D

Thermodynamik und Entropie

Thermodynamics and entropy

23 Thermodynamische Mittelwerte

23.a Verallgemeinerte großkanonische Gesamtheiten

Bisher haben wir mit der kanonischen Gesamtheit gearbeitet, dann aber auch zugelassen, dass die Teilchenzahl nicht festgehalten ist, sondern fluktuieren kann, und sind unter Hinzufügung eines Terms $-\mu\hat{N}$ an den Hamilton-Operator zur großkanonischen Gesamtheit $\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}/Y$ gekommen. Ähnlich kann man auch andere Größen zu H hinzufügen, wie wir es zum Beispiel bei der Einführung des kanonischen Ensembles mit gegebenem Druck statt Volumen taten. Man kommt dann allgemein auf

23 Thermodynamic averages

23.a Generalized grandcanonical ensembles

Until now we have worked with the canonical ensemble, but also allowed that the particle number is not fixed, but is allowed to fluctuate. By adding a term $-\mu\hat{N}$ to the Hamiltonian we obtained the grandcanonical ensemble described by $\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\mu\hat{N})}/Y$. Similarly one may add other quantities to H as we already did by introducing a canonical ensemble with given pressure instead of volume. One obtains generally

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)}/Y \tag{23.1}$$

oder wenn wir das verallgemeinerte Potential K durch

or if we introduce the generalized potential K by

$$\mathrm{e}^{-\beta K} = Y = \mathrm{Sp}\mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)} \tag{23.2}$$

einführen, können wir

then we may write

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i-K)} \tag{23.3}$$

schreiben. Man beachte, dass K eine Funktion von T oder β sowie der f_i ist. Beispiele solcher äußeren Kräfte f_i und der dazu konjugierten Operatoren $\hat{Q}_i$ sind

Note, that K is a function of T or β and of the f_is. Examples of such external forces f_i and their corresponding conjugate operators $\hat{Q}_i$ are

f_i	$\hat{Q}_i$
Äußere Kräfte	Operatoren (konjugierte Größen)
chem. Potential	Teilchenzahl
− Druck	Volumen
Spannungstensor	$V\cdot$ Verzerrungstensor
Geschwindigkeit	Impuls
Frequenz	Drehimpuls
Magnetfeld	magnet. Moment
elektrisches Feld	elektr. Moment

f_i	$\hat{Q}_i$
External forces	operators (conjugate quantities)
chem. potential	particle number
− pressure	volume
stress tensor	$V\cdot$ strain tensor
velocity	momentum
frequency	anguar momentum
magnetic field	magnet. moment
electric field	electr. moment

Durch Ableitung nach f_i erhält man $Q_i = \langle\hat{Q}_i\rangle$ aus K,

Taking the derivative with respect to f_i we obtain $Q_i = \langle\hat{Q}_i\rangle$ from K,

$$\frac{\partial K}{\partial f_i} = -k_{\rm B}T\frac{\partial \ln Y}{\partial f_i} = -k_{\rm B}T\frac{1}{Y}\beta{\rm Sp}(\hat{Q}_i{\rm e}^{-\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)}) = -{\rm Sp}(\hat{Q}_i\rho) = -\langle\hat{Q}_i\rangle = -Q_i. \qquad (23.4)$$

Man kann mittels der zyklischen Invarianz der Spur zeigen, dass dies nicht nur für Operatoren $\hat{Q}_i$ gilt, die mit $H-\sum_i f_i\hat{Q}_i$ vertauschen. Man erhält also generell die Erwartungswerte der Operatoren $\hat{Q}_i$ durch Ableiten aus den Potentialen. Wir betrachten noch, was man für die Ableitung von K nach β erhält,

One can show by means of the cyclic invariance of the trace, that this does not only hold for oerators $\hat{Q}_i$ which commute with $H-\sum_i f_i\hat{Q}_i$. Thus one obtains generally the expectation values of the operators $\hat{Q}_i$ from the derivatives of K. Finally we consider what we obtain from the derivative of K with respect to β,

$$\begin{aligned}\frac{\partial K}{\partial\beta} &= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{\beta}\ln Y\right) = \frac{1}{\beta^2}\ln Y - \frac{1}{\beta Y}\frac{\partial Y}{\partial\beta} \\ &= \frac{1}{\beta^2}{\rm Sp}((\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i)+\ln Y)\rho)\end{aligned} \qquad (23.5)$$

Dieser Ausdruck lässt sich sowohl

This expression may be written

$$\frac{\partial K}{\partial\beta} = \frac{1}{\beta}(E-\sum_i f_iQ_i - K) \qquad (23.6)$$

wie auch

as well as

$$\frac{\partial K}{\partial\beta} = -\frac{1}{\beta^2}\langle\ln\rho\rangle \qquad (23.7)$$

schreiben, da $\ln\rho = -\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i - K)$. Damit folgt

since $\ln\rho = -\beta(H-\sum_i f_i\hat{Q}_i - K)$. Thus we obtain

$${\rm d}K = -\sum_i Q_i{\rm d}f_i + k_{\rm B}\langle\ln\rho\rangle{\rm d}T. \qquad (23.8)$$

