

Betrachte nun zwei Ereignismengen X', X'' mit N', N'' Ereignissen, mit kombinierter Ereignisse (α, β) mit Wahrsch. $p_{\alpha\beta}$. Statistische Unabhängigkeit

$$\Rightarrow p_{\alpha\beta} = p_{\alpha} p_{\beta}$$

Wir fordern, dass das Informationsdefizit bei unabhängigen Ereignissen additiv sein soll:

$$I_{\alpha\beta} = I_{\alpha} + I_{\beta}$$

$$\rightarrow I_{\alpha} = k \log U_{\alpha} = -k \log p_{\alpha}$$

Wir definieren nun das mittlere Informationsdefizit (Shannonsche Informationsentropie):

$$S(X) = \bar{I} = \sum_{\alpha=1}^N p_{\alpha} I_{\alpha} = -k \sum_{\alpha=1}^N p_{\alpha} \log p_{\alpha}$$

Tritt ein Ereignis mit absoluter Sicherheit auf, so $S(X) = 0$ (Bem: $\lim_{x \rightarrow 0} x \log x = 0$).

$$\text{Additivität: } S(X) = -k \sum_{(\alpha, \beta)}^{(N', N'')} p_{\alpha\beta} \log p_{\alpha\beta} = -k \sum p_{\alpha} p_{\beta} \log(p_{\alpha} p_{\beta})$$

$$= -k \left(\sum p_{\alpha} p_{\beta} \log p_{\alpha} + \sum p_{\alpha} p_{\beta} \log p_{\beta} \right)$$

$$= -k \sum_{\alpha} p_{\alpha} \log p_{\alpha} - k \sum_{\beta} p_{\beta} \log p_{\beta} = S(X') + S(X'') \quad \square$$

Sind die Ereignisse nicht unabhängig, arbeiten wir mit bedingten Wahrscheinlichkeiten:

$$p_{\alpha\beta} = p_{\alpha|\beta} p_{\beta} = p_{\beta|\alpha} p_{\alpha} \quad (\alpha, \beta \text{ sind eingetreten!})$$

$$\text{Da } \sum_{\alpha=1}^{N'} p_{\alpha|\beta} = 1 \quad \forall \beta = 1, 2, \dots, N''$$

$$\Rightarrow S(X) = -k \sum_{(\alpha, \beta)}^{(N', N'')} p_{\alpha\beta} \log p_{\alpha\beta} = -k \sum_{(\alpha, \beta)}^{(N', N'')} p_{\alpha|\beta} p_{\beta} \log(p_{\alpha|\beta} p_{\beta})$$

$$= -k \sum_{\beta} p_{\beta} \sum_{\alpha} p_{\alpha|\beta} \log p_{\alpha|\beta} + \underbrace{\sum_{\beta} p_{\beta} \log p_{\beta}}_{S(X'')} \underbrace{\sum_{\alpha} p_{\alpha|\beta}}_{=1}$$

$$= -k \sum_{\beta} p_{\beta} S(X'_{\beta}) + S(X'') \quad \text{mit } S(X'_{\beta}) = -k \sum_{\alpha} p_{\alpha|\beta} \log p_{\alpha|\beta}$$

Mittelwert der Realisierungen der Ereignisse β des Satzes X'

Maximale Informationseutropie.

Wann ist IE maximal, d.h. Informationsgehalt minimal? Betrachte N Ereignisse α mit p_α .

$$\Rightarrow S = -k \sum_{\alpha=1}^N p_\alpha \log p_\alpha \rightarrow \max! \quad \text{mit Nebenbed. } \sum p_\alpha = 1.$$

$$\Rightarrow \text{mit Lagrange-Multiplikator } \lambda: \text{Ersatzfunktion } S' = -k \sum_{\alpha} p_\alpha \log p_\alpha + \lambda \left(\sum_{\alpha} p_\alpha - 1 \right)$$

$$\text{maximiere } S': \frac{\partial S'}{\partial p_\alpha} = -k \log p_\alpha - k + \lambda = 0 \Rightarrow \log p_\alpha = \frac{\lambda}{k} - 1$$

$$\Rightarrow p_\alpha = \exp\left(\frac{\lambda}{k} - 1\right)$$

$$\text{Nebenbed.: } \sum_{\alpha} p_\alpha = N \exp\left(\frac{\lambda}{k} - 1\right) \stackrel{!}{=} 1 \Rightarrow \lambda = k \left(1 + \log \frac{1}{N}\right)$$

$$\Rightarrow p_\alpha = \exp(-\log N) = \frac{1}{N}$$

$$\text{max. Entropie wenn alle Ereignisse gleichwahrscheinlich: } \underline{\underline{S = -k \sum_{\alpha} \frac{1}{N} \log \frac{1}{N} = k \log N.}}$$

$$\text{Maximum, denn: } \left. \frac{\partial^2 S'}{\partial p_\alpha \partial p_\beta} \right|_{p_1=\frac{1}{N}, \dots, p_N=\frac{1}{N}} = -k \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{p_\alpha} \Big|_{p_1=\frac{1}{N}, \dots, p_N=\frac{1}{N}} = -k N \delta_{\alpha\beta}$$

Entropie des klassischen Ensembles.

