

2.3.3 Entropie als maximales Unschärfemaß

einer Beobachtungsebene

maximales Unschärfemaß für eine Beobachtungsebene

$\{g_\nu\}$ ist $\eta(R) = -k \operatorname{sp}(R \ln R)$

$$R_{\{g_\nu\}} \equiv R = \frac{1}{Z} e^{-\sum_\nu \lambda_\nu g_\nu}$$

Die Entropie S zu einer Beobachtungsebene $\{g_\nu\}$ wird mit $S = \eta(R)$ definiert.

Entropie als Maß für Unordnung / Nichtwissen

(Gleichverteilung hatte größtes $\eta(R)$).

Ziel der Entropie definition ist die Verbindung
zwischen mikroskopischer Welt ($Z = \sum_{\text{Zustände}} \dots$) und

makroskopischer Welt (Druck, Temperatur ...),

also Zustandsgleichungen aus Z berechnen!

$$\begin{aligned}
S &= -k \operatorname{sp} \left(\frac{1}{z} e^{-\sum \lambda_\nu g_\nu} \ln \left(\frac{1}{z} e^{-\sum \lambda_\nu g_\nu} \right) \right) \\
&= -k \operatorname{sp} \left(\frac{1}{z} e^{-\sum \lambda_\nu g_\nu} \left(-\ln z - \underbrace{\sum \lambda_\nu g_\nu}_{\nu} \right) \right) \\
&= \underbrace{k \sum_\nu \lambda_\nu \langle g_\nu \rangle}_{f(\lambda_\nu, \langle g_\nu \rangle)} + \underbrace{k \ln z}_{g(\lambda_\nu, g_\nu(h_\alpha))} \\
&= f(\lambda_\nu, \langle g_\nu \rangle) + g(\lambda_\nu, g_\nu(h_\alpha))
\end{aligned}$$

$$S = S(\langle g_\nu \rangle, h_\alpha)$$

z.B. $S = S(\langle H \rangle, \langle N \rangle, V)$

J Gibbs - Fundamentalkrelation:

dient zur Bestimmung v. Zustandsgleichungen und lautet:

$$dS = k \sum_\nu \lambda_\nu \left(d\langle g_\nu \rangle - \sum_\alpha \langle \partial_{h_\alpha} g_\nu \rangle dh_\alpha \right)$$

Entropieänderung ist verbunden mit Änderung von $\langle g_\nu \rangle, h_\alpha$.

(Beweis gleich.)

Bemerkung zur Gibbs Gleichung:

- $S = S(\langle f_v \rangle, h_\alpha)$ legt die Variable fest
- legt verallgemeinerte Kräfte fest:

$$M_{v,\alpha} = - \langle \partial_{h_\alpha} f_v \rangle$$

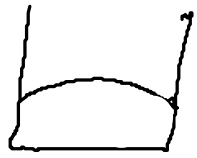

$$\text{zB } p = - \langle \partial_v H \rangle$$

physikalische Interpretation, $f_v = H$ bei F -Messg.

$$h_\alpha = V$$

$\frac{\text{Kraft} \cdot \text{Länge}}{\text{Fläche} \cdot \text{Länge}}$ \leftarrow zusammen drücken

- Vorzeichen um $\Delta V < 0, p > 0$ zu haben

- E im Kasten $\sim \frac{1}{L^2}$   $\Delta E > 0$
L kleiner

- Bestimmung der Lagrange multiplikatoren (physikalischer Inhalt)
und der Zustandsgleichungen über Gibbs Gleichung:

Vergleich von $dS = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} (d\langle g_{\nu} \rangle + \sum_{\alpha} M_{\nu, \alpha} dh_{\alpha})$

und $dS = \sum_{\nu} \frac{\partial S}{\partial \langle g_{\nu} \rangle} d\langle g_{\nu} \rangle + \sum_{\alpha} \frac{\partial S}{\partial h_{\alpha}} dh_{\alpha}$
 $S = S(\langle g_{\nu} \rangle, h_{\alpha})$

ergibt:

Lagrange faktoren: $k \lambda_{\nu} = \frac{\partial}{\partial \langle g_{\nu} \rangle} S$

Zustandsgleichg: $k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} M_{\nu, \alpha} = \frac{\partial}{\partial h_{\alpha}} S$

\Rightarrow fibbs gleichg. legt die Zustandsgleichungen fest und ist damit genauso fundamental wie die max well gleichg. der Elektrodynamik

z.B. $p = p(N, V, E)$

Beweis der fibbs gleichung:

$$S = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \langle f_{\nu} \rangle + k h z$$

$$dS = k \sum_{\nu} (d\lambda_{\nu} \langle f_{\nu} \rangle + \lambda_{\nu} d\langle f_{\nu} \rangle) + k \frac{dz}{z}$$

$$= k \sum_{\nu} \left(d\lambda_{\nu} \begin{pmatrix} -\frac{\partial z}{\partial \lambda_{\nu}} & 1 \\ \frac{\partial z}{\partial \lambda_{\nu}} & z \end{pmatrix} + \lambda_{\nu} d\langle f_{\nu} \rangle \right) + k \frac{dz}{z}$$

mit z arbeiten:

$$z = \text{sp} \left(e^{-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} f_{\nu}} \right) = z(\lambda_{\nu}, h_{\alpha})$$

$$f_{\nu} = f_{\nu}(h_{\alpha})$$

$$dz = \sum_{\nu} \frac{\partial z}{\partial \lambda_{\nu}} d\lambda_{\nu} + \sum_{\alpha} \frac{\partial z}{\partial h_{\alpha}} dh_{\alpha}$$

(vollständiges Differential von S gebildet)

dz in dS einsetzen:

$$dS = \underbrace{k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} d\langle f_{\nu} \rangle}_{\text{...}} + \underbrace{k \sum_{\alpha} \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial h_{\alpha}} dh_{\alpha}}_{\text{...}}$$

ein Teil der
 Gibbsgleichg.

$$k \sum_{\alpha} \frac{1}{z} \operatorname{sp} \left(\frac{\partial}{\partial h_{\alpha}} e^{-\sum_{\mu} \lambda_{\mu} f_{\mu}(h_{\alpha})} \right) dh_{\alpha}$$

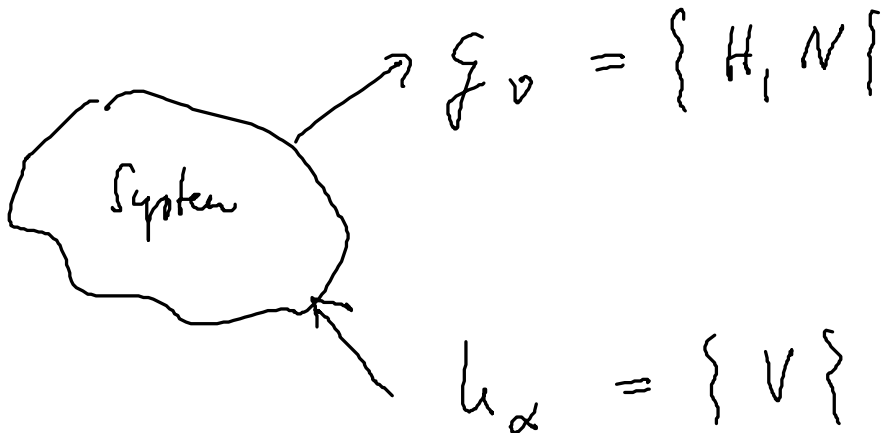
$$k \sum_{\alpha} \operatorname{sp} \left(-\sum_{\mu} \lambda_{\mu} \frac{\partial f_{\mu}}{\partial h_{\alpha}} R \right) dh_{\alpha}$$

$$-k \sum_{\alpha} \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \left\langle \frac{\partial}{\partial h_{\alpha}} f_{\nu} \right\rangle dh_{\alpha}$$