23.b Entropie

23.b Entropy

Wir hatten für die kanonische und die verallgemeinerten kanonischen Gesamtheiten gefunden

We have found for the canonical and the generalized canonical ensembles

Gesamtheit Ensemble	Y	K	f	Q	${\rm d}K$
kanonisch canonical	Z	F	−	−	${\rm d}F = -S{\rm d}T$
kanonisch canonical	$\tilde{Z}$	G	$-P$	V	${\rm d}G = -S{\rm d}T + V{\rm d}P$
großkanonisch grandcanonical	Y	J	μ	N	${\rm d}J = -S{\rm d}T - N{\rm d}\mu.$

(23.9)

Es folgt dann aus dem Ergebnis (23.8), dass man für diese Gesamtheiten die Entropie definieren sollte als

From (23.8) it follows that the entropy for these ensembles should be defined as

$$S = -k_\mathrm{B}\langle \ln \rho \rangle. \tag{23.10}$$

Für die mikrokanonische Gesamtheit hatten wir

For the microcanonical ensemble we had

$$\rho_i = \begin{cases} 1/W & E_i \le E, \\ 0 & E_i > E. \end{cases} \tag{23.11}$$

Daraus ergibt sich dann mit der Definition (23.10)

This yields with the definition (23.10)

$$S = -k_\mathrm{B}\sum_i \rho_i \ln \rho_i = k_\mathrm{B} \ln W \tag{23.12}$$

in Übereinstimmung mit der ursprünglichen Definition. Man beachte, dass

in accordance with the original definition. Note, that

$$\lim_{\rho \to 0} \rho \ln \rho = 0. \tag{23.13}$$

Damit können wir den Entropie-Operator

Then we may define the entropy operator

$$\hat{S} = -k_\mathrm{B} \ln \rho \tag{23.14}$$

definieren, der sich für unsere verallgemeinerten kanonischen Gesamtheiten

which reads for our generalized canonical ensembles

$$\hat{S} = \frac{1}{T}(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K) \tag{23.15}$$

ergibt. Damit finden wir

Then we obtain

$$\mathrm{d}K = -S\mathrm{d}T - \sum Q_i \mathrm{d}f_i \tag{23.16}$$

und

and

$$E = K + TS + \sum_i f_i Q_i. \tag{23.17}$$

Für klassische Systeme ist im Logarithmus ρ zu multiplizieren mit $N!h^{3N}$,

For classical systems ρ under the logarithm has to be multiplied by $N!h^{3N}$,

$$S = -k_\mathrm{B}\int \mathrm{d}^{3N}p\,\mathrm{d}^{3N}x\,\rho \ln(N!h^{3N}\rho). \tag{23.18}$$

Zunächst wissen wir, dass im Intervall $\Delta p \Delta x = h$ jeweils nur ein Quantenzustand Platz hat. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser besetzt ist, ergibt sich also aus ρ multipliziert mit dem entsprechenden Phasenraum, das heißt der entsprechenden Potenz von h. Wegen der Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen, tragen aber alle $N!$ Permutationen der Koordinaten (p_i, x_i) zum gleichen Zustand bei. Daher ist der Phasenraum für einen N-Teilchenzustand (gleicher Teilchen) noch mit $N!$ zu multiplizieren.

First we know, that only one quantum state fits into $\Delta p \Delta x = h$. The probability that it is occupied is obtained by multiplying ρ by the corresponding phase space, that is by the appropriate power of h. Since equal particles are indistinguishable all $N!$ permutations of the coordinates (p_i, x_i) contribute to the state. Therefore the phase-space for an N-particle state (of equal particles) has to be multiplied by $N!$.

Man kann einwenden, dass für Bosonen ein und derselbe Zustand mehrfach besetzt werden kann, und dass dann der Faktor $N!$ zu groß gewählt ist. Das ist richtig. Wenn aber die Besetzungswahrscheinlichkeiten bereits so groß sind, dass dies eine Rolle spielt, dann ist die klassische Rechnung schon nicht mehr gültig. Ähnlich ist es mit dem Argument, dass man die Teile des Phasenraums, in der zwei Fermionen praktisch gleiche Kordinaten haben, nicht berücksichtigen darf. Auch hier ist es so: Wenn die Besetzung so groß ist, das dies für das Ergebnis eine Rolle spielt, dann muss man quantenmechanisch rechnen. Die erste Korrektur hierzu haben wir in Abschnitt 17 bestimmt.

