

## 2.3 Statistische Definition der Temperatur

Im ersten Kapitel und im 0. Hauptsatz haben wir Temperatur als eine Äquivalenzrelation zwischen Systemen kennengelernt.

In ähnlicher Weise finden wir Temperatur auch in der mikroskopischen Betrachtung wieder.

Betrachten wir ein Gesamtsystem mit innerer Energie  $U$  bestehend aus zwei Teilsystemen der Energie  $U_1$  und  $U_2$ ,

$$\text{d.h. } U = U_1 + U_2 \quad \text{bzw.} \quad U_2 = U - U_1.$$

Beide <sup>Teil-</sup>Systeme seien gegenüber der Umgebung abgeschlossen.

Seien die Teilsysteme zunächst voneinander isoliert und jeweils im thermischen Gleichgewicht mit inneren Energien

$U_1$  und  $U - U_1$ . Im Sinne des vorhergehenden Abschnitts

ist  $U_1$  für das erste Teilsystem fest (d.h. eine Hemmung) und bestimmt die Zahl der möglichen Zustände für dieses

Teilsystem  $\Omega_1(U_1)$ .

Bringen wir nun beide Teilsysteme in thermischen

Kontakt, so dass innere Energie ausgetauscht werden kann, so entfällt eine Hemmung für das erste Teilsystem,

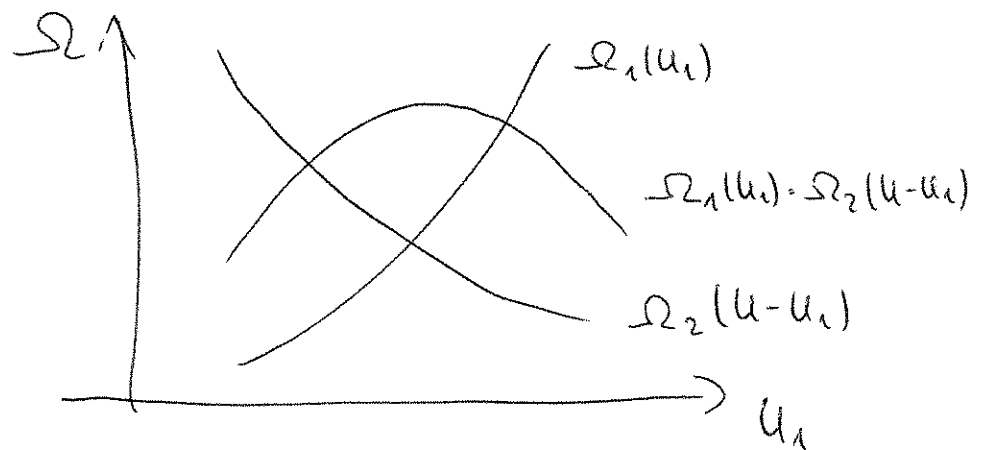
d.h. wir erwarten, dass die Zahl der möglichen Zustände insgesamt steigt. Um die Gesamtzahl der Zustände

zu bestimmen, müssen wir beide Teilsysteme betrachten,

$$\begin{aligned}\Omega(U) &= \Omega_1(u_1) \Omega_2(u_2) \\ &= \Omega_1(u_1) \Omega_2(U - u_1)\end{aligned}\quad (3.40)$$

Nach dem Extremalprinzip erwarten wir, dass sich die Gesamtenergie  $U$  so auf die Teilsysteme aufteilt, dass  $\Omega(U)$  maximiert wird. In (2.16) sahen wir, dass die Zahl der zugänglichen Mikrozustände mit  $U$  extrem stark anwächst. Qualitativ ergibt sich aus (3.40)

folgendes Bild



Das Produkt in (3.40) wird also für  $0 < u_1 < U$  ein Maximum haben, das den Gleichgewichtszustand charakterisiert. Da  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$  extrem steile Kurven sind, wird das Maximum entsprechend scharf sein. Da die  $\Omega_i$ 's sehr große Zahlen sind, ist es zweckmäßig, den Logarithmus zu betrachten:

$$\ln \Omega(U) = \ln \Omega_1(U_1) + \ln \Omega_2(U - U_1), \quad (3.41)$$

Da der Logarithmus eine streng monotone Funktion ist, stimmen die Extrema von (3.40) und (3.41) überein.

