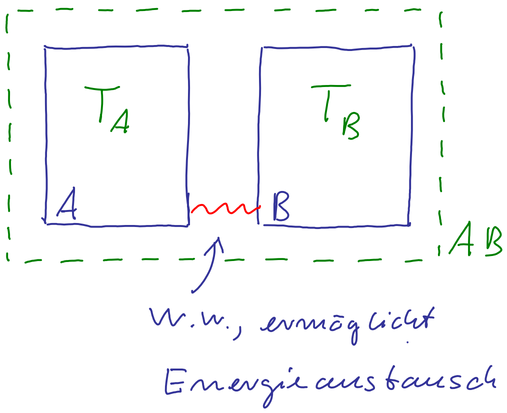
Temperatur und Entropie der mikrokanonischen Verteilung

essenzielle Eigenschaft der Temperatur im thermody. Sinn:

zwei thermisch gekoppelte Systeme A und B sind genau dann im thermodyn. Gleichgewicht wenn sie gleicher Temperatur sind.

($\hat{=}$ "0. Hauptsatz" der T.D.)



A im thermody. Gleichgewicht mit B g.d.w.

$$T_A \overset{!}{=} T_B$$

Plan: identifiziere einfache Kenngröße der mikr. Verteilung mit dieser Eigenschaft und definiere diese als Temperatur!

betrachte dazu Energien:

System A mit Energie E_A° \} jeweils für sich im
System B mit Energie E_B° \} Gleichgewicht

$\rightarrow$ Gesamtsystem AB mit Energie $E = E_A^\circ + E_B^\circ$

Offenbar gilt:

A im th.-dyn. Gleichgew. mit B g.d.w.

$$\boxed{E_A^\circ \overset{!}{=} \langle E_A \rangle_E^{AB} \quad \text{und} \quad E_B^\circ \overset{!}{=} \langle E_B \rangle_E^{AB} .}$$

benötigen <u>Phasenräume</u> und <u>Hamiltonians</u> von A, B und AB:

A: Γ_A, $H_A(x_A)$

B: Γ_B, $H_B(x_B)$

$\rightarrow AB$: $\Gamma = \{ (x_A, x_B) \mid x_A \in \Gamma_A, x_B \in \Gamma_B \} \equiv \Gamma_A \times \Gamma_B$

$$H(x_A, x_B) = H_A(x_A) + H(x_B) + \cancel{H_{int}(x_A, x_B)}$$

W.W.-Energie i.d.R. $\ll$ Gesamtenergie und daher vernachlässigbar!

wir ermitteln Gleichgewichtsenergie $\langle E_A \rangle_E^{AB}$ (und damit $\langle E_B \rangle_E^{AB} = E - \langle E_A \rangle_E^{AB}$) mittels <u>Whks.verteilung</u> $p_E^{AB}(E_A)$ von E_A wenn Gesamtsystem AB im Gleichgewicht mit Energie $E = E_A^0 + E_B^0$; dazu zeigen wir zuerst, dass

$$\boxed{p_E^{AB}(E_A) = \frac{Z^A(E_A)\, Z^B(E - E_A)}{Z^{AB}(E)},} \qquad (*)$$

wobei Z^A, Z^B, Z^{AB} die mikro. Zustandssummen von A, B und AB:

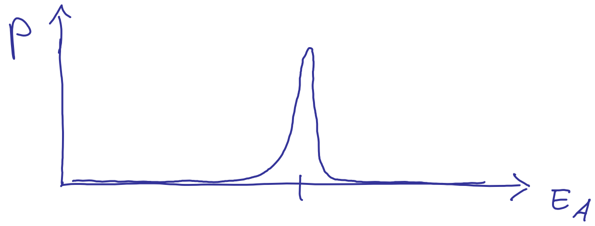
$$p_E^{AB}(E_A) = \int d\Gamma\ \delta(H_A(x_A) - E_A)\ \rho_E^{AB}(x_A, x_B)$$

$$= \frac{1}{Z^{AB}(E)} \int d\Gamma_B \int d\Gamma_A\ \delta(H_A(x_A) - E_A)\ \delta(\overset{E_A}{\overset{!}{=}}{H_A(x_A)} + H_B(x_B) - E)$$

$$= \frac{1}{Z^{AB}(E)} \underbrace{\int d\Gamma_A\ \delta(H_A(x_A) - E_A)}_{Z^A(E_A)} \cdot \underbrace{\int d\Gamma_B\ \delta(H_B(x_B) - (E - E_A))}_{Z^B(E - E_A)}$$

