

Volumenaustausch zwischen zwei mechanisch gekoppelten Systemen

Bei unseren bisherigen Betrachtungen zur Zahl der Mikrozustände $\Omega(E)$ haben wir bislang primär eine Abhängigkeit von der Energie beschrieben. Nun wollen wir weitere Parameter des Vielteilchensystems betrachten, deren Änderung wie im Falle der Energie zu einer Änderung der Zahl der Mikrozustände und damit auch der Entropie führt.

Für ein Gas nicht-wechselwirkender Teilchen betrachten wir als zusätzliche Parameter typischerweise das Volumen V und die Teilchenzahl N .

└ Für ein Quantengas freier Teilchen in 1d betrachten wir zusätzlich

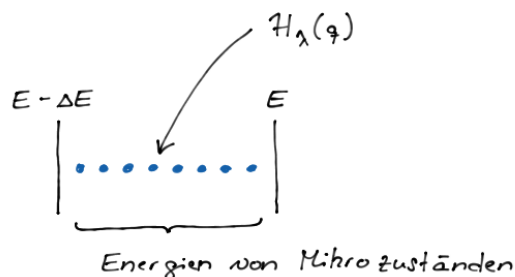
$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi \cdot n_i}{L} \right)^2 \quad \text{mit Impuls-Quantisierung } k = \frac{\pi n}{L}$$

$$\rightarrow E = E_{\vec{n}}(L) \quad \text{mit } \vec{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \vdots \\ n_N \end{pmatrix}$$

Wir wollen im folgenden zunächst die Änderung der Entropie unter Änderung eines freien Parameters betrachten und dann fragen, wie die Entropie-Änderung zwei mechanisch gekoppelte Systeme beeinflusst.

Zustandsdichte und externe Parameter

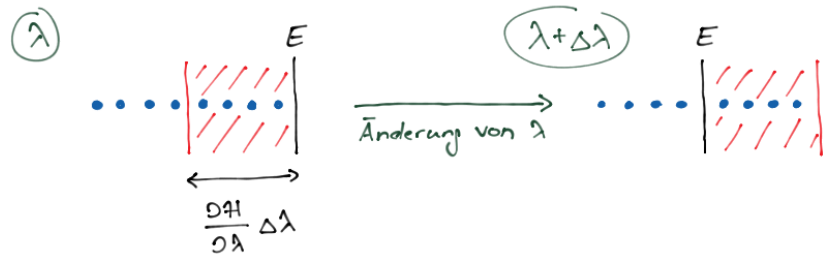
Die Energie $H_{\lambda}(q)$ eines Mikrozustandes hänge von einem zusätzlichen freien Parameter λ ab.



Ändert sich dieser Parameter λ zu $\lambda + \Delta\lambda$, so ändert sich die Energie von $H_{\lambda}(q)$ zu $H_{\lambda}(q) + \frac{\partial H_{\lambda}(q)}{\partial \lambda} \cdot \Delta\lambda$.

Wir können nun fragen, wieviele Mikrozustände durch diese Änderung $\Delta\lambda$ eine der beiden Energiegrenzen bei E und $E - \Delta E$ durchqueren.

Einfaches Beispiel: Alle Mikrozustände q haben den gleichen Wert von $\frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(q)}{\partial \lambda}$



Alle Mikrozustände bewegen sich um $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda$ nach rechts, so daß all jene Zustände, die weniger als $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda$ von E entfernt sind, diese Energiegrenze passieren.

Als nächsten Schritt wollen wir berücksichtigen, daß nicht alle Mikrozustände denselben Wert von $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}$ haben. Wir müssen also zwischen Mikrozuständen mit unterschiedlichen Werten von $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}$ unterscheiden und definieren daher

$$\Omega_\gamma(E, \lambda)$$

als Zahl der Mikrozustände q mit $E - \Delta E < \mathcal{H}_\lambda(q) \leq E$ und $\gamma < \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(q)}{\partial \lambda} \leq \gamma + \Delta\gamma$ (Die Abhängigkeit von ΔE und $\Delta\gamma$ ist dabei impliziert.)

Es gilt

$$\Omega(E, \lambda) = \sum_\gamma \Omega_\gamma(E, \lambda)$$

Dies ist eine Summe über Intervalle der Breite $\Delta\gamma$.