One may object, that for bosons one and the same state can be occupied multiply, and that then the factor $N!$ is an overestimate. This is correct. If however, the occupation probability is that large, that this plays a role, then the classical calculation is no longer valid. Similar is the argument, that those regions of the phase-space, in which two fermions have practically the same coordinates should not be taken into account. Here, too, the following applies: If the occupation is so large that this plays a role for the final result, then one has to perform a quantum mechanical calculation. The first quantum correction had been calculated in section 17.

24 Zweite Ableitungen der thermodynamischen Potentiale und Schwankungen

24 Second derivatives of thermodynamic potentials and fluctuations

24.a Die Ableitungen

24.a The Derivatives

Wir betrachten nun die zweiten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach ihren natürlichen Variablen. Die erste Ableitung war

We now consider the second derivatives of the thermodynamic potentials with respect to their natural variables. The first derivative was

$$-\frac{\partial K}{\partial f_i} = Q_i = \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \underbrace{\mathrm{e}^{-\beta(H-\sum_j f_j \hat{Q}_j - K)}}_{\rho}). \tag{24.1}$$

Die zweite ergibt sich zu

The second turns out to be

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_i}{\partial f_j} &= \beta \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \hat{Q}_j \rho) + \beta \underbrace{\frac{\partial K}{\partial f_j}}_{-Q_j} \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \rho) \\ &= \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T}\Big(\langle \hat{Q}_i \hat{Q}_j \rangle - Q_i Q_j\Big) = \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} \langle \Delta\hat{Q}_i \Delta\hat{Q}_j \rangle \end{aligned} \tag{24.2}$$

mit $\Delta\hat{Q}_i = \hat{Q}_i - Q_i$ (Abschnitt 3). Hier setzen wir voraus, dass $\hat{Q}_i$ oder $\hat{Q}_j$ mit $H - \sum_i f_i \hat{Q}_i$ kommutiert.

with $\Delta\hat{Q}_i = \hat{Q}_i - Q_i$ (section 3). Here we assume that $\hat{Q}_i$ or $\hat{Q}_j$ commutes with $H - \sum_i f_i \hat{Q}_i$.

Für das großkanonische Ensemble folgt dann

Then we obtain for the grand-canonical ensemble

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} \langle (\Delta\hat{N})^2 \rangle = \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} (\Delta N)^2 = O(N^1). \tag{24.3}$$

Die Abschätzung $O(N^1)$ ergibt sich daraus, dass wir eine extensive Größe (N) nach einer intensiven ($\mu = O(N^0)$) differenziert haben. Daher ist in der Regel die Teilchenzahlschwankung von der Ordnung $O(N^{1/2})$, für makroskopische Systeme also klein gegen die Teilchenzahl selbst. (In der Regel heißt: Falls $\frac{\partial N}{\partial \mu}$ endlich bleibt.)

The estimate $O(N^1)$ is obtained since we take the derivative of an extensive quantity (N) with respect to an intensive one ($\mu = O(N^0)$). Therefore normally the fluctuation of the particle number is of order $O(N^{1/2})$, thus small against the particle number in macroscopic systems. (Normally means: If $\frac{\partial N}{\partial \mu}$ remains finite.)

Wir betrachten nun weiter

Further we consider

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \beta} = -T \mathrm{Sp}(\hat{Q}_i \hat{S}) + \beta \frac{\partial K}{\partial \beta} Q_i \tag{24.4}$$

und damit

and therefore

$$\frac{\partial Q_i}{\partial T} = -\frac{1}{k_{\mathrm{B}} T^2} \frac{\partial Q_i}{\partial \beta} = \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} \langle \hat{Q}_i \hat{S} \rangle + \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} \underbrace{\frac{\partial K}{\partial T}}_{-S} Q_i = \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T} \langle \Delta\hat{Q}_i \Delta\hat{S} \rangle \tag{24.5}$$

mit

with

$$\hat{S} = \frac{1}{T}\left(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i\right), \quad \Delta\hat{S} = \frac{1}{T}\left(\Delta H - \sum_i f_i \Delta\hat{Q}_i\right). \tag{24.6}$$

Wir beobachten noch

We observe

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{k_\mathrm{B} t}\langle(\Delta\hat{S})^2\rangle. \tag{24.7}$$

Für das kanonische Ensemble folgt

For the canonical ensemble one obtains

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T^3}\langle(\Delta H)^2\rangle = O(N^1). \tag{24.8}$$

Damit sind auch die Energieschwankungen in der Regel von der Ordnung $O(N^{1/2})$ und damit für makroskopische Systeme vernachlässigbar gegen die mittlere Energie.

Thus also the energy fluctuations are normally of order $O(N^{1/2})$ and thus negligible against the average energy for macroscopic systems.

