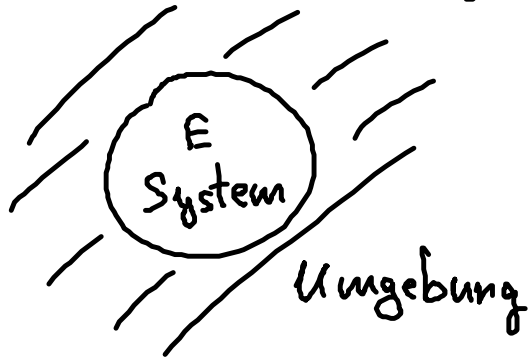


Betrachten isoliertes System:



Kein Energieaustausch

\Rightarrow Gesamtenergie konstant

Beachte: typischerweise Messunschärfe $\Delta E \ll E$.

Frage: zugehörige statist. Ensemble?

Postulat (gleiche a-priori Wahrscheinlichkeit):

Befindet sich ein isoliertes System im Gleichgewicht, so ist jeder Mikrozustand mit einer Energie $H(\Gamma)$ zwischen E und $E + \Delta E$ gleichwahrscheinlich.

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

C so gewählt, dass gilt:

$$\int d\Gamma \varrho_{\text{Mk}}(\Gamma) \stackrel{!}{=} 1$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{C} \int_{H(\Gamma)} d\Gamma = 1 \quad \Leftrightarrow C = \int_{H(\Gamma)} d\Gamma$$

\rightarrow Maß für die Zahl der Mikrozustände in der "Energieschale" der Dicke ΔE .

Beachte: $C = C(E, V, N, \Delta E)$

\uparrow vernachlässigbar für $\frac{\Delta E}{E}$ klein

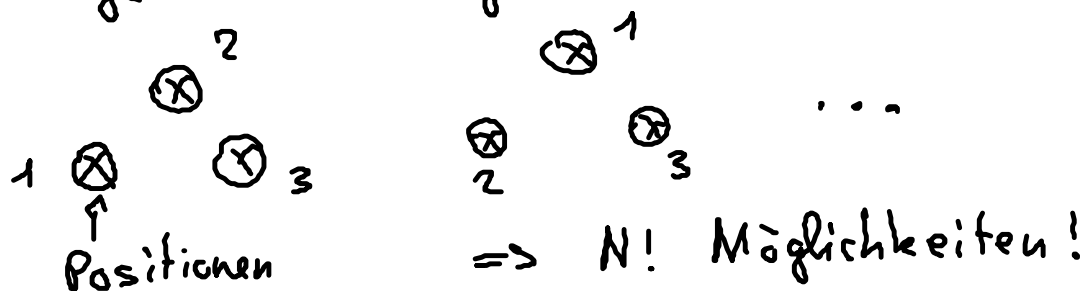
Bei der Definition von c zwei "Schönheitsfehler":

(i) c hat Dimension:

$$[q] = m, \quad [p] = \frac{kg \cdot m}{s}$$

$$\Rightarrow [q \cdot p] = J \cdot s \Rightarrow (q \cdot p)^N = (\text{Wirkung})^N \rightarrow \text{unerwünscht!}$$

(ii) In c auch solche Mikrozustände gezählt, die sich durch Vertauschung der Koord. und Impulsen gleichartige Teilchen ergeben



Definiere stattdessen:

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

mit

h : Planck'sches Wirkungsquantum ($\Delta x \cdot \Delta p \sim h$)
 \rightarrow Konsistenz mit quantenmech. Beschreibung!

\Rightarrow Neue Def. der mikrokanon. Verteilung:

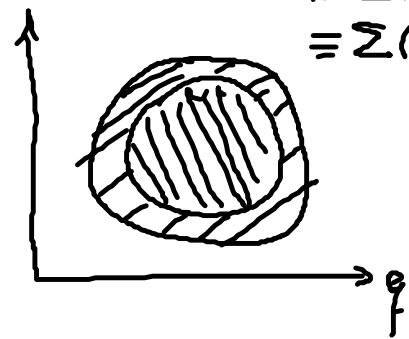
$$S_{mk}(\Gamma) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & , \quad E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E \\ 0 & , \quad \text{sonst} \end{cases}$$

Normierung:

$$\int d\Gamma \delta_{\text{MK}}(\Gamma) = \frac{\int_{H(\Gamma)} d\Gamma}{\frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(\Gamma)} d\Gamma} = h^{3N} N!$$

$$\begin{aligned} \text{III } \Sigma(E) \\ \equiv \Sigma(E + \Delta E) \end{aligned}$$

Häufig formuliert man um:



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

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

$$\Delta E \text{ klein} \Rightarrow \Omega(E) \approx \omega(E) \Delta E$$

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

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

$$\text{Benutze } \Theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \rightarrow \frac{d\Theta}{dx} = \delta(x)$$

Also:

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

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

Interpretation: $\omega(E)$ ist die Zahl der Zustände „auf der Energieschale“.