Die Zahl der Mikrozustände mit $\frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} = \gamma$, welche die obere Grenze passieren ist

$$\underbrace{\frac{\Omega_\gamma(E, \lambda)}{\Delta E}}_{\substack{\text{Zahl der Zustände} \\ \text{pro Energie-Intervall} \\ = \text{"Zustandsdichte"}}} \cdot \underbrace{\gamma \cdot \Delta \lambda}_{\substack{\text{Energie-Intervall} \\ \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda}}$$

Die Gesamtzahl der Mikrozustände, welche die obere Grenze passieren, ist dann

$$\nu(E) = \sum_{\gamma} \frac{\Omega_{\gamma}(E, \lambda)}{\Delta E} \cdot \gamma \cdot \Delta \lambda$$

$$\equiv - \frac{\Omega(E, \lambda)}{\Delta E} \cdot \bar{\gamma} \cdot \Delta \lambda$$

$$\text{mit } \bar{\gamma} = \bar{\gamma}_{\lambda}(E) = - \frac{1}{\Omega(E, \lambda)} \cdot \sum_{\gamma} \Omega_{\gamma}(E, \lambda) \gamma$$

Intuitives Bild: Regentropfen bewegen sich mit Geschwindigkeit v .

Pro Zeiteinheit treffen $\rho(v) \cdot v$ Tropfen auf eine gegebene Fläche.

Integration über v gibt dann die Gesamtzahl der Tropfen.



Um nun zu sehen, wie sich die Gesamtzahl der Mikrozustände im Intervall $[E - \Delta E, E]$ verändert, müssen wir mit $\nu(E - \Delta E)$ vergleichen

$$\frac{\partial \Omega(E, \lambda)}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda = \underbrace{\nu(E - \Delta E)}_{\text{Einführung links}} - \underbrace{\nu(E)}_{\text{Ausfluss rechts}} \approx - \frac{\partial \nu}{\partial E} \cdot \Delta E = + \frac{\partial}{\partial E} (\Omega(E, \lambda) \cdot \bar{\gamma}) \cdot \Delta \lambda$$

$$\rightarrow \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial E} (\Omega(E, \lambda) \cdot \bar{\gamma}(E, \lambda)) = \frac{\partial \Omega}{\partial E} \cdot \bar{\gamma} + \Omega \cdot \frac{\partial \bar{\gamma}}{\partial E}$$

Teilen wir beide Seiten durch $\Omega(E, \lambda)$ und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega = \frac{\partial \beta(E, \lambda)}{\partial \lambda} \\ &= \frac{\partial \beta(E, \lambda)}{\partial E} \cdot \bar{\gamma} + \frac{\partial \bar{\gamma}(E, \lambda)}{\partial E} \end{aligned}$$

Wir wissen schon, daß β und E extensiv zu der Teilchenzahl N sind.

Ebensolches gilt für $\bar{\gamma} = - \sum_{\gamma} \frac{\Omega_{\gamma}(E, \lambda)}{\Omega(E, \lambda)} \cdot \gamma \propto N \rightarrow \frac{\partial \bar{\gamma}}{\partial E}$ ist intensiv

$\underbrace{\beta(E, \lambda)}_{\text{extensiv!}} \quad \underbrace{\frac{\partial E}{\partial \lambda}}_{\text{extensiv!}}$

Für $N \gg 1$ dominiert also der erste, extensive Term auf der rechten Seite, d.h.

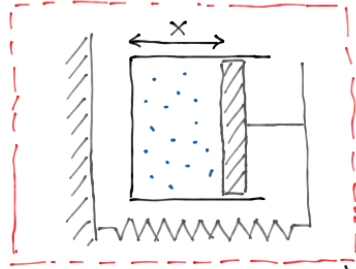
$$\boxed{\frac{\partial \beta}{\partial \lambda} = \frac{\partial \beta}{\partial E} \cdot \bar{\gamma} = \frac{1}{\Theta} \cdot \bar{\gamma}}$$

$\bar{\gamma} = - \frac{\partial E}{\partial \lambda}$ kann als durchschnittliche Energieänderung des Systems durch Änderung des Parameters λ interpretiert werden – eine Art Kraft, wie wir im nächsten Beispiel sehen.

Mechanisch gekoppelte Systeme

Wir wollen ein System mit $\Omega_1(E_1, \lambda)$ Zuständen betrachten.

Beispiel: Wir betrachten ein Gas und der Parameter $\lambda = x$ beschreibt die Position eines Kolben mit linearer Feder $E_F = \frac{1}{2} kx^2$.