24.b Spezielle zweite Ableitungen

24.b Special second derivatives

Wir betrachten nun die spezifische Wärme. Sie ergibt sich als die Wärme, die man einem System zuführen muss, pro Temperatur-Änderung. Wir haben daher

We consider now the specific heat. It is the amount of heat which has to be fed into the system divided by the change of temperature. Thus we have

$$c = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}. \tag{24.9}$$

Was sich dabei im Einzelnen ergibt, hängt davon ab, wie der Prozess geführt wird. Hält man Volumen und Teilchenzahl fest, so erhält man

What is obtained in detail depends on the way the process is performed. If volume and particle number are kept fixed then one obtains

$$c_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}. \tag{24.10}$$

Die Schreibweise $\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}$ bedeutet, dass wir S nach T bei festem V und N differenzieren. Das ist gleichbedeutend mit der partiellen Ableitung der Funktion $S(T,V,N)$ nach T. Da man in der Thermodynamik oft die Variablen wechselt, wäre es notwendig, verschiedene Funktionen für verschiedene Variable zu unterscheiden. Stattdessen geben wir lieber an, welche Größen festgehalten werden.

The formulation $\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N}$ means that we differentiate S with respect to T at fixed V and N. This is equivalent to the partial derivative of the function $S(T,V,N)$ with respect to T. Since, however, one often changes the variables in thermodynamics, it would be necessary to distinguish different functions for different variables. Instead one prefers to indicate which quantities are kept fixed.

Hält man dagegen Druck und Teilchenzahl fest, so folgt

If, however, pressure and particle number are fixed, then one obtains

$$c_P = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N}. \tag{24.11}$$

Für ein ideales klassisches einatomiges Gas folgt

For an ideal classical monatomic gas one obtains

$$S = k_\mathrm{B} N \ln\left(\frac{V}{N}(k_\mathrm{B}T)^{3/2}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{5/2}\right), \qquad c_V = \frac{3}{2}k_\mathrm{B}N, \tag{24.12}$$

$$S = k_\mathrm{B} N \ln\left(\frac{1}{P}(k_\mathrm{B}T)^{5/2}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{5/2}\right), \qquad c_P = \frac{5}{2}k_\mathrm{B}N. \tag{24.13}$$

Ähnlich unterscheidet man bei der Kompressibilität zwischen adiabatischer und isothermer,

Similarly one distinguishes between adiabatic and isothermal compressibility,

$$\kappa = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}P} \tag{24.14}$$

Ähnlich hängt auch die magnetische Suszeptibilität $\chi = \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H}$ und der Volumenausdehnungs-Koeffizient davon ab, wie die Veränderung des Systems durchgeführt wird,

Similarly the magnetic susceptibility $\chi = \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H}$ and the volume expansion coefficient depend on the way the change of the system is performed

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}. \tag{24.15}$$

25 Thermodynamische Beziehungen

25 Thermodynamic Relations

25.a aus den Potentialen

25.a from the potentials

Eine Anzahl von thermodynamischen Beziehungen erhalten wir aus den Differentialen der Potentiale. So ergeben sich zum Beispiel aus

A number of thermodynamic relations can be obtained by differentiating the potentials. For example one obtains from

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N, \tag{25.1}$$
$$\mathrm{d}I = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}N \tag{25.2}$$

die Beziehungen für die spezifischen Wärmen

relations between the specific heats

$$\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{V,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} = c_V, \tag{25.3}$$
$$\left.\frac{\partial I}{\partial T}\right|_{P,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} = c_P, \tag{25.4}$$
$$\left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{P,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} - P\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N} = c_P - PV\alpha_P. \tag{25.5}$$

25.b aus den Integrabilitätsbedingungen

25.b from the conditions of integrability

Die gemischten zweiten Ableitungen der Potentiale müssen übereinstimmen (Integrabilitäts-Bedingungen). Damit folgt aus

The mixed second derivatives of the potentials have to agree (condition of integrability). Then one obtains from

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \tag{25.6}$$

die Beziehung

the condition

$$-\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N}. \tag{25.7}$$

Ähnlich folgt aus

Similarly

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P + \mu\mathrm{d}N \tag{25.8}$$

die Bedingung

yields

$$-\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \left.\frac{\partial S}{\partial P}\right|_{T,N} = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}. \tag{25.9}$$

Diese Beziehungen werden auch als Maxwell-Beziehungen bezeichnet.

These relations are called Maxwell-relations.

25.c Funktional (Jacobi)-Determinante

25.c Functional (Jacobi-) determinant

Für die Jacobi-Determinante

The Jacobian

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} := \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial g}{\partial x} \tag{25.10}$$

gilt die Kettenregel

obeys the chain-rule

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(u,v)}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}. \tag{25.11}$$

Man beachte, dass

Note that

$$\frac{\partial(f,y)}{\partial(x,y)} = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y \tag{25.12}$$

und

and

$$\partial(f,g) = -\partial(g,f) \tag{25.13}$$

gilt.

holds.

