5.1 Mikrokanonisches Ensemble

Def: Alle zugänglichen Mikrozustände eines abgeschlossenen Systems (also mit Energie U = konstant, und $V, N, \ldots$ = konstant) bilden das mikrokanonische Ensemble

- Liouville Theorem: $\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \{\rho, H\}$

stationärer Zustand = thermisches GG: mögl. Lsg. $\rho_{eq} = \rho(H = U) = \text{konstant}$

→ Postulat gleicher a priori Wahrscheinlichkeit für Mikrozustände s mit Energie U:

$$P(s) = \frac{1}{g(U)} \tag{5.1}$$

mit $g(U)$ ... Anzahl aller zugänglichen Mikrozustände mit Energie U [und $V, N, \ldots$]

- Postulat der Boltzmannschen Entropie:

$$\boxed{S := k_B \ln g(U)}$$

mit $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J/K$ ... Boltzmannsche Konstante

(bestimmt durch Kelvin-Temperaturskala!)

- QM: s, i ... indiziert Eigenzustände mit Energie-EW E_i

• klass. Mechanik:

$$\boxed{g(U) = \frac{1}{N!}\int_U^{U+\Delta} \frac{1}{h^{3N}}\, d\Gamma \qquad \text{mit } d\Gamma = \prod_i d^3q_i\, d^3p_i} \qquad (5.3)$$

Bem: (i) h^{3N} ... Phasenraumvolumen / Zustand

aus Dimensionsgründen: $[h] = \mathrm{J\,s} =$ Einheit der Wirkung

Begründung: $dq_\alpha\, dp_\alpha \sim \hbar$ ... Heisenbergsche Unschärferelation

(ii) $N!$, weil ununterscheidbare Teilchen !!

NB: wichtig, damit S extensiv!!

(iii) $g(U) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \times$ Phasenraumvolumen von Energieschale mit $U \leq H(q,p) \leq U+\Delta$

Δ ... Energie immer „unscharf" wegen äußerer Störungen

• Bsp. ideales Gas: $\quad H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}$

Volumen $\Omega(U)$ von $3N$-dim. Hyperkugel mit Radius $U=H$

$$\Omega(U) \sim V^N U^{3N/2} \qquad (5.4) \qquad \left[\Omega(U) = \int_0^U d\Gamma\ !!\right]$$

(V ... Systemvolumen)

also: $$g(U) = \frac{1}{h^{3N} N!}\underbrace{\left[\Omega(U+\Delta) - \Omega(U)\right]}_{\text{besser: } \Omega(U) - \Omega(U-\Delta)} \qquad (5.5)$$

Berechne: $$\frac{\Omega(U-\Delta = xU)}{\Omega(U)} \overset{(5.4)}{=} x^{3N/2}$$

Zahlenwert: $\quad x = 0.999999, \quad N = 10^{23}$

$$\longrightarrow \frac{\Omega(xU)}{\Omega(U)} = (1-10^{-6})^{3N/2} = e^{\frac{3N}{2}\ln(1-10^{-6})}$$

$$\simeq e^{-\frac{3N}{2}\cdot 10^{-6}} = e^{-\frac{3}{2}10^{17}} \approx 0\ !!!$$

also: Volumen von Hyperkugel in hoch dim. Raum auf dünne Schale mit Radius U konzentriert.

$$\longrightarrow \boxed{g(U) = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\,\Omega(U)} \quad (5.6)$$

$\xrightarrow{\text{o.B.}}$ Entropie von idealem Gas = Sackur-Tetrode-Formel

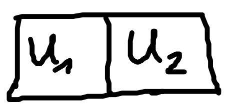
$$\boxed{S(U) = N k_B \left\{ \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m U}{3 N h^2}\right)^{3/2}\right] + \frac{5}{2} \right\}} \quad (5.7)$$

mit $U = \frac{3}{2} N k_B T$: (5.7) $\longrightarrow$

$$\boxed{S = N k_B \left\{ \ln\left[\frac{V}{N\lambda^3}\right] + \frac{5}{2} \right\} \quad \text{mit } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}} \quad (5.8)$$

... thermische Wellenlänge (de Broglie-Wellenlänge $\frac{h}{p}$ für Teilchen mit $E = \frac{p^2}{2m} \sim k_B T$)

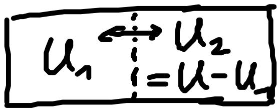
• Additivität von S:



$$g(U = U_1 + U_2) = g_1(U_1) \cdot g_2(U_2)$$

$$\longrightarrow S(U) = S_1(U_1) + S_2(U_2)$$

• thermisches GG:



Austausch von Energie

$$g(U) = \int dU_1\, g_1(U_1)\, g_2(U - U_1)$$

$$= \int dU_1 \exp\left[\frac{S_1(U_1) + S_2(U - U_1)}{k_B}\right] \quad (5.10)$$

wegen $\frac{S_1}{k_B} \sim N_1$, $\frac{S_2}{k_B} \sim N_2 \ggg 1$

Sattelpunktintegration von (5.10) um Maximum bei U_1^*:

$$\frac{\partial\, S_1(U_1) + S_2(U-U_1)}{\partial U_1} = 0 \longrightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \quad (5.11)$$

[s. Übungen]

$$\longrightarrow S(U) = k_B \ln g(U) = S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) + O(\ln N_1, \ln N_2)$$

$$\xrightarrow[\text{Limes}]{\text{thermodyn.}} \quad \boxed{S(U) \approx S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) = S^*} \quad (5.12)$$

$\frac{\ln N_i}{N_i} \to 0,\ N_i \to \infty$

<u>Bem.:</u> (i) (5.11) $\longrightarrow$ $\boxed{\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}}$!! (2.11)

(ii) Energien in Untersystemen sind scharf, relative Schwankung um U_1^*, U_2^*: $\frac{\Delta U_i}{U_i^*} \to 0$

(iii) $g_1(U_1^*)\, g_2(U-U_1^*) \gg g_1(U_1)\, g_2(U-U_1)$ für $U_1 \neq U_1^*$

also: $S^* \gg S(U)\big|_{\text{Anfg}}$

$\longrightarrow$ Irreversibilität aufgrund sehr unwahrscheinlicher Anfangszustände = stochast. Deutung !!

• weitere Bemerkungen

(i) Ergodenhypothese:

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{Fast jeder Mikrozustand kommt allen zugänglichen Zuständen} \\ \text{im Phasenraum beliebig nahe; also: Scharmittel = Zeitmittel} \\ \langle A \rangle = \sum_i p_i A(i) = \frac{1}{g(U)} \sum_i A(i) \equiv \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T}\int_0^T dt\, A(t)\end{array}} \qquad (5.13)$$