Der Wert von  $U_1$  im Gleichgewicht ergibt sich also aus

$$0 = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U_1} = \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(U')}{\partial U'} \right|_{U'=U_1} - \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(U')}{\partial U'} \right|_{U'=U-U_1} \quad (3.42)$$

Mit der Definition:

$$\beta(U) := \left. \frac{\partial \ln \Omega(U')}{\partial U'} \right|_{U'=U} \quad (3.43)$$

folgt für das Gleichgewicht

$$\beta_1(U_1) = \beta_2(U - U_1). \quad (3.44)$$

Die Größe  $\beta(U)$  ist also ein Kandidat für eine Äquivalenzrelation.

Betrachten wir diese Größe am Beispiel des idealen Gases.

Nach (2.16) gilt

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \approx \frac{\partial \ln U^{\frac{F}{2}-1}}{\partial U} \approx \frac{F}{2} \frac{\partial \ln U}{\partial U} = \frac{F}{2U} \quad (3.45)$$

↑  
"−1" is

Faktoren wurden  
im Log zu additiven  
Konstanten, die nach  $\frac{\partial}{\partial U}$  wegfallen

$$= \frac{f N}{2} \frac{1}{U} \quad \text{mit } F = f \cdot N \quad (3.46)$$

↑            ↑  
# Freiheitsgrade    # Teilchen  
pro Teilchen

$\beta$  fällt also mit wachsender innerer Energie, während für die Temperatur phänomenologisch das Umgekehrte gilt.

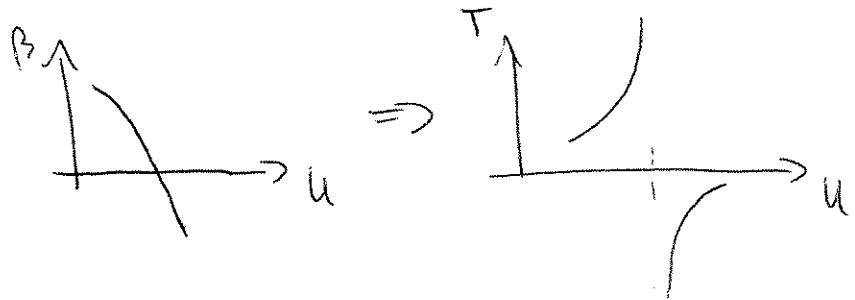
Es ist also naheliegend  $\beta \sim \frac{1}{T}$  zu vermuten.

Da  $[\beta] = (\text{Energie})^{-1}$ , benötigen wir eine Konversionskonstante für die Umrechnung von Joule in Kelvin. Eine solche haben wir in Form der Boltzmannkonstante in (1.20) bereits kennengelernt. Es zeigt sich, dass die Wahl des Zusammenhangs

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.47)$$

nicht nur sinnvoll ist, sondern auch die phänomenologische mit der später folgenden statistischen Definition der Entropie in Einklang bringt.

(NB: Die mit (3.43) gegebene statistische Definition der (reziproken) Temperatur bringt auch ein scheinbares Paradox mit sich: Zwar wird im der Regel  $\Omega$  mit  $U$  sehr steil zunehmen, so dass  $\beta$  und  $T > 0$ . Allerdings gibt es auch Systeme mit beschränktem Energiespektrum, bei denen die Zahl von zugänglichen Zuständen mit  $U$  abnimmt (z.B. Besetzungsinversionen beim Laser, oder endliche Spin systeme). Typischerweise verhält sich  $\beta(U)$  dann wie



Negative Temperaturen ergeben sich dann jenseits eines Pols als Funktion von  $U$ . D.h. dass Systeme mit  $T < 0$  typischerweise mehr innere Energie enthalten als bei  $T > 0$ .

(Bringt man solche Systeme mit  $T < 0$  in Kontakt mit  $T > 0$ -Systemen, fließt folglich Wärme vom  $T < 0$ -System ins  $T > 0$ -System.)

Gleichung (3.46) besagt

$$U \approx \frac{f}{2} N k_B T, \quad (3.48)$$

d.h. jeder Freiheitsgrad der einzelnen Teilchen trägt  $\approx \frac{1}{2} k_B T$  zur inneren Energie bei. Diese Aussage wird uns nochmals später genauer im Gleichverteilungssatz begegnen.

