

5.1 Microkanonisches Ensemble

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

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

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

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

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

(5.1)

mit $g(U) \dots$ Anzahl aller möglichen Mikrozustände mit Energie U [und V, N, \dots]

• Postulat der Boltzmannsche Entropie:

$$S := k_B \ln g(U)$$

mit $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \dots$ Boltzmannsche Konstante
(bestimmt durch Kelvin-Temperaturskala!)

• QM: $s_i \dots$ induziert Eigenzustände mit Energie $-E_i$ E_i

• Klass. Mechanik:

$$g(u) = \frac{1}{N!} \int_U^{U+\Delta} \frac{1}{h^{3N}} dT \quad \text{mit } dT = \prod_i d^3 q_i d^3 p_i \quad (5.3)$$

Bem: (i) h^{3N} ... Phasenraumvolumen / Zustand (Einheit der
aus Dimensionsgründen: $[h] = J \cdot s = \text{Wirkung}$)

Begründung: $dq_\alpha dp_\alpha \sim h$... Heisenbergsche Unschärferelation

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

NB: wichtig, damit S extensiv!!

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

Δ ... Energie immer „unsharp“ wegen äußerer Störungen

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

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

$$\Omega(U) \sim V^N U^{3N/2} \quad (5.4)$$

$$[\Omega(U) = \int_0^U dT !!]$$

(V ... Systemvolumen)

$$\text{also: } g(u) = \frac{1}{h^{3N} N!} [\Omega(u+\Delta) - \Omega(u)] \quad (5.5)$$

besser: $\Omega(u) - \Omega(u-\Delta)$

$$\text{Reedne: } \frac{\Omega(u-\Delta = xU)}{\Omega(u)} \stackrel{(5.4)}{=} x^{3N/2}$$

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

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

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

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

$$\rightarrow g(U) = \frac{1}{N! h^{2N}} \Omega(U) \quad (5.6)$$

o.B. \rightarrow Entropie von idealem Gas = Sackur-Tetrode-Formel

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

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

$$S = N k_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (5.8)$$

mit $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

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

• Additivität von S :

$$\boxed{U_1 \quad U_2}$$

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

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

• Remisches GG:

$$\boxed{U_1 \rightleftharpoons U_2 \quad i = U - U_1}$$

Anstausch 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 $\frac{S_1}{k_B} \sim N_1, \frac{S_2}{k_B} \sim N_2 \gg \gg \gg 1$

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

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

[s. Übungen]

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

Thermodynam.
Limes

$$S(U) \approx S_1(U_1^*) + S_2(U_2^*) = S^* \quad (5.12)$$

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

Kern: (i) (5.11) $\rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad !! \quad (2.11)$

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

(iii) $g_1(U_1^*) g_2(U-U_1^*) \gg g_1(U_1) g_2(U-U_1)$
also: $S^* \gg S(U)|_{\text{Aufg}}$ für $U_1 \neq U_1^*$

\rightarrow Irreversibilität aufgrund sehr unwahrscheinlicher Aufgusszustände
= statist. Deutung !!

- weitere Bemerkungen
- (i) Ergodenhypothese:

Fast jeder Mikrozustand kommt allen zugänglichen Zuständen im Phasenraum beliebig nahe; also: Scharmittel = Zeitmittel (5.13)

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i A(i) = \frac{1}{g(u)} \sum_i A(i) \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t)$$