

I.2. Mikrokanonisches Ensemble

Betrachte isoliertes System im Gleichgewicht

↓
Kein Energieaustausch mit Umgebung

→ Gesamtenergie E konstant
und bekannt bis auf eine "Korrekturenergie" ΔE

$$\frac{\Delta E}{E} \ll 1, \quad \frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0 \quad \text{für } N \rightarrow \infty$$

- feste Teilchenzahl N
- festes Volumen V

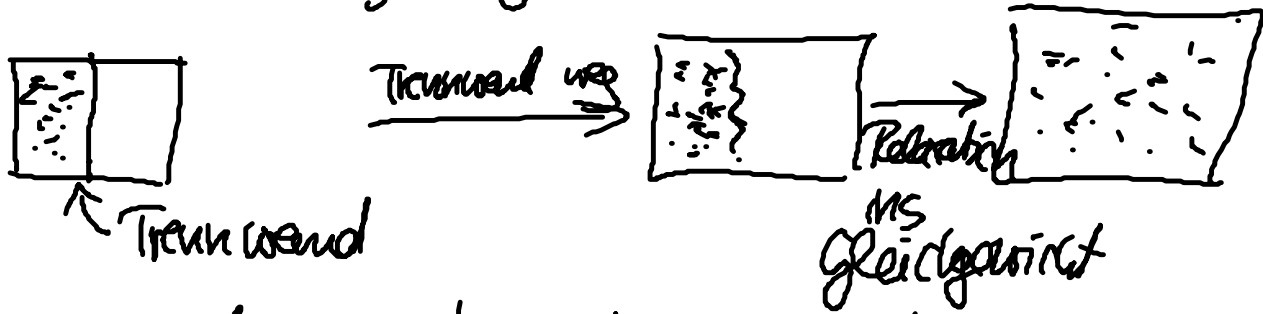
Wie findet man $S_{\text{MK}}(T)$?

Postulat

Befindet sich ein isoliertes System im Gleichgewicht,
so ist jeder Mikrozustand im Energieintervall
 $[E, E + \Delta E]$ gleichwahrscheinlich

"Postulat der gleichen
 α - μ -Wahrscheinlichkeiten"

Veranschaulichung: Gas im Vakuum



Nach Relaxationszeit sind alle Orte gleichwahrscheinlich (vernachlässige Randeffekte!)

→ Postulat. vernünftig!

→ Ansatz für mikrokanonische Verteilung:

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

C wird so gewählt, daß $\int d\Gamma g_{MK}(\Gamma) = 1$

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

Maß für die Zahl der Zustände in der Energiestufe

Beachte: Die so definierte Verteilung hat noch 2 "Schönheitsfehler"

i) Die Normierungskonstante C hat Dimension $(\text{q.p.})^N \hat{=} (\text{Wirkung})^N$

→ uninteressant

(i) In C werden auch solche Mikrozustände mitgezählt, die sich aus der Vertauschung der Koordinaten und Impulse Zerteilchen ergeben → diese interessieren nicht

$N! = N(N-1)(N-2)\dots$ Vertauschungsmöglichkeiten
Keine für N Teilchen

Betrachte statt C die Größe

$$\Omega = \frac{1}{N! h^{3N}} C$$

h : Planck'sche Wirkungsquantum

$$\Rightarrow \Omega = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \quad \text{dimensionslos}$$

$E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E$

→ Neue Definition der mikrokanon. Verteilung

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

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

$$= h^{3N} N!$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma g_{MK}(\Gamma) = 1$$

Mittelwert aus $\langle A \rangle_{MK} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma A(\Gamma) g_{MK}(\Gamma)$

Definiere nun die Entropie

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

Bemerkungen

1) k_B ist die Boltzmann Konstante

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

S hat Dimensionen $\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$

2) $S \propto \ln \Omega$

↳ Maß für die Zahl der
Mikrozustände in der
Energieschale

→ S wächst mit Ω

→ Entropie ist ein Maß
für die Unordnung

3) S ist eine extensive Größe

d.h. S proportional zu N
für $N \rightarrow \infty$

(Voraussetzung:
E proportional zu N

V proportional zu N

$$V = \frac{1}{\rho} N)$$

mit $\rho = \frac{M}{V}$

Um die Extensivität von S
zu sehen, betrachte
klass. ideales Gas

$$H(\Gamma) = H_{\text{kin}}^{\text{kin}}(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

einatomig
ohne
innere
Freiheitsgrade

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

$$\frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int d^3q_1 \dots \int d^3q_N \int d^3p_1 \dots \int d^3p_N}_{V^N \quad E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E}$$

Ergebnis:

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

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

Ω wächst extrem schnell an mit N, V, E

→ allgemeine Eigenschaft von Ω ,
nicht nur im idealen Gas!

