

kl:

mikrokanonisches:  $\Omega(E, V, N)$

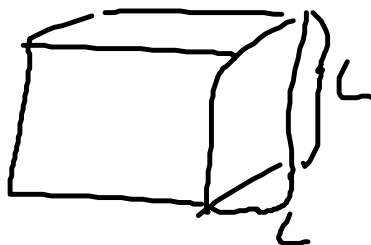
$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N)$$

Dichte der  
( $\Delta E$ ) Schalen

Klass. ideales Gas:

$$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \Phi^{\text{Abwech}}(x_i, y_i, z_i)$$

nicht-wechselwirkende Teilchen in Würfeln der Kantenlänge  $L$



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

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

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int dp_1 \dots \int dp_N \Theta(E - H(\Gamma))$$

Beitrag aus der Ortsintegration

$$\int dp_{1,x} \dots \int dp_{N,z}$$

Einschränkung auf Impulse für die

$$\# \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \leq E$$

Umwandlung in  
Kugelkoordinaten

$$\Rightarrow Z(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_0^{\sqrt{2mE}} dp \, p^{3N-1} \Omega_{3N} \quad \text{Beitrag aus der Winkelintegration}$$

$\Rightarrow \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} p_{i\alpha}^2 \leq 2mE$

es gilt:

$$(*) \quad \Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} \quad \text{hier } d=3N$$

↑  
Dimension

speziell  $N=1$

$$\Omega_d = \Omega_3 = \frac{2\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} = 4\pi$$

$$\text{es gilt: } \Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Zurück zu (\*)

nehme o.B.d.A. an, dass

$3N$  gerade  $\Rightarrow \frac{3N}{2}$  ganzzahlig

benutze

$$\Gamma(x) = (x-1)!$$

$\uparrow$   
ganzzahlig!

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

Einsetzen in Ausdruck für  $\Sigma(E)$

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

$\underbrace{\int_0^{\sqrt{2mE}} p^{3N-1} dp}_{\frac{1}{3N} [p^{3N}]_0^{\sqrt{2mE}}}$

$$= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{\sqrt{2mE}^{3N}}{3N} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}$$

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

benutze Stirling:

$$N! \approx N^N e^{-N}$$

$$\text{und } \left(\frac{3N}{2}\right)! \approx \left(\frac{3N}{2}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{3N}{2}}$$

$N$  meist!

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Sigma(E) &= \frac{V^N e^N}{h^{3N} N^N} \frac{(2mE)^{\frac{3N}{2}}}{(3N)^{\frac{3N}{2}}} (2e)^{\frac{3N}{2}} \\ &= \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi mE}{3h^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}} \sim E^{\frac{3N}{2}} \end{aligned}$$

Erinnerung:

$$\begin{aligned} \Omega &= \omega(E) \Delta E \\ &= \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta E \end{aligned}$$

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} = \frac{3N}{2E} \Sigma(E)$$

Zahl der Zustände auf der Oberfläche der Schale!

$$\Rightarrow \Omega(E, V, N, \Delta E) = \frac{3N}{2E} \Sigma(E) \Delta E$$

~~✗~~

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

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

Zahl der Mikrozustände in der State!

Man sieht:

$$\Omega \sim E^{\frac{3N}{2}-1} \approx E^{\frac{3N}{2}}$$

Für große  $N$  wächst  $\Omega$  extrem stark (exponentiell) mit der Energie an!

aufßerdem:  $\Omega \sim V^N \Rightarrow$  auch sehr schnelles Wachstum mit Volumen (und mit Teilzahl!)

Dies sind allgemeine Eigenschaften der Größe  $\Omega$ !

(nicht nur gültig für das ideale Gas!)

Betrachte jetzt die Entropie

$$S = k_B \ln \Omega$$

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

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

$$\textcircled{**} + k_B N \left( \frac{1}{N} \ln \frac{3N}{2} + \frac{1}{N} \ln \frac{\Delta E}{E} \right)$$

Betrachte nun  $S$  im sogenannten  
„thermodynamischen Limit“:

$$N \rightarrow \infty$$

$$V \rightarrow \infty$$

so, dass  $\frac{V}{N} = \text{const}$

$$\frac{S}{N} = k_B \left( \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3N} + \frac{5}{2} \right)$$

$$+ k_B \left( \frac{1}{N} \ln \frac{3N}{2} + \frac{1}{N} \ln \frac{\Delta E}{E} \right)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} = k_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3N} + \frac{5}{2}$$

spezifische  
Volumen
spezifische  
Energie

~~Die~~ Die beiden anderen Terme fallen weg:

$$\frac{1}{N} \ln \frac{\Delta E}{E} \longleftrightarrow 0$$

const. (wenn auch klein!)

$$\frac{1}{N} \ln \frac{3N}{2} \rightarrow 0$$

(da  $\ln N$  langsamer als  $N$  wächst!)

