma)} d\Gamma$$

$\rightarrow$ Maß für die __Zahl__ der Mikrozustände in der "Energieschale" der Dicke ΔE.

__Beachte:__ $C = C(E, V, N, \Delta E)$

$\hookleftarrow$ vernachlässigbar für $\frac{\Delta E}{E}$ klein

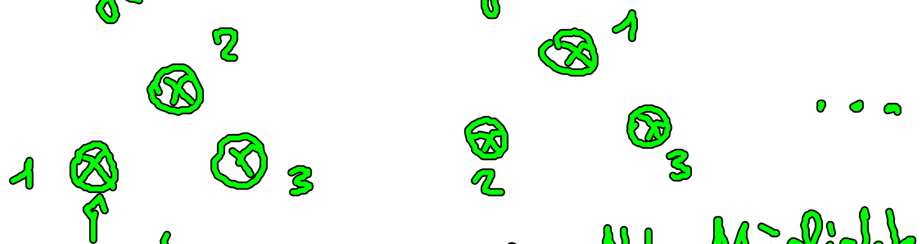
Bei der Definition von c zwei "Schönheitsfehler":

(i) c hat Dimension:

$$[q] = m \quad , \quad [p] = \frac{kg\, m}{s}$$

$$\Rightarrow [q \cdot p] = J \cdot s \Rightarrow (q \cdot p)^N = (\text{Wirkung})^N \rightarrow \text{unerwünscht!}$$

(ii) In c auch solche Mikrozustände gezählt, die sich durch Vertauschung der Koord. und Impulsen gleichartige Teilchen ergeben



Positionen $\Rightarrow$ $N!$ Möglichkeiten!

Definiere stattdessen:

$$\Omega(E, V, N, \Delta E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(\Gamma)} d\Gamma$$

mit

h: Planck'sches Wirkungsquantum ($\Delta x \cdot \Delta p \sim h$)

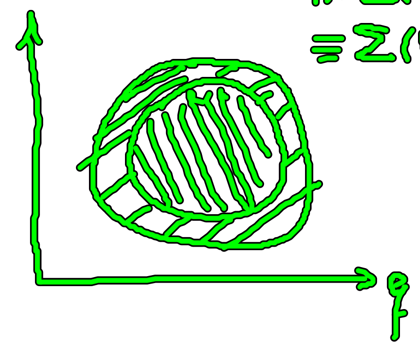
$\rightarrow$ Konsistenz mit quantenmech. Beschreibung!

$\Rightarrow$ Neue Def. der mikrokanon. Verteilung:

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

Normierung:

$$\int d\Gamma\, \rho_{MK}(\Gamma) = \frac{\int_{H(\Gamma)} d\Gamma}{\frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(\Gamma)} d\Gamma} = h^{3N} N!$$



Häufig formuliert man um:

$$\Omega = \Sigma(E+\Delta E) - \Sigma(E)$$

mit $\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(\Gamma)\leq E} d\Gamma$

ΔE klein $\Rightarrow$ $\Omega(E) \approx \omega(E)\,\Delta E$

mit $\omega(E) = \frac{\partial}{\partial E} \Sigma(E)$

$$= \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(\Gamma)\leq E} d\Gamma$$

Benutze $\Theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \rightarrow \frac{d\Theta}{dx} = \delta(x)$

Also:

$$\omega(E) = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma\, \Theta(E - H(\Gamma)) \right)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma\, \delta(E - H(\Gamma))$$

<u>Interpretation:</u> $\omega(E)$ ist die Zahl der Zustände „auf der Energieschale".

Einsetzen:

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

<u>Definiere Entropie:</u>

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega} \quad (*) \qquad k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

$\Rightarrow$ Entropie hat Dimension $\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$!

Weitere Bemerkungen:

(i) $S \sim \ln \Omega$, d.h. S wächst mit der Zahl der Mikrozustände in der E-Schale.
→ Man sagt: Entropie ist "Maß für die Unordnung"!

(ii) (*) bildet Rechenvorschrift zur Bestimmung der Entropie über die "Mikrowelt"!

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N, \Delta E)$$
$$\approx k_B \ln \omega(E,V,N)\Delta E$$
$$= k_B \ln \omega(E,V,N) + \underbrace{\cancel{k_B \ln \Delta E}}_{\text{wird vernachlässigt}}$$

→ "Begründung" für Vernachlässigung des Terms $\sim \ln \Delta E$:
Für sehr große Systeme liegen fast alle Mikrozustände zur Energie E auf der Oberfläche des zugehörigen Volumens im Phasenraum → Dicke der Schale ist nicht wichtig! Kann explizit gezeigt werden nur an Modellsystemen, z.B. ideales Gas → nächstes Kapitel.

