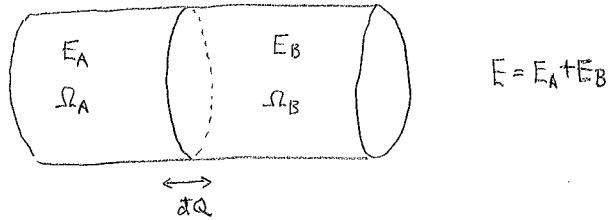


2.3 Entropie und Temperatur [TF 9-10]

Wahrscheinlichkeitsverteilung: Betrachtet wird ein System wie im Kapitel 2.2 aber jetzt mit Wärmeaustausch statt Arbeit:



Frage: Was ist die Verteilung der Werte von E_A ?

$$\text{Kapitel 2.1: } p(E_A, \dots) = \frac{\Omega_A(E_A, \dots) \Omega_B(E - E_A, \dots)}{\Omega_{A+B}(E, \dots)}$$

↑
andere Parameter wie V, N

Anzahl der gewünschten Zustände
Gesamtanzahl der Zustände

Wir nehmen an, dass, wie auf Seite 8, Ω mit E wächst:

$$\Omega(E, \dots) = \text{const} \times E^c, \quad c \propto N.$$

↑
„Anzahl der Freiheitsgrade“

Mit dieser Annahme können wir $p(E_A)$ maximieren. Weil Logarithmus eine wachsende Funktion ist, können wir dazu auch $\ln p(E_A)$ verwenden: Entwicklung zur zweiten Ordnung:

$$\ln p(E_A) = c_A \ln E_A + c_B \ln(E - E_A) + \text{const}$$

$$= \ln p(\bar{E}_A) + \left(\frac{c_A}{\bar{E}_A} - \frac{c_B}{E - \bar{E}_A} \right) (E - \bar{E}_A) - \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{c_A}{\bar{E}_A^2} + \frac{c_B}{(E - \bar{E}_A)^2} \right)}_{\text{1. Ordnung}} (E - \bar{E}_A)^2 - \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{c_A}{\bar{E}_A^2} + \frac{c_B}{(E - \bar{E}_A)^2} \right) (E - \bar{E}_A)^2}_{\text{2. Ordnung}}$$

Am Maximum muss der lineare Term verschwinden

$$\Rightarrow \frac{c_A}{\bar{E}_A} = \frac{c_B}{E - \bar{E}_A}, \quad \bar{E}_B := E - \bar{E}_A. \quad (\star)$$

Wir können auf beiden Seiten die Inverse nehmen

$$\Rightarrow \frac{\bar{E}_A}{c_A} = \frac{\bar{E}_B}{c_B} \Rightarrow \text{„Energien pro Freiheitsgrad sind gleich“.}$$

Der Term der zweiten Ordnung definiert die Schwankung:

$$\frac{1}{\Delta E_A^2} := \frac{c_A}{\bar{E}_A^2} + \frac{c_B}{\bar{E}_B^2} \sim O\left(\frac{N}{N^2}\right) = O\left(\frac{1}{N}\right).$$

Wir können folglich $p(E_A) = e^{\ln p(E_A)}$ konstruieren:

$$p(E_A) = p(\bar{E}_A) \exp\left(-\frac{(E_A - \bar{E}_A)^2}{2 \Delta \bar{E}_A^2}\right),$$

d.h. eine schmale ($\frac{\Delta \bar{E}_A}{\bar{E}_A} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$) Gaussche Verteilung wie auf Seite 4.

Definitionen von S und T: Die Betrachtungen der Seite 13 geben Anlass zu folgenden Definitionen:

$$\boxed{S := k_B \ln \Omega(E, V, N)}$$

$$\frac{1}{T} := \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E}$$

„Entropie“ (à la Boltzmann)
„inverse Temperatur“

Laut Seite 13 können nämlich folgende Aussagen gemacht werden:

- * $k_B \ln p(E_A, \dots) = k_B \ln \Omega_A(E_A, \dots) + k_B \ln \Omega_B(E - E_A, \dots) - \text{const}$
 $= S_A(E_A, \dots) + S_B(E - E_A, \dots) - \text{const}$

nimmt im Gleichgewicht den maximalen Wert, wenn alle anderen Parameter (E, V, N) fixiert bleiben.

- * Im Gleichgewicht gilt $T_A = T_B$ (vgl. Gleichung (*)).

In Wörtern: wenn wir zwei Systeme mit unterschiedlichen Temperaturen in Kontakt bringen, dann gleicht sich die Temperatur durch Wärmeaustausch aus, und die Entropie wird maximiert.

Weiteres zur Entropie:

- * Entropie ist additiv: $\Omega = \Omega_A \Omega_B$
 $\Rightarrow S = k_B \ln(\Omega_A \Omega_B) = S_A + S_B$.

- * Entropie ist ein Mass für die Unordnung des Systems:
 - eindeutiger Zustand $\Rightarrow \Omega = 1 \Rightarrow S = 0$
 - viele Möglichkeiten $\Rightarrow \Omega \gg 1 \Rightarrow S > 0$

Weiteres zur Temperatur:

- * $k_B \times \text{Temperatur} = \text{Energie / Freiheitsgrad}$.

Denn, mit der Notation von Gleichung (*) auf Seite 13:

$$\frac{C_A}{\bar{E}_A} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_A}{\partial E_A} = \frac{1}{k_B T_A} \Leftrightarrow k_B T_A \approx \frac{\bar{E}_A}{C_A}.$$

- * Für ein einatomiges ideales Gas gilt $C = \frac{3N}{2}$ (Seite 8).