Einsetzen:

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

Definiere Entropie:

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

(*)

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

\Rightarrow Entropie hat Dimension $\frac{\text{Energie}}{\text{Temperatur}}$!

Weitere Bemerkungen:

- (i) $S \sim \ln \Omega$, d.h. S wächst mit der Zahl der Mikrozustände in der E -Schale.
→ Man sagt: Entropie ist "Maß für die Unordnung"!
- (ii) (*) bildet Rechenvorschrift zur Bestimmung der Entropie über die "Mikrowelt"!

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

$$\approx k_B \ln \omega(E, V, N) \Delta E$$

$$= k_B \ln \omega(E, V, N) + \cancel{k_B \ln \Delta E}$$

↑ wird vernachlässigt

→ "Begründung" für Vernachlässigung des Terms $\sim \ln \Delta E$:
Für sehr große Systeme liegen fast alle Mikrozustände zur Energie E auf der Oberfläche des zugehörigen Volumens im Phasenraum → Dicke der Schale ist nicht wichtig! Kann explizit gezeigt werden nur an Modellsystemen, z.B. ideales Gas → nächstes Kapitel.

- (iii) Entropie hat Schlüsselrolle bei der Definition von makroskopischen Parametern wie Druck, Temperatur usw.

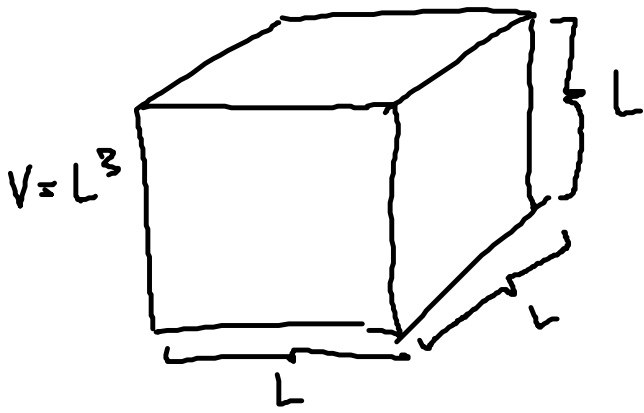
II.5. Entropie des klassischen idealen Gases:

ideal \Leftrightarrow keine Wechselwirkungen

nehme außerdem an, dass es keine inneren Freiheitsgrade gibt!

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

ϕ^{Wand} : Wandpotential, formal eingeführt zur Definition des Volumens



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

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

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

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

Berechne zunächst $\Sigma(E)$: $H(\Gamma) \leq E$

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dx_1 \dots \int dx_N \int dp_1 \dots \int dp_N \Theta(E - H(\Gamma))$$

→ Ortsintegration ergibt einfach Faktor V^N !
(da $H(\Gamma)$ keine WW enthält)

$$\Rightarrow \Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int dp_{1,x} \dots \int dp_{N,z} \Theta(E - H(\Gamma))$$

Einschränkung der Integrale auf Impulse, für die gilt:

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m} \leq E \Leftrightarrow \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{i,\alpha}^2 \leq 2mE$$

⇒ Kann berücksichtigt werden durch Einführung von
„Kugelkoordinaten“ (hier: Hyperkugel, $3N$ -dim. mit
Radius $\sqrt{2mE}$)

Analogie:

$$\int_0^R dr r^2 \int d\vartheta d\varphi,$$

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

1-dim Integration

Beitrag aus der "Winkelintegration"

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

$$\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2})}, \text{ hier } d = 3N \text{ (Dimension)}$$

Beachte: $\Gamma(x) = (x-1)!$ falls x ganzzahlig. Nehme hier einfach an, dass $3N$ gerade $\Rightarrow \frac{3N}{2}$ ganzzahlig.

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

$\underbrace{3N}_{=2 \cdot \frac{3N}{2}}$

$$\left(\frac{3N}{2}\right) \left(\frac{3N}{2}-1\right)! = \left(\frac{3N}{2}\right)!$$

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