

Temperatur und Entropie der mikrokanonischen Verteilung

Hintergrund: das thermodynamische Gleichgewicht eines Systems wird i. d. R. durch dessen Temperatur charakterisiert, nicht durch dessen Energie !

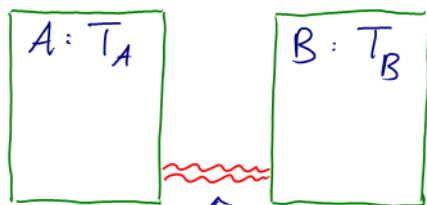
Wie können wir dem th.-dyn. Gleichgewicht, beschrieben durch die mikrokanonische Verteilung, eine Temperatur zuordnen ?

→ Definition der Temperatur in der Stat. Physik !



essenzielle Eigenschaft der Temperatur (im thermodyn. Sinn):

Zwei Systeme (jeweils für sich im Gleichgewicht)
sind im th.-dyn. Gleichgewicht genau dann wenn
sie die dieselbe Temperatur haben!



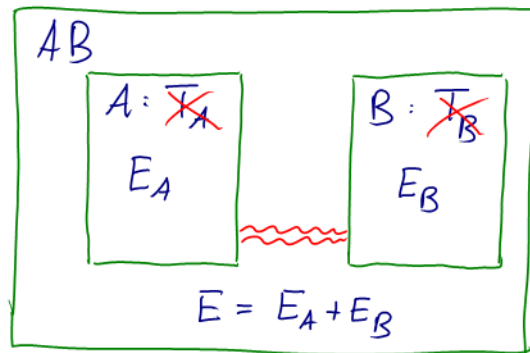
thermische Kopplung, erlaubt Energie aus-
tausch

Thermodynamik:

A bei Temperatur T_A mit B bei Temperatur T_B im
Gleichgewicht $\Leftrightarrow$

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

Statistische Physik? $\rightarrow$



Statistische Physik:

A bei Energie E_A mit B bei Energie E_B im Gleichgewicht

$\Leftrightarrow$

$$E_A = \underline{\underline{E_A^0}} \quad (\text{und } E_B = \underline{\underline{E_B^0}}) \quad (1)$$

wobei $\underline{\underline{E_A^0}}$ und $\underline{\underline{E_B^0}}$ Gleichgewichtswerte, d.h. mikrokanonische Erwartungswerte, der Systemenergien von A bzw B im Gesamtsystem AB mit Gesamtenergie $E = E_A + E_B (= E_A^0 + E_B^0)$:

$$\underline{\underline{E_A^0}} = \langle H_A \rangle_E \quad ; \quad \underline{\underline{E_B^0}} = \langle H_B \rangle_E$$

$\langle \dots \rangle$: mih. EW
in AB

Ziel : finde anhand Gleichgewichtsbedingung (1)
eine geeignete Definition der Temperatur in
der Stat. Physik !

Ausgangspunkt: mittl. Erwartungswert der Energie im Teilsystem A:

$$E_A^0 = \underbrace{\langle H_A \rangle}_E = \int_{\Gamma_{AB}} dx \ H_A(x_A) S_E(x)$$

mit: $x = (x_A, x_B) \in \Gamma_{AB} = \Gamma_A \times \Gamma_B$,

$$H(x) = H_A(x_A) + H_B(x_B) \quad ,$$

$$S_E(x) = \frac{1}{Z_{AB}(E)} \delta(H(x) - E) \quad (\text{hier } dE = 0)$$

$$Z_{AB}(E) = \int_{\Gamma_{AB}} dx \ \delta(H(x) - E)$$

zur Bestimmung von $E_A^0 \equiv \langle H_A \rangle_E$ betrachten wir Wahrsch. $\mu(\varepsilon_A)$
für die Energie E_A des Teilsystems A gemäß mik. Wahrsch. $S_E(x)$,

$$(2) \quad \mu(\varepsilon_A) = \langle \delta(H_A(x_A) - \varepsilon_A) \rangle_E \equiv \int_{\Gamma_{AB}} dx \, S_E(x) \delta(H_A(x_A) - \varepsilon_A),$$

mit dieser Wahrsch. ist

$$\langle H_A \rangle_E = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_A \, \varepsilon_A \mu(\varepsilon_A)$$

┌ denn $\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_A \, \varepsilon_A \mu(\varepsilon_A) \stackrel{(2)}{=} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_A \, \varepsilon_A \langle \delta(H_A(x_A) - \varepsilon_A) \rangle_E$

$$= \left\langle \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_A \, \varepsilon_A \delta(H_A(x_A) - \varepsilon_A)}_{\substack{= H_A(x_A) \\ \uparrow \\ \text{Def. } \delta\text{-Fkt!}}} \right\rangle_E = \langle H_A(x_A) \rangle_E \quad \checkmark$$

└

Wie lautet $\rho(\varepsilon_A)$?