Der Kolben sei mechanisch beweglich und reibungsfrei. Er ist aber wie die Wände undurchlässig für Teilchen oder Wärme.

Gesamtsystem
Energie E

Das Gesamtsystem besitzt die Gesamtenergie $E = E_1 + E_F$.

Die Gesamtzahl der Mikrozustände ist

$$\Omega_1(E_1, x)$$

Die Feder als mechanisches System hat nur einen Mikrozustand.

Welcher Wert von x entspricht der größten Zahl von Mikrozuständen?

$$0 = \frac{d \ln \Omega_1}{dx} = \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \cdot \frac{\partial E_1}{\partial x} + \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial x} = \frac{1}{\Theta} (-kx + \bar{\gamma})$$

$$\frac{\partial E_1}{\partial x} = \frac{\partial (E - E_F)}{\partial x} = -kx$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{\Theta} \quad \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = \frac{1}{\Theta} \cdot \bar{\gamma} \quad (\text{siehe oben})$$

Es wird also ein mechanisches Gleichgewicht erreicht für $\bar{\gamma} = +kx$.

Denn: Die Entropie $\mathcal{S}(E_1, x) = \mathcal{S}(E_1(x), x) = \ln \Omega(E_1(x), x)$ fällt mit x ab (Volumenverkleinerung führt zu kleinerer Entropie, siehe oben).

Andererseits wächst $\mathcal{S}$ für größeres E_1 (denn $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E_1} = \frac{1}{\Theta} > 0$), was aber auch einem abfallenden x entspricht ($E_1 = E - \frac{1}{2} kx^2$). Gegenläufige Effekte!

Dementsprechend hat $\Omega_1(E, (x), x)$ wieder ein scharfes Maximum im Gleichgewicht.

① Mikroskopisch entsteht diese Kraft durch die Kollision vieler Gasteilchen mit dem Kolben. Durch Bewegung des Kolbens ändern sich die Impulse (und Energien) der Teilchen, da sie mit einem sich bewegenden Kolben kollidieren.

② Wir können

$$\bar{\gamma} = - \sum_{\gamma} \underbrace{\frac{\Omega_{\gamma}(E, x)}{\Omega(E, x)}}_{P_{\gamma}(E, x)} \gamma = - \frac{\overline{\partial E(x)}}{\partial x}$$

als Kraft des Gases, welche auf den Kolben wirkt, interpretieren.

$$\text{Damit haben wir } - \frac{\overline{\partial E(x)}}{\partial x} = \bar{\gamma} = \Theta \cdot \frac{\partial \mathcal{S}(E, x)}{\partial x} = T \cdot \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x}$$

③ Schreiben wir nun $A \cdot dx = dV$ (Volumenänderung bei Fläche A des Kolbens) und bezeichnen die entsprechende Kraft als Druck p (Kraft pro Fläche)

$$p = T \cdot \frac{\partial \mathcal{S}(E, V)}{\partial V}$$

Wir finden also eine Analogie zwischen thermischem und mechanischem Gleichgewicht.

Thermisches Gleichgewicht: Zwei Systeme mit gleichem $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E}$ sind in therm. Gleichgewicht $\rightarrow$ kein Energiefluß

Mechanisches Gleichgewicht: System mit $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} = p \cdot \frac{1}{T}$ ist in mechanischem Gleichgewicht $\rightarrow V$ ändert sich nicht.

Zusammenfassung:

Aus der Zahl der Mikrozustände einer bestimmten Energie hatten wir die Entropie definiert. Diese Größe bestimmt wie ein System Energie mit einem zweiten System austauscht (z.B. via Wärmeaustausch oder Energieänderung durch Änderung eines Systemparameters). Annahme dabei ist, daß sich die Entropien der einzelnen Teilsysteme so ändert, daß die Entropie des Gesamtsystems maximiert wird.

Wir werden diese Annahme später aus dem "grundlegenden Postulat", daß alle Mikrozustände des Gesamtsystems (zu einer Energie) gleich wahrscheinlich sind, motivieren. Diese statistische Grundlage der Entropie ist Thema des nächsten Vorlesungsabschnitts.

Zuvor wollen wir aber die Entropie von einem konkreten Systemen berechnen.

Das ideale Gas

Wir wollen die Entropie eines idealen Gases auf zwei Arten berechnen – sowohl klassisch als auch quantenmechanisch.