→ ergibt die Gibbsrelation

2.4. Beispiel: großkanonische Ensemble

Illustration anhand von



definiert das großkanonische Ensemble

man kennt durch die Fall sofort $R, S \equiv S_{gk}$

$$R = \frac{1}{Z} e^{-\sum \lambda_\nu f_\nu}$$

$$R_{gk} = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\lambda_1 H - \lambda_2 N}$$

oftmals λ_1, λ_2 als $\lambda_1 = \beta, \lambda_2 = -\beta\mu$

$\rightarrow (\lambda_1, \lambda_2) \rightarrow (\beta, \mu)$

wir zeigen: $\beta = \frac{1}{kT}, \mu = \text{chemisches Potential}$

Temperatur taucht auf,
wobei gezeigt werden

ist die Energie die man
braucht um 1 Teilchen hinzuzufügen

$$R_{gk} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

2.4.1. Entropie

braucht man, um Zustands gleichg. festzulegen

$$S = S(\langle g_v \rangle, h_x) \Rightarrow S_{gk} = S_{gk}(\langle H \rangle, \langle N \rangle, V)$$

$$S_{gk}(E, \bar{N}, V) = k\beta E - k\beta\mu \bar{N} + k \ln Z_{gk}(\beta, \mu, V)$$

↑
Formel f. Entropie (am Anfang VL Kadische)

2.4.2. Lagrangeparameter / Zustandsgleichung

Beziehungen der partiellen Ableitungen aus Gibbsgleichg.

$$k\lambda_v = \frac{\partial \langle g_v \rangle}{\partial S} ; \quad k \sum_v \lambda_v M_{v,\alpha} = \frac{\partial h_x}{\partial S}$$

$$\| v=1: k\beta = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, \bar{N}}$$

(V, \bar{N} sind nicht anzuwaschen bei der partielle Ableitung.)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, \bar{N}} = -k\beta \operatorname{sp} \left(\frac{\partial H}{\partial V} \rho \right)$$

$$(\partial_v N \rightarrow 0)$$

$$\| v=2: -k\beta\mu = \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{N}} \right)_{V, E}$$

$$k \partial_v \ln Z_{gk} = k\beta p$$

$$\| p = \frac{1}{\beta} \partial_v \ln Z_{gk}$$

Man hat also Gleichungen für die Lagrangeparameter
 und die Zustandsgleichung f. den Druck gewonnen.
 Lagrangeparameter noch nicht physikalisch bestimmt!

vorweggenommen:

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, \bar{N}}, \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial \bar{N}} \right)_{V, E}$$

$$p = kT \partial_V (\ln Z_{gk})$$

2.4.3. Temperatur und chemisches Potential

es ist zu zeigen, daß die Temperaturdefinition
 sinnvoll ist

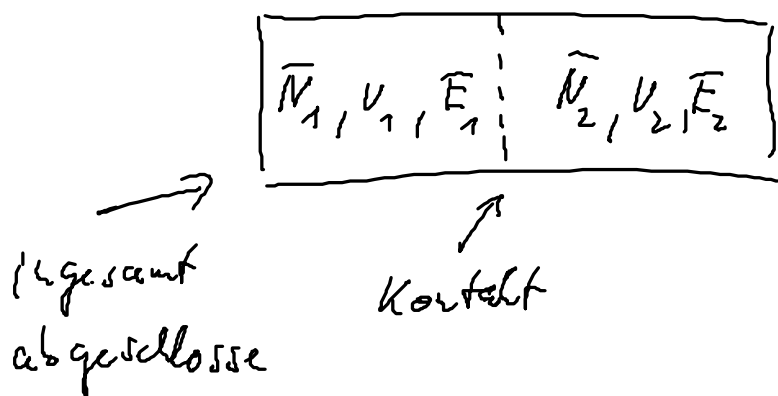
$$T^{-1} = \frac{\partial S}{\partial E},$$

Somit darf man es nicht Temperatur nennen.

dazu zeige: $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, \bar{N}}$ ist als Eigenschaft bei