Wir stellen nun einen Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmen und den Kompressibilitäten her. Dazu formen wir um

Now we derive a relation between the specific heats and the compressibilities. We transform

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(P,S,N)}{\partial(V,T,N)} = \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(V,S,N)}\frac{\partial(V,S,N)}{\partial(V,T,N)} &= \frac{\partial(P,S,N)}{\partial(P,T,N)}\frac{\partial(P,T,N)}{\partial(V,T,N)} \\
= \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{S,N}\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} &= \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N}\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N} \\
= -\frac{1}{V\kappa_S}\frac{c_V}{T} &= \frac{c_P}{T}\left(-\frac{1}{V\kappa_T}\right),
\end{aligned} \tag{25.14}$$

woraus

from which we obtain

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{c_P}{c_V} \tag{25.15}$$

folgt.

Wir stellen jetzt noch einen weiteren Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmen her. Ausgehend von $S = S(T, V(T,P,N), N)$ bestimmen wir

We derive another connection between the specific heats

$$c_P = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{P,N} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{V,N} + T\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N}\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}. \tag{25.16}$$

Wir formen weiter um

We convert further

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N} = \frac{\partial(P,V,N)}{\partial(T,V,N)} = \frac{\partial(P,V,N)}{\partial(P,T,N)}\frac{\partial(P,T,N)}{\partial(T,V,N)} = \left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_{P,N}\cdot(-\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_{T,N}) \tag{25.17}$$

und damit

and therefore

$$c_P = c_V + T(V\alpha_P)^2\frac{1}{V\kappa_T} = c_V + TV\frac{\alpha_P^2}{\kappa_T}. \tag{25.18}$$

Aus der Integrabilitätsbedingung (25.7)

The integrability condition (25.7)

$$\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_{V,N} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{T,N} \tag{25.19}$$

folgt

yields

$$\frac{\partial(P,V,N)}{\partial(T,V,N)} = \frac{\partial(T,S,N)}{\partial(T,V,N)} \tag{25.20}$$

und damit

and thus

$$\partial(P,V,N) = \partial(T,S,N) \tag{25.21}$$

und ähnlich

and similarly

$$\partial(P,V,\mu) = \partial(T,S,\mu), \quad \partial(P,V,T) = \partial(\mu,N,T). \tag{25.22}$$

25.d Homogenität

Enthalten Zähler und Nenner der Jacobi-Determinante zwei gleiche intensive Variable (T, P, μ) und eine extensive Variable, so folgt aus der Homogenität, dass die Jacobi-Determinante der Quotient der beiden extensiven Variablen ist,

25.d Homogeneity

If numerator and denominator of a Jacobian contain the same two intensive variables (T, P, μ) and one extensive variable, then from homogeneity it follows, that the Jacobian determinant is the ratio of the two extensive variables,

$$\frac{\partial(V,P,T)}{\partial(N,P,T)} = \left.\frac{\partial V}{\partial N}\right|_{P,T} = \frac{V}{N}. \tag{25.23}$$

Diese Beziehung kann verwendet werden, um die isotherme Kompressibilität aus dem großkanononischen Potential zu bestimmen,

This relation can be used to determine the isothermal compressibility from the grand canonical potential,

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{V}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_{T,N} = -\frac{1}{V}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(P,N,T)} = -\frac{1}{N}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(P,V,T)} = \left(\frac{1}{N}\left.\frac{\partial N}{\partial P}\right|_{T,V}\right) \\ &= -\frac{1}{N}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(\mu,N,T)} = -\frac{V}{N^2}\frac{\partial(V,N,T)}{\partial(\mu,V,T)} = \frac{V}{N^2}\left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{T,V} \end{aligned} \tag{25.24}$$

Unter Berücksichtigung von $N = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$ erhält man die Kompressibilität aus der zweiten Ableitung des großkanonischen Potentials nach μ.

Considering that $N = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$ the compressibility is obtained from the second derivative of the grand canonical potential with respect to μ.

26 Positivität der Entropie: Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

26.a Positivität

Für alle Eigenwerte der Dichtematrix gilt $0 \leq \rho_n \leq 1$ und daher $-\rho_n \ln \rho_n \geq 0$ und damit

$$S = -k_{\mathrm{B}} \sum_n \rho_n \ln \rho_n \geq 0. \tag{26.1}$$

Die Entropie ist nie negativ. Die Entropie kann nur verschwinden, wenn jeder Eigenwert ρ_n gleich 0 oder 1 ist. Da $\sum_n \rho_n = 1$, muss dann ein Eigenwert gleich 1 und die übrigen müssen gleich 0 sein. Die Entropie verschwindet also nur für einen reinen Zustand.

