

## 2.3.3 Entropie als maximales Unklarheitsmaß

### einer Beobachtungsebene

maximales Unklarheitsmaß 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 Entropiedefinition ist die Verbindung zwischen mikroskopischer Welt ( $Z = \sum \dots$ ) und Zuständen

makroskopischer Welt (Druck, Temperatur ...),

also Zustandsgleichungen aus  $Z$  berechnen!

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

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

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

### J Gibbs - Fundamentalkrelation:

dient zur Bestimmung v. Zustandsgleichungen und liefert:

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

↑  
Entropieänderg. ist verbande mit Änderung von  $\langle g_\nu \rangle, l_\alpha$ .

(Beweis gleich.)

## Bemerkung zur Gibbsgleichung:

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

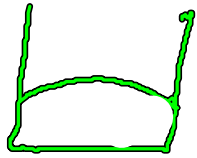

$$H_{v,\alpha} = - \langle \partial_{h_\alpha} f_v \rangle$$

$$\text{z.B. } p = - \langle \partial_v H \rangle$$

↑  
physikalische Interpretation,  $f_v = H$  bei E-Konj.  
 $h_\alpha = v$

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

- Vorzeichen von  $\Delta U < 0, p > 0$  zu haben

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

- Bestimmung der Lagrange-multiplikatoren (physikalischer Inhalt)  
und von Zustandsgleichungen über Gibbsgleichung:

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:

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

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

→ fibsgleichg. legt die Zustandsgleichungen fest und ist damit genauso fundamental wie die Maxwellgleichg. der Elektrodynamik

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

Beweis der fibsgleichung:

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

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

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

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.

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

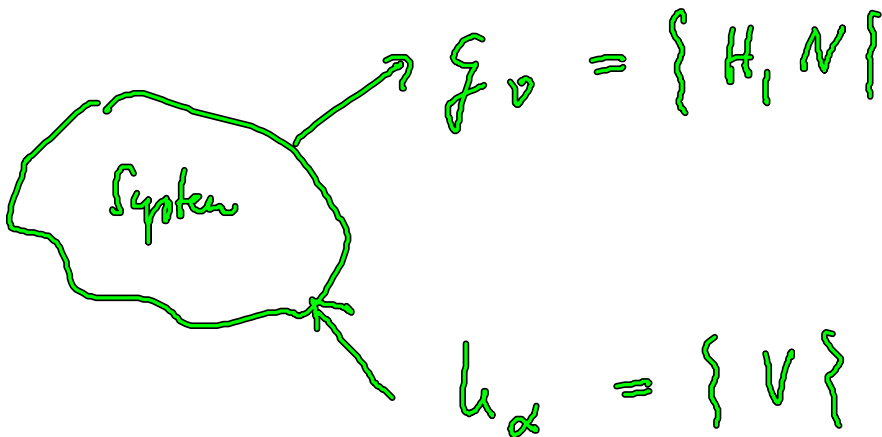
$$k \sum_{\alpha} \operatorname{sp} \left( -\sum \lambda_{\mu} \frac{\partial f_{\mu}}{\partial h_{\alpha}} R \right) dh_{\alpha}$$

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

→ ergibt die Gibbsrelation

## 2.4. Beispiel: großkanonische Ensemble

Illustration anhand von



definiert das großkanonische Ensemble

man kennt durch die Wellenlänge sofort  $R$ ,  $S = S_{gk}$

$$R = \frac{1}{Z} e^{-\sum \lambda_i f_i}$$

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

oftmals  $\lambda_1, \lambda_2$  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 handelt 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 Zustand gleichg. festzulegen

$$S = S(\langle \xi_v \rangle, h_\alpha) \Rightarrow S_{gk} = S_{gk}(\langle H \rangle, \langle N \rangle, V)$$

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

↑  
Formel f. Entropie (am Anfang VL wiederholen)

## 2.4.2. Lagrangeparameter / Zustandsgleichung

Beziehungen der partiellen Ableitungen aus Gibbsgleichg.