Dies führt jetzt zu

$$\frac{\bar{E}_A}{N_A} = \frac{3k_B T}{2}$$

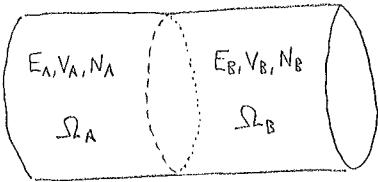
mittlere Energie
pro Teilchen

$\frac{k_B T}{2} = \text{thermische Energie pro Freiheitsgrad}$
3 Bewegungsrichtungen

- * $T \geq 0$ wenn Ω mit E wächst.

Schwankungen:

Die Betrachtung von Seite 13 kann verallgemeinert werden, wenn wir nicht nur Wärmeaustausch erlauben, sondern auch Änderungen der Volumina und Teilchenzahlen berücksichtigen.



$$\begin{aligned} E &= E_A + E_B \\ V &= V_A + V_B \\ N &= N_A + N_B \end{aligned}$$

Sei $x_j \in \{V_A, N_A, \dots\}$ und schreibe

$$p(x_j) = \frac{\Omega_A \Omega_B}{\Omega_{A+B}} = C \cdot e^{\frac{S_A + S_B}{k_B}} = C e^{\frac{S(x_j)}{k_B}}$$

$C = \Omega_{A+B}^{-1}$ ist unabhängig vom x_j , weil E, V, N konstant sind

* Hier variiieren wir eine Variable auf einmal. Im Prinzip könnte man eine gleichzeitige Variation betrachten, wobei die zweite Ableitung durch eine Matrix ersetzt würde.

Wir entwickeln*

$$S(x_j) = S(\bar{x}_j) + \left. \frac{\partial S}{\partial x_j} \right|_{\bar{x}_j} (x_j - \bar{x}_j) + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x_j^2} \right|_{\bar{x}_j} (x_j - \bar{x}_j)^2 + O(x_j - \bar{x}_j)^3.$$

Der Mittelwert wird durch die Bedingung

$$0 = \left. \frac{\partial S}{\partial x_j} \right|_{\bar{x}_j} = \left. \frac{\partial S_A(x_j)}{\partial x_j} + \frac{\partial S_B(x_{A+B}-x_j)}{\partial x_j} \right|_{\bar{x}_j}$$

gestellt. Dies zeigt, dass auch die Ableitungen $\frac{\partial S}{\partial V}$ und $\frac{\partial S}{\partial N}$ physikalische Zustandsgrößen sein sollten.

Die Schwankung wird durch

$$\Delta x_j = \sqrt{-\frac{k_B}{(\partial^2 S / \partial x_j^2)|_{\bar{x}_j}}}$$

gegeben. Nachdem wir von S zur p zurückkehren, und die Gesamtwahrscheinlichkeit auf 1 normieren, erhalten wir (vgl. Seite 4)

$$p(x_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta x_j}} \exp \left(-\frac{(x_j - \bar{x}_j)^2}{2 \Delta x_j^2} \right).$$

Diese Verteilung stellt physikalisch auch Fluktuationen dar, falls wir die Größen x_j als Funktion der Zeit messen können. Wichtig ist wieder die Tatsache, dass bei grossen Systemen die relative Schwankung $\Delta x_j / \bar{x}_j \propto 1/\sqrt{N}$ sehr klein ist, und in der Praxis nur die Mittelwerte \bar{x}_j eine Rolle spielen.

Verallgemeinerte Kräfte: Die verallgemeinerten Kräfte wurden auf Seite 10 als

$$X_j := - \frac{\delta E}{\delta x_j}$$

definiert. Wir wollen diese jetzt als Ableitungen der Entropie umschreiben, die laut Seite 15 physikalische Größen sind.

Wenn wir die x_j ändern, ändern sich auch die Energien E_i der Mikrozustände. Bei einer adiabatischen Änderung bleiben aber die Besetzungszahlen und deshalb auch S unverändert:

$$0 = dS(E, x_j) = \frac{\delta S}{\delta E} \frac{\delta E}{\delta x_j} dx_j + \frac{\delta S}{\delta x_j} dx_j$$

Hier ist $\frac{\delta S}{\delta E} = \frac{1}{T}$ (Seite 14) und $\frac{\delta E}{\delta x_j} = -X_j$ (oben).

Folglich gilt

$$\frac{X_j}{T} = \frac{\delta S}{\delta x_j} \Leftrightarrow X_j = T \frac{\delta S(E, x_j)}{\delta x_j}$$

Insbesondere: $x_j = V \stackrel{P.10}{\Rightarrow} X_j = P \Rightarrow$

$$\frac{P}{T} = \frac{\delta S}{\delta V} \Big|_{E, N = \text{const.}}$$

Falls wir stattdessen x_j als N wählen, ist die verallgemeinerte Kraft proportional zum chemischen Potential (Kapitel 3.6).

Zusammenfassung:

Die mittleren Werte von E, V, N eines offenen Teilsystems sind genau diejenigen, die die Gesamtentropie des Systems maximieren. Dadurch wird auch sichergestellt, dass bestimmte physikalische Größen überall denselben Wert besitzen:

$$* \quad \frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{T} = \frac{\delta S}{\delta E} \Big|_{V, N} \quad \Leftrightarrow \text{gleiche Temperatur durch Wärmeaustausch}$$

$$* \quad \frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \quad \text{mit} \quad \frac{P}{T} = \frac{\delta S}{\delta V} \Big|_{E, N} \quad \Leftrightarrow \text{gleicher Druck durch Volumenaustausch}$$

$$* \quad \frac{M_A}{T_A} = \frac{M_B}{T_B} \quad \text{mit} \quad \frac{M}{T} = -\frac{\delta S}{\delta N} \Big|_{E, V} \quad \Leftrightarrow \text{gleiches chemisches Potential durch Teilchenaustausch}$$