

hh:

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

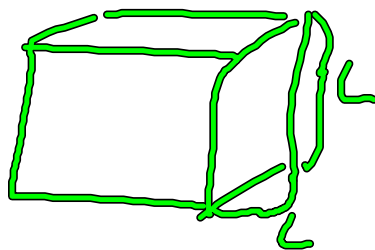
$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N)$$

Dichte des
 (ΔE) Schalen

Klass. ideales Gas:

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

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

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

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

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

heute

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

\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 meins!

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

Erinnung: $\Omega = \omega(E) \Delta E$
 $= \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta E$

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

Zahl der Zustände auf der
Oberfläche der Schale!

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

➔

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

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

Zahl der Mikrozustände in der Shell!

Man sieht:

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

Für große N wächst Ω extrem stark (exponentiell) mit der Energie an!

aufgrund: $\Omega \sim V^N \rightarrow$ auch sehr schnell Wachstum mit Volumen (und mit Teilzahl!)

Dies sind allgemeine Eigenschaften der Größe Ω !

(nicht nur gültig für das ideale Gas!)

Betrachte jetzt die Entropie:

$$S = k_B \ln \Omega$$

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

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

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

Betrachte nun S im sogenannten
„thermodynamischen Limit“:

$$N \rightarrow \infty$$

$$V \rightarrow \infty$$

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

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

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

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

spezifische Temperatur
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 im thermodynamischen Limit

angenommen!

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

• S/N ist unabhängig von ΔE

• S ist extensiv (genau wie die
Energie!)

$$S \propto N \quad !$$

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:
 $df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy$

④

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

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

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

Beachte:

T, P, μ 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 "quasistatischen" 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 quasistatisch Energie zu- oder
abzunehmen

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

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

- $-P dV = \delta A$

Arbeit, die am System verrichtet wird

Zum Verzeichnen:

Für ein System im Gleichgewicht gilt

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

⇒ Vergrößerung von V (Expansion) führt also zu einer Verringerung der Gesamtenergie!
 — entspricht Intuition: (mehr Raum = weniger Stöße zu den Wänden!)

analog:

Kompression ($dV < 0$)

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

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

Weitere Bemerkungen zum 1. HS

- Der 1. HS in der Formulierung $dE = TdS - PdV + \mu dN$ gilt 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: $dE = \delta Q + \delta A + dE_U$

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!