$$\rho(\varepsilon_A) = \int_{\Gamma_{AB}} dx \, S_E(x) \delta(H_A(x_A) - \varepsilon_A)$$

$$= \int_{\Gamma_{AB}} dx \, \frac{1}{Z_{AB}(E)} \delta(H(x) - E) \delta(H_A(x_A) - \varepsilon_A)$$

$$= \frac{1}{Z_{AB}(E)} \int_{\Gamma_A} dx_A \int_{\Gamma_B} dx_B \underbrace{\delta(\underbrace{H_A(x_A)} + H_B(x_B) - E)}_{\stackrel{!}{=} \delta(\underbrace{\varepsilon_A}_{\text{red}} + H_B(x_B) - E)} \underbrace{\delta(H_A(x_A) - \varepsilon_A)}_{\text{red}}$$

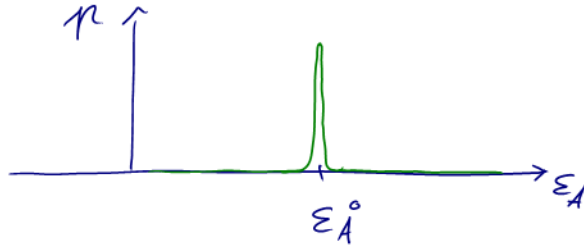
$$= \frac{1}{Z_{AB}(E)} \underbrace{\int_{\Gamma_A} dx_A \delta(H_A(x_A) - \varepsilon_A)}_{\stackrel{!}{=} Z_A(\varepsilon_A)} \underbrace{\int_{\Gamma_B} dx_B \delta(H_B(x_B) - (E - \varepsilon_A))}_{\stackrel{!}{=} Z_B(E - \varepsilon_A)}$$

d.h.
$$\rho(\varepsilon_A) = \frac{Z_A(\varepsilon_A) Z_B(E - \varepsilon_A)}{Z_{AB}(E)}$$



als makroskopische Größe weist E_A nur geringe Varianz auf

→ $p(\varepsilon_A)$ schaut zentriert um $\varepsilon_A^\circ \equiv$ Stelle des Maximums von $p(\varepsilon_A)$



→ in sehr guter Näherung $E_A^\circ \stackrel{!}{=} \varepsilon_A^\circ$

→ Unter Annahme, dass $p(\varepsilon_A)$ genau ein lokales Extremum aufweist, gilt:

Die Gleichgewichtsenergie E_A° maximiert $p(\varepsilon_A)$ und ist dadurch eindeutig bestimmt!

Gleichgewichtsbedingung (1) lautet somit:

$$\begin{aligned} A \text{ und } B \text{ im Gleichgewicht} &\Leftrightarrow E_A \text{ maximiert } \eta(\varepsilon_A) \\ &\Leftrightarrow \eta'(\varepsilon_A) \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

mit

$$\eta'(\varepsilon_A) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_A} \frac{Z_A(\varepsilon_A) Z_B(E - \varepsilon_A)}{Z_{AB}(E)} = \frac{1}{Z_{AB}(E)} \left(Z_A'(\varepsilon_A) Z_B(E - \varepsilon_A) - Z_A(\varepsilon_A) Z_B'(E - \varepsilon_A) \right)$$

$$\text{also } \boxed{\eta'(\varepsilon_A) \stackrel{!}{=} 0} \Leftrightarrow Z_A'(\varepsilon_A) Z_B(E - \varepsilon_A) \stackrel{!}{=} Z_A(\varepsilon_A) Z_B'(E - \varepsilon_A)$$

$$\Leftrightarrow \frac{Z_A'(\varepsilon_A)}{Z_A(\varepsilon_A)} \stackrel{!}{=} \frac{Z_B'(E - \varepsilon_A)}{Z_B(E - \varepsilon_A)}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{(\ln Z_A)'(\varepsilon_A) \stackrel{!}{=} (\ln Z_B)'(E_B)}$$

$$\uparrow$$
$$(\ln f)' = f'/f; \quad E - \varepsilon_A = E_B$$



A und B im Gleichgewicht

$$\Leftrightarrow (\ln Z_A)'(E_A) \stackrel{!}{=} (\ln Z_B)'(E_B)$$

beachte: $(\ln Z_A)'(E_A)$ vollständig durch Teilsystem A und E_A bestimmt,
 $(\ln Z_B)'(E_B)$ " " " B " E_B " " .

Die Größe $\beta(E) := \frac{\partial \ln Z(E)}{\partial E}$ eines Systems ermöglicht damit wie die Temperatur T des Systems zu entscheiden, ob zwei Systeme im Gleichgewicht sind:

$$T_A \stackrel{!}{=} T_B \quad \Leftrightarrow \quad \text{A und B im Gleichgewicht} \quad \Leftrightarrow \quad \beta_A(E_A) \stackrel{!}{=} \beta_B(E_B)$$

→ Definition: Temperatur und Entropie der mikrokan. Verteilung

Die Temperatur T eines Systems mit mikrokan. Zustandssumme $Z(E)$ bei Energie E ist

$$\frac{1}{T(E)} := k \frac{\partial}{\partial E} \ln Z(E) .$$

Die Boltzmannkonstante $k := 1,38 \cdot 10^{-8} \text{ J/K}$ ist so gewählt, dass diese Temperatur mit der thermodynamischen übereinstimmt (s.u.).

$$\beta(E) := \frac{\partial}{\partial E} \ln Z(E) = \frac{1}{kT} \quad \text{ist die } \underline{\text{inverse Temperatur}} .$$

Mit der mikrokanonischen Entropie

$$S(E) := k \ln Z(E)$$

gilt somit :

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