$-\rho \ln \rho$ versus ρ. **Figur fehlt noch**

Die Aussage der Positivität setzt die quantenmechanische Natur des Systems voraus.

Formal kann man in einem klassischen System in einem Teil des Phasenraums auch $\rho > 1/(N!h^{3N})$ haben, was zu einem negativen Beitrag zur Entropie führen würde. Allerdings sind dann die Grundprinzipien der Quantenmechanik verletzt und eine solche Dichte kann keine gute Beschreibung eines physikalischen Systems sein.

26.b Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Wir betrachten ein großes, aber endliches System mit diskreten Energie-Niveaus. Der Grundzustand sei g-fach entartet. Am absoluten Nullpunkt sind nur die Grundzustände besetzt,

$$S(T=0) = k_{\mathrm{B}} \ln g. \tag{26.2}$$

g kann auch makroskopisch sein. Ein isotroper Ferromagnet mit Gesamtspin $\tilde{S} = O(N)$ hat die Entartung $g = 2\tilde{S}+1$, d.h. $S(T=0) = k_{\mathrm{B}} \ln(2\tilde{S}+1) = O(\ln N)$. Wir sehen aber, dass

$$\lim_{N\to\infty} \lim_{T\to 0} \frac{S}{N} = 0. \tag{26.3}$$

26 Positivity of Entropy: Third Law of Thermodynamics

26.a Positivity

For all eigenvalues of the density matrix one has $0 \leq \rho_n \leq 1$ and thus $-\rho_n \ln \rho_n \geq 0$ and therefore (26.1).

The entropy is never negative. It can only vanish, if each eigenvalue ρ_n equals either 0 or 1. Since $\sum_n \rho_n = 1$, then one of the eigenvalues equals one and the other ones vanish. Thus the entropy vanishes only for a pure state.

The statement of the positivity requests the quantum nature of the system.

Formally in a part of the phase-space of a classical system ρ can be larger then $1/(N!h^{3N})$, which yields a negative contribution to the entropy. This, however, would violate fundamental principles of quantum mechanics and such a phase-space density cannot be a good description of a physical system.

26.b Third Law of Thermodynamics

We consider a large but finite system with discrete energy levels. The ground-state be g-fold degenerate. At absolute zero only the ground-states are occupied, (26.2).

g may even be macroscopically. An isotropic ferromagnet with total spin $\tilde{S} = O(N)$ has the degeneracy $g = 2\tilde{S}+1$, that is $S(T=0) = k_{\mathrm{B}} \ln(2\tilde{S}+1) = O(\ln N)$. We see, however, that (26.3).

Dies ist die Aussage des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik. Man kann zwar theoretische Modelle mit $S(T = 0) \propto N$ konstruieren. (Am ehesten ist das noch für Eis-Modelle gegeben. Dies sind Modelle, bei denen die Sauerstoffatome mit Koordinationszahl 4 durch Wasserstoffbrücken verbunden sind, wobei der Wasserstoff jeweils näher oder entfernter zum einen oder anderen Sauerstoff ist. Alle Zustände bei denen jedem Sauerstoff zwei Wasserstoff-Atome nahe sind, gelten als energetisch entartet.) In der Natur scheinen solch hohe Entartungen aber immer aufgehoben zu sein.

This is the statement of the third law of thermodynamics. It is possible to construct theoretical models with $S(T = 0) \propto N$. (This can be done e.g. for ice-models. In these models the oxygen atoms are connected by hydrogen bridges, where the hydrogen is closer or remoter to one or the other oxygen. All states in which two hydrogen atoms are close to each oxygen are considered energetically degenerate.) It seems that in reality such high degeneracies are lifted.

27 Extremaleigenschaften der Entropie

27.a Eine Ungleichung

Es seien ρ und ρ' zwei statistische Operatoren mit Eigenzuständen

$$\rho|n\rangle = \rho_n|n\rangle, \quad \rho'|\nu\rangle = \rho'_\nu|\nu\rangle. \tag{27.1}$$

Dann ist

$$\begin{aligned} \mathrm{Sp}(\rho'(\ln\rho - \ln\rho')) &= \sum_{n,\nu}\langle\nu|\rho'|n\rangle\langle n|\ln\rho - \ln\rho'|\nu\rangle \\ &= \sum_{n,\nu}\rho'_\nu\langle\nu|n\rangle\langle n|\nu\rangle(\ln\rho_n - \ln\rho'_\nu). \end{aligned} \tag{27.2}$$