(iii) Entropie hat Schlüsselrolle bei der Definition von makroskopischen Parametern wie Druck, Temperatur usw.

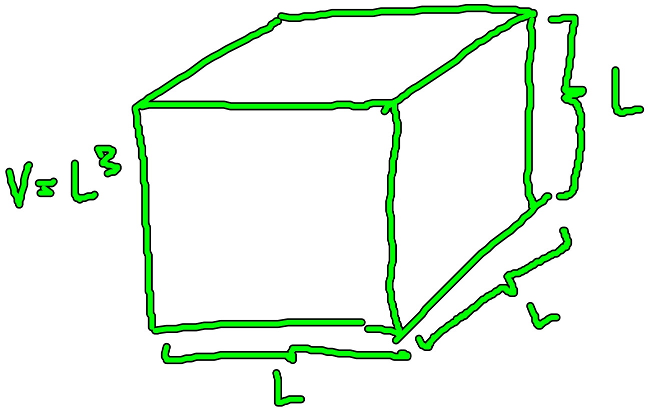
II. 5. Entropie des klassischen idealen Gases:

ideal ⟺ keine Wechselwirkungen

nehme außerdem an, dass es keine inneren Freiheitsgrade gibt!

$$\Rightarrow H(\Gamma) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \phi^{Wand}(x_i, y_i, z_i)$$

ϕ^{Wand}: Wandpotential, formal eingeführt zur Definition des Volumens



$$\Phi^{\text{Wand}} = \begin{cases} 0, \text{ falls } & -\frac{L}{2} \le x_i \le \frac{L}{2} \\ & -\frac{L}{2} \le y_i \le \frac{L}{2} \\ & -\frac{L}{2} \le z_i \le \frac{L}{2} \\ \infty, & \text{sonst} \end{cases}$$

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

mit $\omega = \frac{\partial}{\partial E} \Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma\, \delta(E - H(\Gamma))$

$$= \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(\Gamma) \le E} d\Gamma\, \Theta(E - H(\Gamma))$$

Berechne zunächst $\Sigma(E)$:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \cdots \int d\underline{r}_N \int d\underline{p}_1 \cdots \int d\underline{p}_N\, \Theta(E - H(\Gamma))$$

$\longrightarrow$ Ortsintegration ergibt einfach Faktor V^N!
(da $H(\Gamma)$ keine WW enthält)

$$\Rightarrow \Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int dp_{1,x} \cdots \int dp_{N,z}\, \Theta(E - H(\Gamma))$$

Einschränkung der Integrale auf Impulse, für die gilt:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{\underline{p}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m} \le E \Leftrightarrow \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{3} p_{i,\alpha}^2 \le 2mE$$

$\Rightarrow$ Kann berücksichtigt werden durch Einführung von „Kugelkoordinaten" (hier: Hyperkugel, 3N-dim. mit Radius $\sqrt{2mE}$)

Analogie:

$$\int_0^R dr\, r^2 \int d\vartheta\, d\varphi \quad ,$$

$$\Rightarrow \Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_0^{\sqrt{2mE}} dp\, p^{3N-1} \; O_{3N}$$

1-dim Integrat-ion

Beitrag aus der "Winkelintegration"

$$\Rightarrow \Sigma(E) = \frac{V^3}{h^{3N} N!} \frac{1}{3N} \left[p^{3N} \right]_0^{\sqrt{2mE}} O_{3N}$$

$$= \frac{V^3}{h^{3N} N!} \frac{\sqrt{2mE}^{\,3N}}{3N} \; O_{3N}$$

$$O_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)} \quad , \text{ hier } d = 3N \text{ (Dimension)}$$

<u>Beachte:</u> $\Gamma(x) = (x-1)!$ falls x ganzzahlig. Nehme hier einfach an, dass $3N$ gerade $\Rightarrow \frac{3N}{2}$ ganzzahlig.

$$\Rightarrow \Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2mE)^{\frac{3N}{2}}}{\underbrace{3N}_{= \cancel{2} \cdot \frac{3N}{2}}} \frac{\cancel{2}\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!}$$

$$\left(\frac{3N}{2}\right)\left(\frac{3N}{2} - 1\right)! = \left(\frac{3N}{2}\right)!$$

$$\Rightarrow \Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$