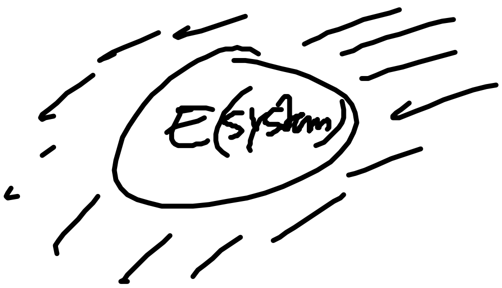
Wh: mikrokanon. Ensemble

- Gesamtenergie $E = \text{konst}$
- Volumen $V$, Teilchenzahl $N = \text{konst}$




klassisch:

Meßunschärfe $\Delta E \ll E$ !

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

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

Normierungsfaktor

mit $h$: Planck'sches Wirkungsquantum

Definition stattdessen:

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

neue Definition der mikrokan. Verteilung

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

betrachte

$$\int d\Gamma\, \rho_{MK}(\Gamma) \overset{(*)}{=} \frac{\cancel{\int_{E\le H\le E+\Delta E} d\Gamma}}{\frac{1}{h^{3N}N!}\cancel{\int_{E\le H\le E+\Delta E} d\Gamma}} = h^{3N}N! \neq 1\,!$$

Aufpassen bei Mittelwertbildung

$$\langle A\rangle_{MK} = \frac{\int d\Gamma\, \rho_{MK}(\Gamma)\, A(\Gamma)}{\int d\Gamma\, \rho_{MK}(\Gamma)} = \underline{\underline{\frac{1}{h^{3N}N!}\int d\Gamma\, A(\Gamma)\, \rho_{MK}(\Gamma)}}$$

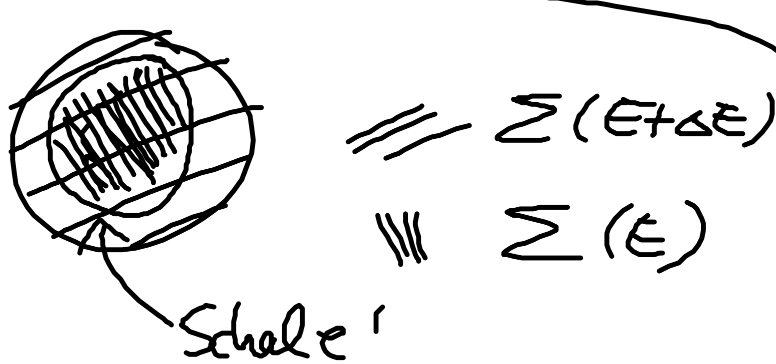
Umschreiben der Größe $\Omega$

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

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

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

Volumen der „Energiekugel"



$\Delta E$ klein:

$$\Sigma(E+\Delta E) \approx \Sigma(E) + \frac{\partial}{\partial E}\Sigma(E)\Big|_{\Delta E=0} \Delta E + \underbrace{O((\Delta E)^2)}_{\text{vernachlässigbar!}}$$

Einsetzen:

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

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

benutze Def. von $\Sigma(E)$,

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

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

Stufenfunktion

benutze noch: $$\frac{d\,\Theta(x)}{dx} = \delta(x)$$

Delta-Funktion

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

Interpretation:

$\omega(E)$ ist die Zahl der Zustände direkt „auf der Energieschale"

Umschreiben der Verteilung:

$$\rho_{mk}(\Gamma) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{, falls } E \leq H \leq E_{tot} \\ 0 & \text{, sonst} \end{cases}$$

Limes $\Delta E \to 0$

$$\Omega \simeq \omega(E)\Delta E$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\Omega} \approx \frac{1}{\omega(E)\Delta E} \longrightarrow \frac{\delta(E-H(\Gamma))}{\omega(E)}$$

(dabei wurde angenommen

$\frac{1}{\Delta E}$ falls $E \leq H \leq E + \Delta E \to \delta(E - H(\Gamma))$

In diesem Limes ($\Delta E \to 0$)

schreibt man also

$$\rho_{MK}(\Gamma) = \frac{1}{\omega(E)} \delta(E - H(\Gamma))$$

Definiere nun die Entropie (des Gleichgewichts)

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega} \quad (*)$$

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

$\Rightarrow$ definiert Dimension der Entropie $\left(\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}\right)$

Weitere Bemerkungen

i) $S \sim \ln \Omega$

Zahl der Mikrozustände in der Energieschale

$\Rightarrow$ S wächst mit der Zahl der Mikrozustände

man sagt: Entropie ist ein Maß für die Unordnung!