Betrachte Ensemble mit Wahrscheinlichkeitsdichte $g(\vec{\Gamma}, t)$. Sei ein Mikrozustand im Volumenelement $\Delta\Gamma$ um Punkt $\vec{\Gamma}$, dann ist die entsprechende Wahrscheinlichkeit

$$p(\vec{\Gamma}, t) = g(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \quad \therefore \mathcal{N} = h^{3N} N!$$

$$\Rightarrow S = -k \sum_{\vec{\Gamma}} g(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \log \left(g(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \right)$$

$$= -k \sum_{\vec{\Gamma}} g(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \log g(\vec{\Gamma}, t) - k \sum_{\vec{\Gamma}} g(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \log \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}}$$

$$\text{Normierung: } \sum_{\vec{\Gamma}} g(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \stackrel{!}{=} 1$$

$$\Rightarrow S = -k \sum_{\vec{\Gamma}} g(\vec{\Gamma}, t) \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}} \log g(\vec{\Gamma}, t) - k \log \frac{\Delta\Gamma}{\mathcal{N}}.$$

Sind alle Systeme des Ensembles im Grundzustand $\vec{\Gamma}_0$ (Mikrozustand des mechanischen Gleichgewichts):

$$\lim_{\Delta\Gamma \rightarrow 0} g(\vec{\Gamma}, x) \Delta\Gamma = \begin{cases} 1, & \vec{\Gamma} = \vec{\Gamma}_0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$\Rightarrow p(\vec{\Gamma}_0, x) = 1 \Rightarrow S = 0$. Da i. allg. aber nur Ableitungen von S in physikalischen Relationen auftreten, lassen wir den Term $k \ln \log(\Delta\Gamma/N)$ weg.

Kontinuum: $\Delta\Gamma \rightarrow 0 \leadsto$ $S = -k \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} g(\vec{\Gamma}, x) \log g(\vec{\Gamma}, x) = -k \langle \log g \rangle$.

k entspricht der Boltzmannkonstante k_B , wie wir später sehen werden.

Entropie der klassischen mikrokanonischen Ensembles.

$$S = -k \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} Z_{\text{mikro}}^{-1} \delta(H(\vec{\Gamma}) - E) \log [Z_{\text{mikro}}^{-1} \delta(H(\vec{\Gamma}) - E)]$$

Da $f(x) \delta(x) = f(0) \delta(x)$, ergibt sich folgend:

$$S = -k \int \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} Z_{\text{mikro}}^{-1} \delta(H(\vec{\Gamma}) - E) \log [Z_{\text{mikro}}^{-1} \delta(0)].$$

$$= -k \log (Z_{\text{mikro}}^{-1} \delta(0))$$

Grenzdarstellung für δ -Funktion: $\delta(H-E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \begin{cases} \frac{1}{\Delta E}, & |H-E| \leq \Delta E/2 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$

$$\Rightarrow S = k \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \log (Z_{\text{mikro}} \Delta E) = k \log Z_{\text{mikro}} + k \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \log (\Delta E) = \text{const}$$

$\Rightarrow S = k \log Z_{\text{mikro}}$

Da $[Z_{\text{mikro}}] = \text{Energie}^{-1}$ deutet man sich die entsprechende Einheit durch einen konstanten Summanden kompensiert.

Alternative Darstellung (weniger üblich) geht aus von $S = k \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \log (Z_{\text{mikro}} \Delta E)$

$$\text{wird wegen } Z_{\text{mikro}} \Delta E = \int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} Z_{\text{mikro}} dE = \iint_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} \delta(H-E) \frac{d\Gamma}{h^{3N} N!} dE = \frac{\Delta V_{\Gamma}(\Delta E, E)}{h^{3N} N!}$$

Zu den ΔE entspricht also den Phasenraumvolumen zw. den Hyperflächen $H = E \pm \Delta E/2$ 41

$$\leadsto S = k \log(Z_{\text{micro}} \Delta E) = k \log \left(\frac{\Delta V_{\Gamma}(E, \Delta E)}{h^{3N} N!} \right) \quad (\text{alternativ})$$

ΔE muss hierbei endlich, aber hinreichend klein sein. Beide Formulierungen unterscheiden sich nur um eine Konstante. Die Entropie als Zustandsgrösse (Kennzeichnung eines Makrozustands $M = (E, \vec{x})$) hängt nur von wenigen thermodynamischen Zustandsvariablen ab, i.d.R.

$$S = S(E, V, N).$$

Entropie des klassischen 2-Zustandssystems.

Betrachte N Atome (Feldstellen) in einer festen Matrix. Jedes Atom hat zwei Zustände mit Energie 0, ϵ . System charakterisiert durch Besetzungszahlen $\{n_i\}$, mit $n_i = 0, 1$ für Grund- & angeregter Zustand.