∎

nun nehmen wir der Einfachheit halber den <u>wahrscheinlichsten</u> Wert von E_A als Gleichgewichtswert:



$$\rightarrow \quad 0 \overset{!}{=} \frac{d}{dE_A} P_E^{AB}(E_A) \underset{(*)}{=} \frac{1}{Z^{AB}(E)} \left(Z^{A\prime}(E_A)\, Z^B(E-E_A) - Z^A(E_A)\, Z^{B\prime}(\underbrace{E-E_A}_{=E_B}) \right)$$

$$\Leftrightarrow \quad \frac{Z^{A\prime}(E_A)}{Z^A(E_A)} \overset{!}{=} \frac{Z^{B\prime}(E_B)}{Z^B(E_B)}$$

$$\Leftrightarrow \quad \boxed{\frac{d}{dE_A} \ln Z^A(E_A) \overset{!}{=} \frac{d}{dE_B} \ln Z^B(E_B)}$$

<u>Gleichgewichtsbedingung</u>, l.S. bezieht sich <u>nur</u> auf System A, r.S. <u>nur</u> auf System B

$\rightarrow$ $\frac{d}{dE} \ln Z(E)$ ist offenbar eine geeignete Kenngröße zur Identifikation des Gleichgewichts!

$\rightarrow$ <u>Definition</u>

Die <u>Temperatur T</u> eines Systems mit mikrokanonischer Zustandssumme $Z(E)$ bei Energie E ist

$$\boxed{\frac{1}{T(E)} := k_B \frac{\partial}{\partial E} \ln Z(E),}$$

mit <u>Boltzmannkonstante</u> $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\, J/K$.

Mit <u>Entropie</u> $\boxed{S(E) := k_B \ln Z(E)}$

gilt damit:

$$\boxed{\frac{1}{T(E)} = \frac{\partial S(E)}{\partial E}}$$

die so definierte "mikrokanonische" Temperatur stimmt Dank der passend gewählten Boltzmann-konstante mit der "kinetischen" Temperatur eines idealen Gas' überein:

$$\frac{3}{2} k_B T_m \stackrel{!}{=} \left\langle \frac{1}{2} m |\vec{v}|^2 \right\rangle \stackrel{!}{=} \frac{3}{2} k_B T_k$$

(s. u.)

Beispiele:

1) Paramagnet (vgl. letzte Vorlesung):

$$\ln Z(E) = N\, h\left(\frac{1}{2} - \frac{E}{2\mu_0 B N}\right) \stackrel{!}{=} \frac{S(E)}{k_B}$$

$$h(x) = -x \ln x - (1-x)\ln(1-x)$$

$$h'(x) = \ln\left(\frac{1}{x} - 1\right)$$

$$\rightarrow \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{k_B}{2\mu_0 B}\, h'\left(\frac{1}{2} - \frac{E}{2\mu_0 B N}\right)$$

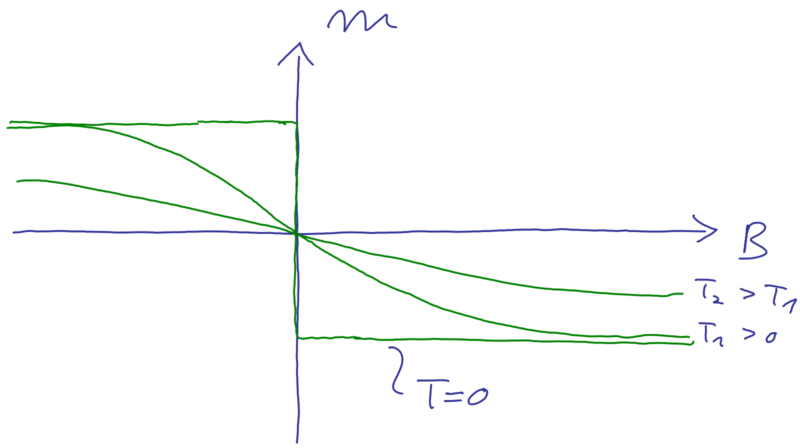
mit Magnetisierung / Spin $m := \frac{M}{N} = \frac{E}{\mu_0 B N}$ erhalten wir

$$-\frac{2\mu_0 B}{k_B T} = h'\left(\frac{1-m}{2}\right) = \ln\left(\frac{2}{1-m} - 1\right)$$

$$\rightarrow \quad 1 - m = \frac{2}{e^{-\frac{2\mu_0 B}{kT}} + 1} \quad \rightarrow \quad m = \frac{e^{-\frac{2\mu_0 B}{kT}} - 1}{e^{-\frac{2\mu_0 B}{kT}} + 1}$$

d. h. $\boxed{m(T)} = -\frac{\sinh \mu_0 B/kT}{\cosh \mu_0 B/kT} = \boxed{-\tanh \frac{\mu_0 B}{k_B T}}$

Magnetisierung / Spin als Funktion von Temperatur T und magnet. Feldstärke B: →



für $k_B T \ll \mu_0 B$: $\quad m = \begin{cases} -1 & : B > 0 \\ +1 & : B < 0 \end{cases}$ ✓

für $k_B T \gg \mu_0 B$: $\quad m(T) = -\frac{\mu_0 B}{k_B T} \sim \frac{1}{T}$

Curie-Gesetz

2) Ideales Gas