In beiden Fällen betrachten wir N nicht-wechselwirkende Teilchen der Masse m in einem kubischen Behälter mit Kantenlänge L und Volumen $V = L^3$.

I. Verdünntes Quantengas

Wir beginnen mit der quantenmechanischen Betrachtung ausgehend vom Hamilton-Operator

$$\hat{H}(N, V) = \sum_{i=1}^N \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{U(\vec{q}_i)}_{\text{potentielle Energie}} \right)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad U(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x, y, z \leq L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Dieses Modell des idealen Gases vernachlässigt

- (i) Wechselwirkungen zwischen den Teilchen
(Terme $V(\vec{q}_i, \vec{q}_j)$ in $\hat{H}$)
- (ii) Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade
 $\Rightarrow$ einatomiges Gas
- (iii) innere elektromagnetische Anregungen der Atome

Die quantenmechanische Wellenfunktion ψ verschwindet außerhalb des Volumens. Durch die Einschränkung auf ein endliches Volumen sind die Impulse quantisiert

$$p_i = \begin{pmatrix} n_i^{(x)} \\ n_i^{(y)} \\ n_i^{(z)} \end{pmatrix} \cdot \frac{\pi \hbar}{L} \quad \text{mit } n_i^{(x,y,z)} = 1, 2, \dots$$

Ein Mikrozustand r lässt sich damit durch $3N$ Impulse beschreiben

$$E_r = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_{\alpha}^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{\alpha=1}^{3N} n_{\alpha}^2$$

$n_1 = n_1^{(x)}$
 $n_2 = n_1^{(y)}$
 $\vdots$

└ Summe über $3N$ Freiheitsgrade

Wir können nun die Zahl der Mikrozustände r mit $E_r \leq E$ berechnen

$$\bar{\Phi}(E) = \sum_{r: E_r \leq E} 1$$

und daraus $\Omega(E) = \bar{\Phi}(E) - \bar{\Phi}(E - \Delta E)$

Es gilt:
$$\bar{\Phi}(E) = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=1}^{\infty} 1$$

$E_r \leq E$

$$\approx \int_0^{\infty} dn_1 \int_0^{\infty} dn_2 \dots \int_0^{\infty} dn_{3N} 1$$

$E_r \leq E$

$$= \frac{1}{2^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} dn_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dn_{3N} 1$$

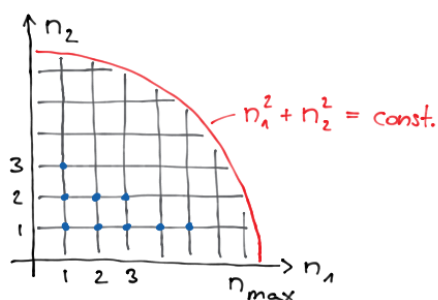
$E_r \leq E$

$p_i = \frac{\pi \hbar}{L} n_i$

$$= \left(\frac{L}{2\pi \hbar} \right)^{3N} \int dp_1 \dots \int dp_{3N} 1$$

$\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E$

wenn nun typischerweise viele Werte von n beitragen, d.h. $p^{\text{typisch}} = \frac{\pi \hbar}{L} \cdot n^{\text{typisch}} \gg \frac{\pi \hbar}{L}$



Das Integral über p_i ist das Volumen einer $3N$ -dimensionalen Kugel mit Radius

$$R^2 = 2mE$$

$$\hookrightarrow p_{\max} = \frac{\pi \hbar}{L} n_{\max} = \sqrt{2mE}$$

Das Volumen einer Kugel mit Radius R in $3N$ Dimensionen ist ($\rightarrow$ Übung)

$$V_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} R^{3N} \approx \left(\frac{\pi}{3/2e} \cdot \frac{R^2}{N} \right)^{3N/2}$$

$\hookrightarrow N! \approx \left(\frac{N}{e} \right)^N$

Bevor wir alles zusammenfassen, müssen wir in einem letzten Schritt berücksichtigen, daß die N Teilchen ununterscheidbar sind. Wir haben dies bislang nicht berücksichtigt und etwa "Teilchen 1 in Zustand 1 und 2 in 2" und "1 in 2 und 2 in 1" als 2 Mikrozustände gezählt, obwohl es sich bei nicht unterscheidbaren Teilchen um einen Zustand handelt.