Gesamtenergie $\mathcal{H}(\{n_i\}) = \epsilon \sum_{i=1}^N n_i \equiv \epsilon N_1, \therefore N_1 = \{ \# \text{ angeregter Atome} \}$

Makrozustand hat Energie $E \Rightarrow$ mikrokan. Wahrsch. ist $p(\{n_i\}) = \frac{1}{\Omega(E, N)} \delta_{H, E}$ $\swarrow$ Kronecker

$$\Omega = \left\{ \begin{array}{l} \# \text{ Möglichkeiten} \\ N_1 \text{ angeregte Zustände} \\ \text{unter } N \text{ Atomen zu verteilen} \end{array} \right\} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \quad \text{Binomialkoeffizient}$$

$$\Rightarrow S(E, N) = k \log \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \stackrel{\text{Stirling}}{\approx}_{N_1, N \gg 1} -N k \left(\frac{N_1}{N} \log \frac{N_1}{N} + \frac{N - N_1}{N} \log \frac{N - N_1}{N} \right) \\ = -N k \left(\frac{E}{N\epsilon} \log \frac{E}{N\epsilon} + \left(1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) \log \left(1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) \right)$$

Wir können aus dem Stat. Mech.-Formalismus auch Information über eines Atom erhalten, z.Bsp. die unbedingte Wahrsch., Atom 1 im angeregten Zustand zu finden:

mit $p(n_1) = \sum_{n_2, \dots, n_N} p(\{n_i\}) \stackrel{\substack{\text{restl. } E \\ \text{unter } N-1 \\ \text{Zust. verteilt}}}{=} \frac{\Omega(E - n_1 \epsilon, N - 1)}{\Omega(E, N)}$

$$\Rightarrow p(n_1 = 0) = \frac{\Omega(E, N - 1)}{\Omega(E, N)} = \frac{(N - 1)!}{N_1! (N - N_1 - 1)!} \cdot \frac{N_1! (N - N_1)!}{N!} = \frac{N - N_1}{N} = 1 - \frac{N_1}{N}$$

$$\Rightarrow p(n_1 = 1) = 1 - p(n_1 = 0) = \frac{N_1}{N} = \frac{E/\epsilon}{N}.$$

Entropie des quantenmechanischen Ensembles.

$$S = -k_B \langle \log \hat{\rho} \rangle = -k_B \text{tr} \hat{\rho} \log \hat{\rho}$$

Ist $W_n = \langle n | \hat{\rho} | n \rangle$ die Wahrsch., in einem System des Ensembles der Zustand $|n\rangle$ der Basis $\{|n\rangle\}$ zu messen, dann ist

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_n \langle n | \hat{\rho} \log \hat{\rho} | n \rangle = -k_B \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle \langle n | \log \hat{\rho} | n \rangle \\ &= -k_B \sum_n \langle n | \hat{\rho} | n \rangle \log \langle n | \hat{\rho} | n \rangle = -k_B \sum_n W_n \log W_n \end{aligned}$$

in direkter Bezug zur Shannon-Informationsentropie.

Entropie des QM mikrokanonischen Ensembles.

$$S = -k_B \text{tr} \hat{\rho}_{\text{mikro}}^{-1} \delta(\hat{H} - E) \log \left[\hat{\rho}_{\text{mikro}}^{-1} \delta(\hat{H} - E) \right]$$

Sind $|n\rangle$ Eigenfunktionen von $\hat{H}$:

$$S = -k_B \sum_n \hat{\rho}_{\text{mikro}}^{-1} \delta(E_n - E) \log \hat{\rho}_{\text{mikro}}^{-1} \delta(E_n - E) \stackrel{\text{s.o.}}{=} -k_B \log \hat{\rho}_{\text{mikro}}^{-1} \delta(0)$$

$$\Rightarrow \underline{S = k_B \log \hat{\rho}_{\text{mikro}}^{-1}}$$

Alternativ wieder $\delta(0)$ durch $1/\Delta E$ ersetzen $\Rightarrow$

$$\hat{\rho}_{\text{mikro}} \Delta E = \int_{E-\Delta E/2}^{E+\Delta E/2} \hat{\rho}_{\text{mikro}} dE = \Delta N_{\text{Zustände}}(E, \Delta E)$$

$$\Rightarrow S = -k_B \log \left(\hat{\rho}_{\text{mikro}}^{-1} (\Delta E)^{-1} \right) = k_B \log \Delta N_{\text{Zustände}}(E, \Delta E).$$

2.2. Makrozustände und Thermodynamik.

Es geht um die makroskopischen Eigenschaften von Vielteilcheneigenschaften.

Makrozustand und Zustandsvariablen.

Makroskop. System = thermodynamisches Limit: Freiheitsgrade f (Teilchenzahl N) $\rightarrow \infty$
 $V \rightarrow$ divergiert so, dass Dichte $\rho = N/V$ konstant bleibt.

Makrozustand M bezeichnet durch Zustandsgrößen (Energie, Teilchenzahl, Volume ...).