## Bemerkungen

- $\frac{S}{N}$  hängt nur von den spezifischen Größen  $\frac{V}{N}$  und  $\frac{E}{N}$  ab. Diese werden als Variablen in thermodyn. Limit

angenommen!

(also insbesondere  $E \sim N$   
für große  $N$ !)

•  $S/N$  ist unabhängig von  $\Delta E$

•  $S$  ist extensiv (genau wie die  
Energie!)

$$S \propto N$$

man findet außerdem:

$$S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) = \alpha S(E, V, N)$$

↑  
Skalierungsfaktor

$S$  ist eine homogene Funktion 1. Grades  
von  $E, V, N$ .

II.6 Entropie und Thermodynamik



Betrachte das totale Differential der Entropie

$$S(E, V, N)$$

Sei  $f = f(x, y)$   
totales Differential:  
 $df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy$

⊛

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

Wir definieren nun:

• Temperatur  $T$  durch

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

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

• Chemisches Potential  $\mu$  durch  $\mu := -T \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E, V}$

Diese Definitionen liefert eine mikroskopische (statistische) Definition der thermodynamischen (makroskopischen) Variablen  $T, P, \mu$  !

Beachte:

$T, P, \mu$  sind intensiv

Parameter, d.h. sie sind unabhängig von der Systemgröße !

(im Gegensatz dazu sind  $S, E, V, N$  extensiv)

Einsetzen in (\*)

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

Umformen

$$\Rightarrow dE = T dS - P dV + \mu dN$$

Das ist der 1. Hauptsatz der Thermodynamik  
bei einer "quasi-statischen" Zustandsänderung

Zustandsänderung ist so (unendlich) langsam,  
dass das System in jedem Moment im  
Gleichgewicht ist (und damit sich überhaupt  
ein mikrokanon. Ensemble definieren lässt)

Interpretation der Terme im 1. Hauptsatz  
(1. HS)

•  $dE$ : Gesamtheit der Möglichkeiten, einem  
System quasi-statisch Energie zu- oder  
abzuführen

( 1. HS  $\hat{=}$  Energiesatz der  
Thermodynamik )

•  $TdS = \delta Q$  : Zu- oder Abfuhr von Wärme  
typischerweise durch Kontakt mit einem  
Wärme- oder Kältebad

- $-P dV = \delta A$

Arbeit, die am System verrichtet wird

Zum Verzeihen:

Für ein System im Gleichgewicht gilt

$$P > 0 \quad \left( \text{da } P \sim \frac{\partial S}{\partial V} \right)$$

$\Rightarrow$  Vergrößerung von  $V$  (Expansion) führt also zu einer Verringerung der Gesamtenergie!  
 — entspricht Intuition: (mehr Raum = weniger Stöße zw. den Teilchen!)

analog:

Kompression ( $dV < 0$ )

führt zu  $dE > 0 \hat{=} \text{Energie wird gefa!}$

- $\underbrace{\mu dN}_{\delta E_N}$  : Energieänderung durch Zufuhr oder Abfuhr von Teilchen

## Weitere Bemerkungen zum 1. HS

- Der 1. HS in der Formulierung  $dE = Tds - PdV + \mu dn$  gibt so nur für quasi statische Prozesse

(manchmal sagt man auch:  
reversible Prozesse)

↑  
(umkehrbar)

Genaues dazu in Kapitel III

- Für beliebige Vorgänge (Prozesse) kann man schreiben:  $dE = \delta Q + \delta A + dE_N$

Terme auf der rechten Seite haben dieselbe Interpretation wie vorher, ~~aber~~ aber es gilt nicht mehr

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q = Tds \\ \delta A = -PdV \\ \text{etc} \end{array} \right\} \text{quasi statisch}$$

insbesondere gibt auch

$$\delta Q = T dS$$

für quasistatische (reversible)  
Änderungen!



2. Hauptsatz der Thermodynamik für  
quasistatische Prozesse!