ii) (*) bildet eine Rechenvorschrift zur Bestimmung von der Entropie ausgehend vom mikroskopischen Hamiltonian

$$
\begin{aligned}
S &= k_B \ln \Omega(E, V, N, \Delta E) \\
&\approx k_B \ln\left(\omega(E, V, N)\, \Delta E\right) \\
&= k_B \ln \omega(E, V, N) + \underbrace{k_B \ln \Delta E}
\end{aligned}
$$

ist vernachlässigbar im Limes sehr großer Systeme

(noch zu zeigen! an konkretem Beispiel)

iii) Entropie hat Schlüsselrolle in der gesamten Thermodynamik, insbesondere auch bei der Definition makroskopischer Parameter (z.B. Druck, Temperatur)

## II.5. Entropie des klassischen idealen Gases

ideal $\Leftrightarrow$ keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen!

nehme außerdem an:

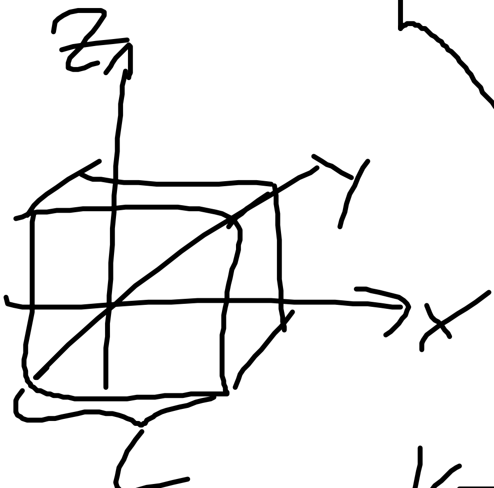
es gibt nur eine Sorte von Teilchen, diese haben keine inneren Freiheitsgrade.

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

mit

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

Würfel




$$V = L^3$$

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

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

berechne zunächst $\Sigma(E)$

~~ausführl~~ ausführlich

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

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} V^N \underbrace{\int d\underline{p}_1 \ldots \int d\underline{p}_N \, \Theta(E - H(\Gamma))}_{\text{Einschränkung der Impulsintegrale auf solche Impulse, für die gilt:}}$$

$$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\underline{p}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m} \leq E$$

für Zustände im Kasten

$$\Longleftrightarrow \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{3} p_{i\alpha}^2 \leq 2mE$$

Das kann berücksichtigt werden durch die Einführung von Kugelkoordinaten hier: Kugel ist 3N-dimensional

hat den Radius $\sqrt{2mE}$

unabhängig von $p$!

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

Beitrag aus der Winkelintegration

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

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

es gilt: $\sigma_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)}$

Dimension

Gammafunktion

hier: $d = 3N$

(Test: speziell $N=1 \Rightarrow 3N=3$

$$O_3 = \frac{2\pi^{3/2}}{\Gamma(3/2)} = \frac{2\pi^{3/2}}{\sqrt{\pi}/2} = \underline{\underline{4\pi}}$$ o.k.)

benutze:

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

falls $x$ ganzzahlig!!

Nehme hier einfach an, daß $3N$ gerade

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

(kann machen, da ~~Ata~~ $N$ sehr groß! $\mathcal{O}(10^{23})$)

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

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

benutze Stirling:

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

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

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

$$\sim E^{\frac{3N}{2}}$$

Damit

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

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

$$= \frac{3N}{2} \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{3N}{2}} \underbrace{\frac{\Delta E}{E}}_{\text{klein!!}}$$

Zahl der Mikrozustände in der Schale der Dicke $\Delta E$!

Beachte:

$$\Omega(E,V,N,\delta E) \sim E^{\frac{3N}{2}-1} \approx E^{\frac{3N}{2}}$$

und

$$\Omega(E,V,N,\Delta E) \sim V^{N}$$

Folgerung: Die Größe $\Omega$ wächst extrem stark (exponentiell mit der Teilchenzahl an) an bzgl. $E$ und $V$


Das ist eine allgemeine Eigenschaft der Größe $\Omega$, auch in wechselwirkenden Systemen!

(Diese liefern "nur" Korrekturen!)

Betrachte nun Entropie.

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

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

Betrachte nun $S$ im "thermodynamische Limes":

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

spezif. Volumen

Betrachte genaugenommen $S/N$

im thermodyn. Limes: $$\frac{1}{N}\ln\underbrace{\frac{\Delta E}{E}}_{\text{endlich, klein!}} \longrightarrow 0$$

$$\frac{1}{N}\ln\frac{3N}{2} \to 0$$ (da ~~[illegible]~~ $\ln N$ langsamer als $N$ wächst)

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

spezifische Energie!