Eine einfache Korrektur besteht darin Φ durch $N!$ zu teilen. Dabei macht man allerdings einen Fehler, wenn zwei Teilchen im selben Zustand sind (was schon korrekt als ein Mikrozustand gezählt wird). Bei hohen Energien (und vielen Mikrozuständen) passiert dies selten; bei niedrigen Energien werden wir später neue Effekte finden, die davon abhängen, wie Teilchen sich im selben Zustand verhalten und ob es sich um Bosonen oder Fermionen handelt.

$$\Phi(E) = \frac{1}{N!} \Phi'(E) = \left(\frac{e}{N}\right)^N \cdot \left(\frac{L}{2\pi h}\right)^{3N} \cdot \left(\frac{\pi}{3/2e} \cdot \frac{2mE}{N}\right)^{3N/2}$$

$$\ln \Phi(E) = \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{E}{N}\right) + N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{e^{2/3} \pi 2m}{3/2e \cdot h^2}\right)$$

$$= \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{E}{N}\right) + N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \left(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2}\right) \quad \text{Sackur - Tetrode Gleichung}$$

Damit können wir die Zustandsdichte $\Omega(E) = \Phi(E) - \Phi(E - \Delta E)$ berechnen.

$$\Phi(E) = c' \cdot E^{3N/2}$$

$$\rightarrow \Phi(E - \Delta E) = c' \cdot (E - \Delta E)^{3N/2} = c' \cdot \left(\frac{E - \Delta E}{E}\right)^{3N/2} \cdot E^{3N/2} = \underbrace{\left(\frac{E - \Delta E}{E}\right)^{3N/2}}_{\ll \Phi(E)} \cdot \Phi(E)$$

«1 für $N \gg 1$ »

Somit

$$S(E, V) = \ln \Omega(E, V) = \ln [\Phi(E, V) - \Phi(E - \Delta E, V)]$$

$$\simeq \ln \Phi(E, V) = \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{E}{N}\right) + N \ln \frac{V}{N} + N \cdot \ln c$$

$$\rightarrow \Omega \propto e^N$$

$\Phi(E)$ ist wegen seines rapiden Anstiegs mit E ($\sim E^{10^{24}}$) dominiert durch die Mikrozustände am Rand des Volumens. In sehr hohen Dimensionen ist der Unterschied zwischen Oberfläche und Volumen vernachlässigbar. Dies ist auch der Grund, weshalb $S = \ln \Omega$ nicht von ΔE abhängt.

Durch Ableitung nach E und V erhalten wir schließlich Gleichungen für die Temperatur T und den Druck p

$$\bullet \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = k_B \cdot \frac{3}{2} N \cdot \frac{1}{E}$$

$$\rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{kalorische Zustandsgleichung}$$

$$\bullet \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = k_B N \cdot \frac{1}{V}$$

$$\rightarrow pV = k_B \cdot NT \quad \text{thermische Zustandsgleichung}$$

II. Klassisches Gas

Ein Mikrozustand eines Systems aus N klassischen Teilchen ist durch $3N$ Positionen q_α und Impulse p_α spezifiziert. (q_α und p_α sind kontinuierlich.)

Die klassische Hamilton-Funktion für nicht-wechselwirkende Teilchen ist

$$H(q, p) = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{p_\alpha^2}{2m} \quad \text{für } 0 \leq q_\alpha \leq L, \text{ sonst } +\infty$$

Die Zahl der Mikrozustände lässt sich durch das Phasenraumvolumen mit $H(q, p) \leq E$ beschreiben

$$\Gamma_E = \underbrace{\int_0^L dq_1 \int_0^L dq_2 \cdots \int_0^L dq_{3N}}_{H(q, p) \leq E} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \int_{-\infty}^{\infty} dp_2 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{3N}}_{\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \leq E} 1 = L^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{3N} 1$$

Das Phasenraumvolumen ist allerdings dimensionsbehaftet (Dimension einer Wirkung). Um zu einer Zahl an Mikrozuständen zu kommen, benötigen wir eine (fundamentale) Einheit von Phasenraumvolumina, so daß wir Γ_E als Multipler dieses Einheitsvolumens ausdrücken können. Aus der Unschärferelation $\Delta p \Delta q \sim h$ bietet sich an

$$\Phi'(E) = \frac{\Gamma_E}{(2\pi h)^{3N}} = \left(\frac{L}{2\pi h} \right)^{3N} \underbrace{\int dp_1 \cdots \int dp_{3N}}_{\sum_i p_i^2/2m \leq E} 1$$

Wir stellen fest, diese (zugegebenermaßen heuristische) Wahl führt auf dasselbe Ergebnis wie der quantenmechanische Zugang!

