Wdh: mikrokanon. Ensemble

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

klassisch:
Meßunschärfe $\Delta E \ll E$!

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

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

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

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

betrachte

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

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 Ω

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

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

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

Volumen der „Energiekugel"

// $\Sigma(E+\Delta E)$

||| $\Sigma(E)$

Schale!

ΔE 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:

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

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:

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

Limes $\Delta E \to 0$

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

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

(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

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

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 mikroskopische Hamiltonian

$$
\begin{aligned}
S &= k_B \ln \Omega(E, V, N, \Delta E) \\
&\approx k_B \ln\big(\omega(E, V, N)\,\Delta E\big) \\
&= k_B \ln \omega(E, V, N) + \underbrace{k_B \ln \Delta E}_{\text{ist vernachlässigbar im Limes sehr großer Systeme (noch zu zeigen!) an konkretem Beispiel}}
\end{aligned}
$$

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

I.5. Entropie des klassischen idealen Gases

ideal $\Longleftrightarrow$ keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen!

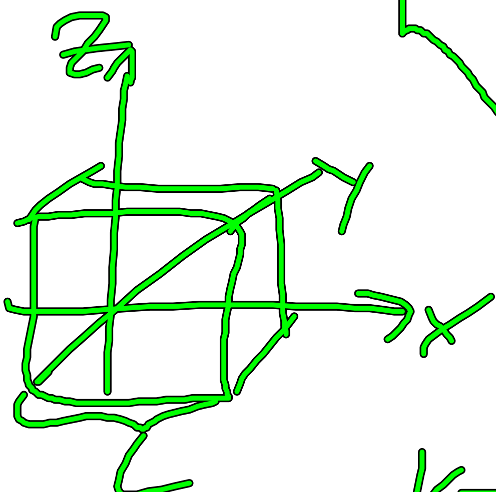
nehme außerdem an:

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

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

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

Würfel



$$V = L^3$$

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

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

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

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

Einschränkung der Impulsintegrale auf solche Impulse, für die gilt:

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

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

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

hat den Radius $\sqrt{2mE}$

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

unabhängig von p!

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

(Beitrag aus der Winkelintegration

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

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

Dimension

Gammafunktion

hier: $d = 3N$

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

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

benutze:

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

falls x ganzzahlig!!

Nehme hier einfach an, daß $3N$ gerade

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

(Kann machen, da ~~Atom~~ N sehr groß! $O(10^{23})$)

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

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

benutze Stirling:

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

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

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

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

Damit

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

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

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

Zahl der Mikrozustände in der Schale der Dicke ΔE!

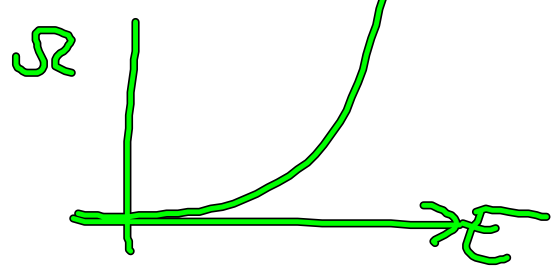
Beachte:

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

und

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

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



Dies ist eine allgemeine Eigenschaft der Größe Ω, 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 „thermodynamischen Limes":

$N \to \infty$

$V \to \infty$ 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))

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

spezifische Energie!