Entropie

$$S = k_B \ln \Omega$$
$$= k_B N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3h^2 N} + \frac{5}{2} \right)$$
$$+ \frac{1}{N} \left(\ln \frac{3}{2} + \ln N + \ln \frac{\Delta E}{E} \right)$$

Betrachte S im thermodyn. Limit

$$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \text{ mit } \frac{N}{V} = \rho$$
$$V = \text{const}$$

$$\frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0 \text{ für } N \rightarrow \infty$$

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

$\rightarrow S$ ist tatsächlich extensiv
und hängt nicht von ΔE ab!

Entropie und Thermodynamik

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

Anschluss an Thermodynamik

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

Wir definieren

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

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

- chem. Potential $\mu := -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}$

→ "statist. Definition" der thermodyn. Variablen T, P, μ !

einsetzen ins totale Differential:

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

$$\Leftrightarrow \boxed{dE = T dS - P dV + \mu dN}$$

1. Hauptsatz der Thermodynamik

→ beschreibt die Möglichkeit, einem System Energie zuzuführen oder wegzunehmen

Interpretation der Terme

• $T dS = \delta Q$ (für quasistat. Prozesse)
Energieänderung durch Zufuhr oder Abfuhr von Wärme

• $-P dV$: Energieänderung durch Arbeit
Zum Vorzeichen:

P positiv im Gleichgewicht

⇒ bei Expansion ($dV > 0$) wird die Energie kleiner

⇒ bei Kompression ($dV < 0$) nimmt E_{Zu}

μdN : Energieänderung durch Zufuhr / Abfuhr von "Material"

⇒ μ ~~ist~~ entspricht der Energieänderung bei Zufuhr eines Teilchens

2. Hauptsatz der Thermodynamik

$$T ds \geq dQ \text{ mit } T ds = dQ \text{ quasist. Änderung}$$

$$T ds \geq dQ \text{ für irreversible Änderung}$$

Spezialfall: abgeschlossenes System
 $dQ = 0$

$$\Rightarrow \text{2. HS} : T ds \geq 0$$

$$\Leftrightarrow ds \geq 0 \quad (\text{weil } T > 0)$$

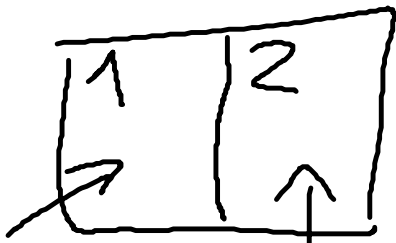
Interpretation:

• Entropie in einem abgeschlossenen System kann nur zunehmen

• $ds = 0$ im Gleichgewicht
Entropie ist maximal im Gleichgewicht

Gleichgewichtsbedingungen für 2 Systeme im Kontakt

Betrachte 2 Systeme im thermischen Kontakt, d.h. die Systeme sind verbunden durch wärme durchlässige Wand. Die Wand ist außerdem verschiebbar und durchlässig für Teilchen. Gesamtsystem sei isoliert (abgeschlossen)



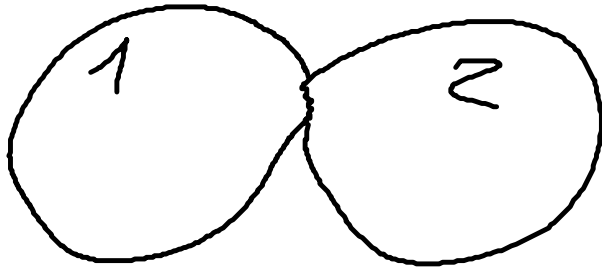
E_1, V_1, N_1

E_2, N_2, V_2

$$\begin{aligned} N &= N_1 + N_2 = \text{const} \\ V &= V_1 + V_2 = \text{const} \\ E &= \text{const} \end{aligned}$$

nehme an

$$E = E_1 + E_2$$



Annahme:
Sehr schwache WW
der Systeme,
z.B. durch sehr kleine
Grenzfläche

Gesamten tropie

$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$

Gleichgewicht, S ist maximal!

$$dS = 0$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 \\ \textcircled{4} &+ \frac{\partial S}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S}{\partial V_2} dV_2 + \frac{\partial S}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S}{\partial N_2} dN_2 \end{aligned}$$

benutze:

$$\begin{aligned} V = V_1 + V_2 = \text{const} &\rightarrow dV_1 = -dV_2 \\ dN_1 = -dN_2, \quad dE_1 = -dE_2 \end{aligned}$$

$$\text{in } (*) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E_1} - \frac{\partial S}{\partial E_2} \right) dE_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial V_1} - \frac{\partial S}{\partial V_2} \right) dV_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial N_1} - \frac{\partial S}{\partial N_2} \right) dN_1 = 0$$

muss für alle Änderungen
unabhängig voneinander gelten!

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad \Leftrightarrow \quad T_1 = T_2$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \quad \Leftrightarrow \quad P_1 = P_2$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \quad \Leftrightarrow \quad \mu_1 = \mu_2$$