Nun ist $\ln x \le x-1$, was aus $\ln x = \int_1^x \frac{\mathrm{d}x'}{x'}$ und $\frac{1}{x'} < 1$ für $x' > 1$ und $\frac{1}{x'} > 1$ für $x' < 1$ folgt. Damit folgt

$$\ln\rho_n - \ln\rho'_\nu = \ln\frac{\rho_n}{\rho'_\nu} \le \frac{\rho_n}{\rho'_\nu} - 1 \tag{27.3}$$

und

$$\mathrm{Sp}(\rho'(\ln\rho - \ln\rho')) \le \sum_{n,\nu}|\langle\nu|n\rangle|^2(\rho_n - \rho'_\nu) = \sum_n \rho_n - \sum_\nu \rho'_\nu = 1 - 1 = 0, \tag{27.4}$$

d.h.

$$S' = -k_\mathrm{B}\sum_\nu \rho'_\nu \ln\rho'_\nu \le -k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho'\ln\rho). \tag{27.5}$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur, wenn für jeden Summanden in (27.4) entweder $\langle\nu|n\rangle = 0$ oder $\rho_n = \rho'_\nu$, woraus $\rho = \rho'$ folgt.

27.b Mikrokanonische Gesamtheit

Der statistische Operator ρ' sei nur durch Zustände $|\nu\rangle$ aus dem Hilbert-Raum der Energie-Eigenzustände $|n\rangle$ im Energie-Intervall $E - \Delta < E_n \le E$ aufgespannt. ρ beschreibe die mikrokanonische Gesamtheit

$$\rho = \frac{1}{W(E) - W(E-\Delta)}\sum_{n, E-\Delta<E_n\le E}|n\rangle\langle n|. \tag{27.6}$$

Dann folgt

$$S' \le -k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho'\ln\rho) = k_\mathrm{B}\mathrm{Sp}(\rho'\ln(W(E) - W(E-\Delta)) = S. \tag{27.7}$$

27 Extremal Properties of the Entropy

27.a An Inequality

ρ and ρ' be two statistical operators with eigenstates

Then one has

Now one has $\ln x \le x-1$, which follows from $\ln x = \int_1^x \frac{\mathrm{d}x'}{x'}$ and $\frac{1}{x'} < 1$ for $x' > 1$ and $\frac{1}{x'} > 1$ for $x' < 1$

and

that is

The equal-sign holds only, if for each term in (27.4) either $\langle\nu|n\rangle = 0$ or $\rho_n = \rho'_\nu$, from which $\rho = \rho'$ follows.

27.b Microcanonical Ensemble

The statistical operator ρ' be composed from the states $|\nu\rangle$ of the Hilbert-space spanned by the eigen-states $|n\rangle$ of the Hamiltonian in the energy-interval $E - \Delta < E_n \le E$. ρ describes the micro-canonical ensemble

Then one obtains

Von allen Gesamtheiten, die nur Zustände im Energie-Intervall $E - \Delta ... E$ haben, hat die mikrokanonische die größte Entropie. Ähnliches gilt, falls man die Energie durch die Enthalpie ersetzt.

The microcanonical ensemble has the largest entropy of all ensembles which are composed from states in the energy-interval $E - \Delta ... E$. A similar statement holds, if energy is replaced by enthalphy.

27.c Verallgemeinerte (groß)kanonische Gesamtheit

27.c Generalized (grand)canonical Ensemble

Es sei nun die ρ der Dichte-Operator der verallgemeinerten kanonischen Gesamtheit

ρ be the statistical operator of the generalized canonical ensemble

$$\rho = \mathrm{e}^{-\beta(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K)} \tag{27.8}$$

und ρ' ein beliebiger statistischer Operator. Dann folgt

and ρ' be an arbitrary statistical operator. Then one obtains

$$S' \le k_{\mathrm{B}} \beta \mathrm{Sp}(\rho'(H - \sum_i f_i \hat{Q}_i - K)) = \frac{1}{T}(E' - \sum_i f_i Q'_i - K). \tag{27.9}$$

Mit $K = E - \sum_i f_i Q_i - TS$ folgt

With $K = E - \sum_i f_i Q_i - TS$ one obtains

$$S' \le S + \frac{1}{T}(E' - E + \sum_i f_i (Q_i - Q'_i)). \tag{27.10}$$

α) Sei ρ' eine Gesamtheit mit gegebenen Erwartungswerten $E' = E$, $Q'_i = Q_i$. Dann folgt: Für alle Gesamtheiten mit vorgegebenem Erwartungswert der Energie und der Operatoren $\hat{Q}_i$ hat die verallgemeinerte kanonische Gesamtheit die größte Entropie.

α) Be ρ' an ensemble with given expectation values $E' = E$, $Q'_i = Q_i$. Then one finds: The generalized canonical ensemble has the largest entropy of all ensembles with given expectation value of the energy and of the operators $\hat{Q}_i$.

