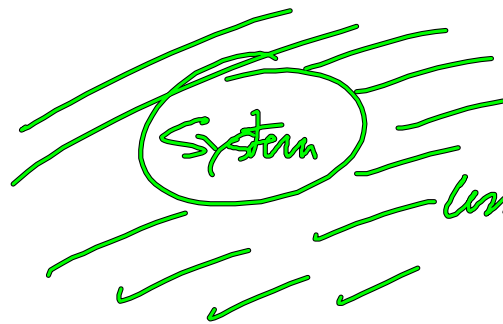


Wh: Mikrokannisches Ensemble



Das System ist
vollständig isoliert!

Umgebung

Energie $E = \text{const}$
Volumen $V = \text{const}$
Teilchenzahl $N = \text{const}$

$$S(\Gamma) = \frac{1}{\Omega} d(E - H(\Gamma))$$

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

Mittelwert:

$$\langle A \rangle_{\text{MH}} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma A(\Gamma) S_{\text{MH}}(\Gamma)$$

Definition der Entropie:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Boltzmann Konstante

Entropie
im Gleichgewicht

- zeigt, wie man die Entropie mittels mikroskop. Konstanten berechnen kann!

- zeigt, dass man S als Maß für Unordnung ausdrücken kann
 - in dem Sinne, dass Ω mit der Zahl der Mikrozustände wächst!

Beispiel: Ideales Gas

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

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

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int dr_1 \dots \int dr_N}_{V^N} \underbrace{\int dp_1 \dots \int dp_N}_{\text{auswerten für } E \leq H^{\text{kin}} \leq E + \Delta E}$$

$$E \leq H^{\text{kin}} \leq E + \Delta E$$

Leistung

Ergebnis:

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

mit $\frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0$

für das ideale Gas!

man sieht:

Ω wächst extrem schnell (d.h. exponentiell schnell)

mit N, V, E an!

wichtig :

Dies gilt nicht nur für das ideale Gas, sondern allgemein für wechselwirkende Vielteilchensysteme!

Entropie des idealen Gases

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

Betrachte nun S im sogenannten thermodynamischen Limit:

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

Beachte außerdem, daß $\frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0$

$$\Rightarrow \overset{\text{ideal}}{S} = N k_B \left(\ln \underbrace{\frac{V}{N}}_{\text{const}} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3h^2 \underbrace{N}_{\text{const}}} + \frac{5}{2} \right)$$

S ist extensiv ($\Leftrightarrow S \sim N$)

Betrachte nun Ableitungen der Entropie

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

$$p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N} \quad \text{Druck}$$

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

Statistisch-physikalische Definitionen dieser
intensiven Größen
unabhängig von der Teilchenzahl

totales Differential von $S(E, V, N)$

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

$$\stackrel{\uparrow}{=} T^{-1} dE + T^{-1} p dV - \mu T^{-1} dN$$

~~Einsetzen~~ der
Definitionen
von T, p, μ

auflösen nach dE

$$\Rightarrow \boxed{dE = TdS - PdV + \mu dN}$$

1. Hauptsatz der Thermodynamik

1. HS beschreibt die Gesamtheit der Möglichkeiten, einem System Energie zuzuführen oder abzuführen

Interpretation der einzelnen Terme

TdS : Energieänderung durch Zufuhr oder Abfuhr von Wärme
(typischerweise durch Kontakt mit anderen Körpern oder durch Wärme-leer. Väkbed)

$-pdV$: Energieänderung durch mechanische Arbeit, die am System geleistet wird
(im stabilen System gilt $p > 0$)

μdN : Energieänderung durch Zufuhr oder ~~Abfuhr~~ Abfuhr eines Teilchens
Verzweigung

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

$$T dS \geq \frac{\delta Q}{\text{Wärmeaustausch}}$$

" > " irreversible Prozesse

" = " reversible Prozesse

isoliertes System:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow T dS \geq 0$$

die Entropie eines isolierten Systems kann nur anwachsen

im Gleichgewicht gilt

$$T dS = 0$$

Die Entropie ist maximal im Gleichgewicht

"maximum entropy principle"

Kann auch motiviert werden durch folgende Überlegung:

Wir betrachten folgenden allgemeineren Ausdruck für die Entropie

$$\textcircled{+} \tilde{S} = -k_B \int d\Gamma g(\Gamma) \ln g(\Gamma)$$

analog in der Quantenstatistik

$$\tilde{S} = -k_B \sum_j \ln p_j$$

Aussage: (ohne Beweis)

Durch Maximierung von \tilde{S} unter geeigneten Nebenbedingungen lassen sich die statistischen Ensemble im Gleichgewicht herleiten!