Das bedeutet aber auch, daß in der klassischen Rechnung ebenso ein Faktor $\frac{1}{N!}$ benötigt wird um zu einer extensiven Entropie zu gelangen.

Phänomenologisch wurde dieser Faktor von Josiah W. Gibbs eingeführt (ca. 1875).

Erklärung des $\frac{1}{N!}$ Faktors im klassischen Gas

Motivation für die Entropie war gewesen, daß die Energieverteilung zwischen zwei Teilsystemen durch $\Omega_1(E_1)$ und $\Omega_2(E_2)$ bestimmt wird

$$\Omega(E_1) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1)$$

↳ Zahl der Mikrozustände des Gesamtsystems mit E_1 in System 1

Verallgemeinerung auf Systeme mit externen Parametern, z.B. V

$$\Omega(E_1, V_1) = \Omega_1(E_1, V_1) \cdot \Omega_2(E - E_1, V - V_1)$$

Verallgemeinerung auf Systeme mit variabler Teilchenzahl

$$\Omega(E_1, N_1) = \frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} \Omega_1(E_1, N_1) \cdot \Omega_2(E - E_1, N - N_1)$$

Klassische Teilchen sind prinzipiell unterscheidbar

Gibbs Argument: Additivität der Entropie fordert Vorfaktor $\frac{1}{N!}$

$$\left. \begin{aligned} \beta_1 &= \ln C_{N_1} \Omega_1 \\ \beta_2 &= \ln C_{N_2} \Omega_2 \\ \beta &= \ln C_N \Omega \end{aligned} \right\} \beta = \beta_1 + \beta_2 - \ln \left(\frac{C_{N_1} \cdot C_{N_2}}{C_N} \right) + \ln \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

$$\rightarrow C_N = \frac{1}{N!}, \quad C_{N_1} = \frac{1}{N_1!}, \quad C_{N_2} = \frac{1}{N_2!}$$

$$= N! \cdot \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \cdot \frac{\Omega_2(E - E_1, N - N_1)}{(N - N_1)!}$$

↳ konstant

Maximierung von Ω führt auf

$$\frac{\partial}{\partial N_1} \ln \left(\frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \right) = \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \left(\frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{N_2!} \right) \Bigg|_{\substack{E_2 = E - E_1 \\ N_2 = N - N_1}}$$

Eine sinnvolle Definition der Entropie ist damit

$$\mathcal{S}(E, N) = \ln \frac{\Omega(E, N)}{N!}$$

konstant, wenn N konstant ist, also keine Änderung des bisherigen Ergebnisse

So daß im Gleichgewicht gilt

$$\frac{\partial \mathcal{S}_1}{\partial N_1} = \frac{\partial \mathcal{S}_2}{\partial N_2} \Bigg|_{N_2 = N - N_1}$$

Mit diesem $\frac{1}{N!}$ Faktor ist auch die Entropie im klassischen Falle extensiv

$$\mathcal{S}(E, V) = N \cdot \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{E}{N} \right) + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \ln c \right] = N \cdot \mathcal{S} \left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N} \right)$$

Bei niedrigen Temperaturen (und kleinen Energien) führt der $\frac{1}{N!}$ Faktor zu fehlerhaften Entropien, denn mit $T \rightarrow 0$ geht $\mathcal{S} \rightarrow -\infty$. Tatsächlich muß bei diesen tiefen Temperaturen mit Quantenzuständen gerechnet werden, die mehrfach besetzt werden können (Bosonen).

Abschlußbemerkung: Was ist Entropie und ist sie eine physikalische Größe?

Die Entropie ist gegeben durch die Zahl der Mikrozustände mit einer Energie E (und gegebenenfalls weiteren Erhaltungsgrößen) bei bestimmten Werten der externen Systemparameter, die experimentell variiert werden können (Temperatur, Volumen, ...). Die Entropie ist also keine Eigenschaft des Systems per se, sondern eine Eigenschaft des Systems und der experimentellen Fragestellung.

Vor allem ist die Entropie keine Funktion des Mikrozustandes (wie z.B. die Energie), sondern hängt davon ab, wie wir Mikrozustände in Makrozustände einteilen.