β) Aus Ungleichung (27.10) folgt

β) From the inequality (27.10) one obtains

$$K \le E' - TS' - \sum f_i Q'_i. \tag{27.11}$$

Dies erlaubt ein Variationsprinzip zur Bestimmung einer oberen Schranke von K bei gegebenem T und f_is: Man variiert ρ' und sucht das mit kleinstem $E' - TS' - \sum f_i Q'_i$ als Näherungslösung aus. Es handelt sich dabei um eine Verallgemeinerung des Variationsverfahrens zur Bestimmung des Grundzustands ($T = 0$), $E \le E'$.

This allows for a variational principle in order to determine an upper bound for K for given T and f_is: One varies ρ' and looks for that with the lowest $E' - TS' - \sum f_i Q'_i$ as an approximation. This is a generalization of the variational principle to determine the groundstate ($T = 0$), $E \le E'$.

27.d Informationsentropie

27.d Information entropy

Der Ausdruck

The expression

$$S = -k_{\mathrm{B}} \sum_n \rho_n \ln \rho_n \tag{27.12}$$

ist eng mit dem Maß für die Information verknüpft. Es seien Ereignisse n mit a-priori Wahrscheinlichkeiten ρ_n gegeben, $\sum_n \rho_n = 1$. Als Maß für den Informationsgehalt der Information "das Ereignis n tritt ein" definiert man $-\text{ld}\rho_n$. Dabei ist ld der Logarithmus zur Basis 2, $\text{ld}\rho =^2 \log\rho = \ln\rho/\ln 2$. Ein seltenes Ereignis hat einen großen Informationsgehalt, ein häufiges geringen. Vergleiche den Informationsgehalt der beiden Aussagen: "Ich habe das große Los gezogen" und "Ich habe eine Niete gezogen". Als mittlere Information hat man dann

is closely related with the measure for information. For events n with a-priori probabilities ρ_n, $\sum_n \rho_n = 1$ one defines the information, that the event n occurs as $-\text{ld}\rho_n$. Here ld is the logarithm to basis 2, $\text{ld}\rho =^2 \log\rho = \ln\rho/\ln 2$. A rare event carries a larger amount of information, a frequent one only a small amount. Compare the amount of information of the two statements: "I hit the jackpot" and "I have drawn a blank". The averaged information is

$$I = -\sum_n \rho_n \text{ld}\rho_n. \tag{27.13}$$

Offensichtlich ist $S = k_\text{B} I/\ln 2$. Die Bedeutung von I ist die folgende:
α) Man benötigt bei optimaler Fragestrategie *im Mittel* mindestens I Fragen mit ja-nein-Antworten (bits), um zu erfahren, welches Ereignis eingetreten ist.
β) Es gibt stets eine Strategie, so dass man *im Mittel* mit weniger als $I+1$ derartigen Fragen erfährt, welches Ereignis eingetreten ist.
Beispiel 1: Drei Ereignisse treten mit den Wahrscheinlichkeiten $p_1 = 1/2$, $p_2 = 1/4$, $p_3 = 1/4$ auf.
Strategie **Figur fehlt noch**

Obviously the relation is $S = k_\text{B} I/\ln 2$. The meaning of I is the following:
α) If one follows an optimal strategy of questions, then one needs *in the average* at least I questions with answers yes or no (bits), in order to find out which event did occur.
β) There is always a strategy, so that *in the average* less than $I+1$ such questions are necessary to find out which event occured.
Example 1: Three events happen with probabilities $p_1 = 1/2$, $p_2 = 1/4$, $p_3 = 1/4$.

Man hat $I = 3/2$, die mittlere Anzahl der Fragen beträgt auch $3/2$.
Beispiel 2: Man würfelt. Sechs Ereignisse mit Wahrscheinlichkeit $p_i = 1/6$.
Strategie **Figur fehlt noch**

One obtains $I = 3/2$, the average number of questions is $3/2$.
Example 2: One throws dices. Six possible events with probability $p_i = 1/6$.

Man findet $I = \text{ld}6 = 2.584$. Hier beträgt die mittlere Anzahl der Fragen $8/3 = 2.667$.

One finds $I = \text{ld}6 = 2.584$. The average number of questions is $8/3 = 2.667$.

Abgesehen von den Vorfaktoren ist die Entropie S daher eine Informationsentropie. Die mikrokanonischen und die kanonische Gesamtheit sind dadurch charakterisiert, dass unter gegebenen Nebenbedingungen (Energieschranken oder Energie-Erwartungswerte, etc.) die fehlende Information (über den tatsächlichen Zustand des Systems) maximal ist. Das heißt außer den Nebenbedingungen ist *nichts* über den Zustand des Systems bekannt.

Apart from the factor in front the entropy S is an information entropy. It is characteristic for the microcanonical and the canonical ensembles that the missing information (on the state of the system) is maximal under the conditions given (energy boundaries or energy-expectation value). That is besides these conditions *nothing* is known on the state of the system.

Literatur/literature: Ash, Information Theory (Bibl. Ang. Math.), L. Brillouin, Science and Information Theory.