2 Systemen die in Kontakt über eine Grenzfläche

stehen gleich:



$$\bar{E} = \bar{E}_1 + \bar{E}_2$$

$$\bar{N} = \bar{N}_1 + \bar{N}_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

ist zu zeigen

$$S \sim \text{sp}(\rho \ln \rho) = \text{sp}(\rho_1 \rho_2 \ln(\rho_1 \rho_2))$$

↑
Gesamt (1+2)

statistischer Operator faktorisiert f. kleiner Grenzfläche

$$= \text{sp}(\rho_1 \rho_2 \ln \rho_1) + \text{sp}(\rho_1 \rho_2 \ln \rho_2)$$

$$\Rightarrow \text{mit } \text{sp} \hat{=} \langle n_1 | \langle n_2 | \dots | n_1 \rangle | n_2 \rangle$$

$$= \text{sp}_1(\rho_1 \ln \rho_1) \underbrace{\text{sp}_2(\rho_2)}_1 + \text{sp}_2(\rho_2 \ln \rho_2) \underbrace{\text{sp}_1(\rho_1)}_1$$

$$\rightarrow S = S_1 + S_2$$

Kleine differentielle Änderungen:

$$dE = 0 = dE_1 + dE_2 \rightarrow -dE_1 = dE_2$$

$$d\bar{N} = 0 = d\bar{N}_1 + d\bar{N}_2 \rightarrow -d\bar{N}_1 = d\bar{N}_2$$

$$dV = 0 = dV_1 + dV_2 \rightarrow -dV_1 = dV_2$$

$$dS = 0 = dS_1 + dS_2 \rightarrow -dS_1 = dS_2$$

Gesamtssystem
abgeschlossen

„überschieben auf andere Seite!“

nutze bei dS :

$$dS_{1/2} = \frac{\partial S_{1/2}}{\partial V_{1/2}} dV_{1/2} + \frac{\partial S_{1/2}}{\partial \bar{N}_{1/2}} d\bar{N}_{1/2} + \frac{\partial S_{1/2}}{\partial E_{1/2}} dE_{1/2}$$

$$dS_1 = -dS_2$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_1}{\partial \bar{N}_1} d\bar{N}_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 =$$

$$-\frac{\partial S_1}{\partial \bar{E}_1} d\bar{E}_1 - \frac{\partial S_1}{\partial \bar{N}_1} d\bar{N}_1 - \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 = -\frac{\partial S_2}{\partial \bar{E}_2} d\bar{E}_2 - \frac{\partial S_2}{\partial \bar{N}_2} d\bar{N}_2 - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 =$$

mit $-d\bar{N}_1 = d\bar{N}_2$, $-dV_1 = dV_2$, $-d\bar{E}_1 = d\bar{E}_2$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial \bar{E}_1} - \frac{\partial S_2}{\partial \bar{E}_2} \right) d\bar{E}_2 = 0$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial \bar{N}_1} - \frac{\partial S_2}{\partial \bar{N}_2} \right) d\bar{N}_2 = 0$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_2 = 0$$

weil N, V, E unabhängig voneinander variiert werden können gilt \forall Variationen $d\bar{N}_2, d\bar{E}_2, dV_2$.

→ folgende Eigenschaften der Systeme im Kontakt sind gleich:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial \bar{E}_1} \right)_{V_1, \bar{N}_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial \bar{E}_2} \right)_{V_2, \bar{N}_2}$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_1} \right)_{E_2, V_2}$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2, N_2}$$

Eigenschaft Namen geben:

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = k\beta$$

↑
was beobachtet

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E} = -k\beta\mu$$

↑
was beobachtet

$$\rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$$

inverse Temperatur T^{-1}

chemische Potential / Temperatur

↳ an Experiment
verifiziert wurde



$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, E} = k \partial_V \ln(Z_{gk})$$

Druck und Temperatur

Druck kann auch gemessen werden

Nullter Hauptsatz d. Thermodynamik

Es existiert eine skalare Größe T (Temperatur) zur Charakterisierung eines Systems;

bei Kontakt (und langem Warten) sind die Temperaturen zweier Systeme gleich.

analog: chem. Potential, Druck.