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

$$\underbrace{\quad\quad\quad}_{v=1: k\beta = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, \bar{N}} \quad \quad \quad \underbrace{\quad\quad\quad}_{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, \bar{N}} = -k\beta \rho \left( \frac{\partial h}{\partial V} \right)_R}$$

(V, N sind nicht anzuwaschen bei der partiellen Ableitung.) (\partial V \rightarrow 0)

$$\underbrace{\quad\quad\quad}_{v=2: -k\beta\mu = \left( \frac{\partial S}{\partial \bar{N}} \right)_{V, E} \quad \quad \quad k \partial_v h z_{gk} = k\beta p}$$

$\underbrace{\quad\quad\quad}_{p = \frac{1}{\beta} \partial_v h z_{gk}}$



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

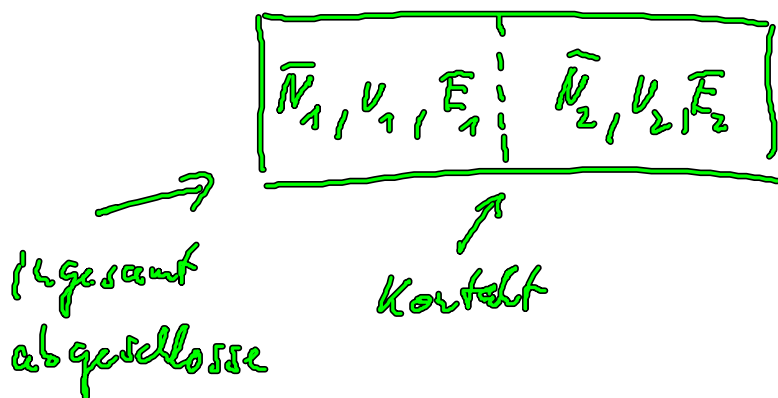
$$T^{-1} = \frac{\partial S}{\partial E},$$

Somit darf man es nicht Temperatur nennen.

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

2 Systeme die in Kontakt über eine Grenzfläche

stehen gleich:



$$E = E_1 + E_2$$

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

$$V = V_1 + V_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

ist zu zeigen

$$S \sim \text{sp}(p \ln p) = \text{sp}(p_1 p_2 \ln(p_1 p_2))$$

Gesamt (1+2)

statistischer Operator faktorisiert f. kleine Grenzfläche

$$= \text{sp}(p_1 p_2 \ln p_1) + \text{sp}(p_1 p_2 \ln p_2)$$

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

$$= \text{sp}_1(p_1 \ln p_1) \underbrace{\text{sp}_2(p_2)}_1 + \text{sp}_2(p_2 \ln p_2) \underbrace{\text{sp}_1(p_1)}_1$$

$$\rightarrow S = S_1 + S_2$$

Klein differentielle Änderungen:

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

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

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

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

Gesamt system  
abgeschlossen

„überschieben auf andere Seite!“

nutze bei  $dS$ :

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

$$dS_1 = -dS_2$$

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

$$-\frac{\partial S_1}{\partial \bar{E}_1} d\bar{E}_1 - \frac{\partial S_2}{\partial \bar{N}_2} d\bar{N}_2 - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 = 0$$

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 Eigenschaft des Systems im Kontakt sind gilt:

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

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial \bar{N}_1} \right)_{E_1, V_1} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial \bar{N}_2} \right)_{E_2, V_2}$$

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E_1, \bar{N}_1} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E_2, \bar{N}_2}$$

Eigenschaft Namengebe:

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

↑  
was bedeutet

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

↑  
was bedeutet

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

inverse Temperatur  $T^{-1}$

chemische Potential / Temperatur

$k\beta$  an Experiment  
verifiziert werden



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

Durch den Temperatur

Durch kann auch gemessen werden

Nullter Hauptsatz d. Thermodynamik

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

bei Kontakt (und engen Werten) sind die Temperaturen zweier Systeme gleich.

analog: chem. Potential, Druck.