Wir wollen uns nochmals den oben angesprochenen zwei Teilsystemen zuwenden und annehmen, dass die Systeme schon infinitesimal nahe am gemeinsamen Gleichgewicht sind. Bringen wir sie nun in Kontakt, folgt nach dem Extremalprinzip

$$\begin{aligned} 0 &\leq \ln \Omega_{\text{final}} - \ln \Omega_{\text{initial}} = (\ln \Omega_{1,f} + \ln \Omega_{2,f}) - (\ln \Omega_{1,i} + \ln \Omega_{2,i}) \\ &= \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(u')}{\partial u'} \right|_{u'=u_{1,i}} \underbrace{(u_{1,f} - u_{1,i})}_{=\delta Q} \\ &\quad + \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(u')}{\partial u'} \right|_{\substack{u'=u_{2,i} \\ =u - u_{1,i}}} \underbrace{(u_{2,f} - u_{2,i})}_{=\underbrace{(u_{1,i} - u_{1,f})}_{=-\delta Q}} \\ &= (\beta_1 - \beta_2) \delta Q \end{aligned} \quad (3.49)$$

(weil  $\delta W = 0$  per constructionem),  $\delta Q$  ist hier die Wärmemenge, die ins System 1 fließt. Das System 1 kann also Wärme aufnehmen  $\delta Q > 0$ , wenn  $\beta_1 - \beta_2 > 0$ , also wenn mit  $T_1 < T_2$  das System kälter als System 2 ist.

Wärme fließt also auch nach der mikroskopischen Definition vom wärmeren zum kälteren System, was die Konsistenz mit der phänomenologischen Thermodynamik verdeutlicht.

Zum Abschluss wollen wir uns noch mit den Eigenschaften des Maximums von  $\Omega(U)$  bei  $U_1 = U_{\max}$  beschäftigen.

Am Maximum gilt für die "Krümmung" von  $\ln \Omega$ :

$$\lambda := - \left. \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial U^2} \right|_{U_1 = U_{\max}} > 0 \quad (3.50)$$

In der Nähe des Maximums gilt also mit  $\Delta U = U - U_{\max}$

$$\ln \Omega(U) = \ln \Omega(U_{\max}) + \beta \Delta U - \frac{\lambda}{2} \Delta U^2 + \mathcal{O}(\Delta U^3) \quad (3.51)$$

Führen wir diese Entwicklung für (3.40) aus, ergibt sich

$$\begin{aligned} \ln \Omega(U) &= \ln (\Omega_1(U_1) \Omega_2(U - U_1)) \\ &= \ln (\Omega_1(U_{\max}) \Omega_2(U - U_{\max})) + (\beta_1 - \beta_2) \Delta U \\ &\quad - \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)}{2} \Delta U^2 + \mathcal{O}(\Delta U^3) \end{aligned} \quad (3.52)$$

Im Gleichgewicht ist  $\beta_1 = \beta_2$ . Zudem setzen wir  $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$

und erhalten

$$\ln \Omega(u, u_1) = \ln \Omega(u, u_{\max}) - \frac{\lambda}{2} \Delta u^2 + \mathcal{O}(\Delta u^3)$$

bzw

$$\Omega(u, u_1) \approx \Omega(u, u_{\max}) e^{-\frac{\lambda}{2} (u_1 - u_{\max})^2} \quad (3.53)$$

In der Nähe des Maximums hat  $\Omega(u, u_1)$  als Funktion von  $u_1$  also Gauß-Form. Die Breite der Gauß-Funktion ist

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} = \left( \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial u^2} \right)^{-1/2} \Big|_{u_{\max}} \quad (3.54)$$

Für das ideale Gas folgt mit (3.46)

$$\lambda = - \frac{\partial \beta}{\partial u} \Big|_{u_{\max}} \approx \frac{F}{2u_{\max}^2} \Rightarrow \sigma \approx \sqrt{\frac{2}{F}} u_{\max} \quad (3.55)$$

Die relative Abweichung der Energie  $u_1$  vom Maximum  $u_{\max}$  ist somit

$$\frac{|u_1 - u_{\max}|}{u_{\max}} \approx \frac{\sigma}{u_{\max}} \approx \sqrt{\frac{2}{F}} \quad (3.56)$$

was bei einer großen Zahl von Teilchen typischerweise weit jenseits der Messgenauigkeit liegt.



Im thermischen Gleichgewicht wird ein makroskopisches System daher mit großer Genauigkeit die Energie einnehmen, die dem Maximum von  $\Omega$  entspricht.

Im "thermodynamischen Limes"  $F \rightarrow \infty$  verschwinden mögliche Abweichungen vom Maximum völlig.

Eine weitere Konsequenz ergibt sich aus dieser

Beobachtung: das von uns betrachtete Extremum ist nur dann ein Maximum, wenn

$$\lambda = - \frac{\partial \beta}{\partial u} > 0 \quad , \text{ d.h. } \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial u} > 0 \quad (3.57)$$

$\Rightarrow$  Im Gleichgewicht muss also die Temperatur eines Systems mit der inneren Energie zunehmen.