Kannst für das mikrokanonische Ensemble.

$$NB: \int d\Gamma \varrho(\Gamma) = C$$

$$\delta(\tilde{S} - \lambda(\int d\Gamma \varrho(\Gamma) - C)) \stackrel{!}{=} 0 \quad \begin{array}{l} \text{Variation mit} \\ \text{Nebenbedingung (NB)} \end{array}$$

↑
Lagrangeparameter

$$\boxed{\frac{\delta \varrho(\Gamma)}{\delta \varrho(\Gamma')} = \delta(\Gamma - \Gamma')} \quad (**)$$

$$\frac{\delta}{\delta \varrho(\Gamma')} \left(\tilde{S} - \lambda(\int d\Gamma \varrho(\Gamma) - C) \right) = 0$$

|
 $-\frac{1}{k_B} \int d\Gamma \varrho(\Gamma) \ln \varrho(\Gamma)$

$$\Rightarrow -\frac{1}{k_B} \int d\Gamma \frac{\delta \varrho(\Gamma)}{\delta \varrho(\Gamma')} \ln \varrho(\Gamma) - \frac{1}{k_B} \int d\Gamma \varrho(\Gamma) \frac{\delta \ln \varrho(\Gamma)}{\delta \varrho(\Gamma')}$$

$$-\lambda \int d\Gamma \frac{\delta \mathcal{Z}(\Gamma)}{\delta \rho(\Gamma)} = 0$$

benutze $(**)$

$$-k_B \ln \rho(\Gamma) - k_B - \lambda = 0$$

$$\rho_{\text{MC}}(\Gamma) = e^{-1 - \frac{\lambda}{k_B}}$$

unabhängig von Γ

— konsistent mit dem Postulat
der gleichen a priori-Wahrscheinlichkeiten!

$$\text{NB: } \int d\Gamma \rho(\Gamma) \stackrel{!}{=} C$$

$$= \int d\Gamma e^{-1 - \frac{\lambda}{k_B}}$$

$$\underbrace{\int d\Gamma}_{\Omega \cdot h^{3N} N!}$$

$$\rightarrow e^{-1 - \frac{\lambda}{k_B}}$$

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

aus unserer
vorherigen Ableitung:

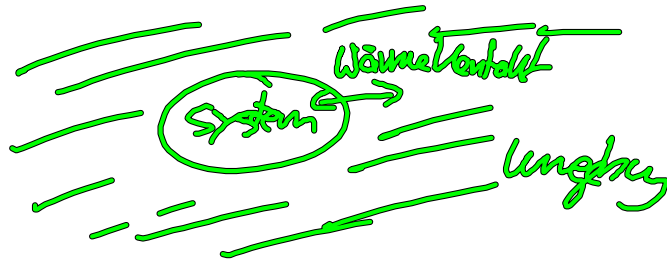
$$\Rightarrow \rho(\Gamma) = \frac{1}{\Omega}$$

Kandidat für die
Zustände mit
festen Energie!

I.4. Kanonisches Ensemble

Motivation: Reale Systeme sind nie komplett
isoliert!

Es gibt mindestens Wärmeaustausch
Zwischen dem System und seiner Umgebung



Beide:

Zwei Systeme im "freemischen Kontakt"
(Wärmekontakt)

gleichet sich die Temperatur aus, d.h. $T_1 = T_2$

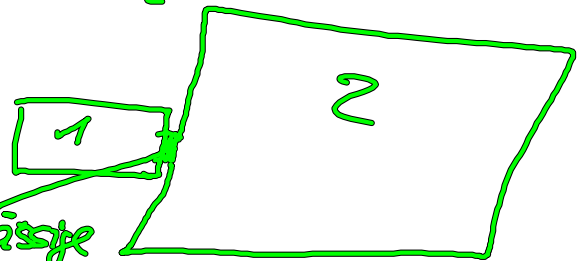
Dies kann man zeigen mit Hilfe des "maximum entropy principle":

betrachte dazu die Entropie des Gesamtsystems

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

→ vernachlässige dabei den Teil der beiden Systeme, wo der Wärmeaustausch stattfindet

Wärmedurchlässige Wand



maximum entropy:

$$dS = 0 \quad (*)$$

(Annahme: Gesamtsystem aus System 1 und 2 ist isoliert)

es gilt:

$$V_1 = \text{const} \quad N_1 = \text{const}$$
$$V_2 = \text{const} \quad N_2 = \text{const}$$

$$E_1 + E_2 = E = \text{const}$$

aus (*) folgt damit:

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E_1} \right|_{\dots} dE_1 + \left. \frac{\partial S}{\partial E_2} \right|_{\dots} dE_2 \stackrel{!}{=} 0$$

bzw. $dE_2 = -dE_1$!

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial E_1} \right|_{\dots} - \left. \frac{\partial S}{\partial E_2} \right|_{\dots} = 0$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad T_1 = T_2 \quad !$$

Ähnliche Gleichgewichtsbedingungen folgen für den Druck und das chem. Potential, wenn man zusätzlich Volumen- bzw. Teilchenaustausch zulässt!

Verteilungsfunktion: ?

Kann man finden, wenn man $\tilde{S} = -k_B \int d\Gamma g(\Gamma) \ln g(\Gamma)$ maximiert unter der Nebenbedingung, daß die mittlere Energie erhalten bleibt!

Ergebnis: Kanonische Ensemble

$$S_k(\Gamma) = \frac{1}{Z_k} \underbrace{e^{-\beta H(\Gamma)}}_{\text{Boltzmannfakt}} \underbrace{\quad}_{\text{Boltzmannfakt}}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$Z_k = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)}$$

Kanonische Zustandssumme

Anschluss an Thermodynamik:

$$F = -k_B T \ln Z_k$$

Helmholtz'sche freie Energie!

Mittelwert:

$$\langle A \rangle_k = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma A(\Gamma) S_k(\Gamma)$$

nodend zur freien Energie:

aus der Thermodynamik wissen wir:

$$F = E - TS$$

Dies ist nun dann äquivalent
zur statistisch-physikalischen Definition
 $F = -k_B \ln Z$, wenn ~~#~~ wir sehr große
Systeme betrachten!