

gestern: Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

nach Clausius:

Es gibt keinen Prozess, dessen einziger Effekt die Wärmeübertragung von einem kühleren zu einem wärmeren Reservoir ist.

nach Kelvin - Planck:

Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Art

Stat. Phys.:

Die Entropie S eines abgeschlossenen Systems nimmt niemals ab: $\Delta S \geq 0$.

Im Gleichgewicht ist sie maximal.

(*) verallgemeinerte Entropie, insbesondere auch für Nicht-Gleichgewichtszustände: z.B. Boltzmann-Entropie

Makrozustand, Boltzmann-Entropie, Begründung des

2. H.S. mittels Stat. Physik

System mit Phasenraum Γ :

- Mikrozustand x = Element $x \in \Gamma$

- Makrozustand A = Teilmenge $A \subset \Gamma$

z.B. $A(m_1, m_2, \dots, m_k)$ Makrozustand

beschrieben durch Werte $m_1, m_2, \dots, m_k$

makroskopischen Größen $G_1, G_2, \dots, G_k$:

(z.B. $G_1 = \text{Energie}$, $G_2 = \text{Druck}$, $G_3 = \text{Magnetisierung} \dots$)

$$\rightarrow A(m_1, m_2, \dots) = \{ x \in \Gamma \mid G_1(x) = m_1, G_2(x) = m_2, \dots, G_k(x) = m_k \} \subset \underline{\underline{\Gamma}}$$

Beispiele:



1) Paramagnet: $|S\rangle = |s_1, \dots, s_N\rangle$, $s_i = \pm 1$

$$\rightarrow \mathcal{T} = \left\{ S = (s_1, \dots, s_N) \mid s_i = \pm 1 \right\}$$

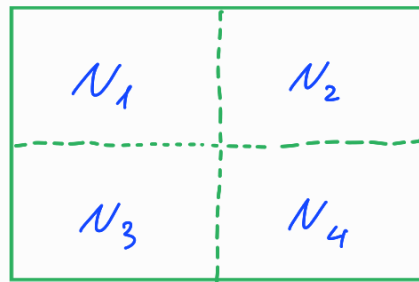
$\uparrow$
Mikrozustand

$A(m)$ sei Makrozustand beschrieben

durch Magnetisierung $m(S) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i = m$

$$\rightarrow A(m) = \left\{ S \in \mathcal{T} \mid \sum_{i=1}^N s_i = m \right\} \subset \mathcal{T}$$

2) Gas:



$$\sum_{i=1}^4 N_i = N$$

Makrozustände

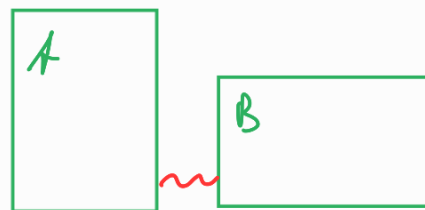
$$a) \quad A(E) = \left\{ x \in \mathcal{T}_N \mid H(x) = E \right\} \stackrel{!}{=} \Omega(E)$$

(Gleichgewichtszustand!)

$$b) \quad A(E, N_1, N_2, N_3) = \left\{ x \in \mathcal{T}_N \mid H(x) = E, N_1(x) = N_1, \right. \\ \left. N_2(x) = N_2, N_3(x) = N_3 \right\}$$

(i.d. Nicht-Gleichgewichtszustand)

3) gekoppelte Wärmereervoirs:



$$\mathcal{A}(E_A, E_B) = \left\{ (x_A, x_B) \in \Gamma_{AB} \mid \begin{array}{l} H_A(x_A) = E_A, \\ H_B(x_B) = E_B \end{array} \right\}$$

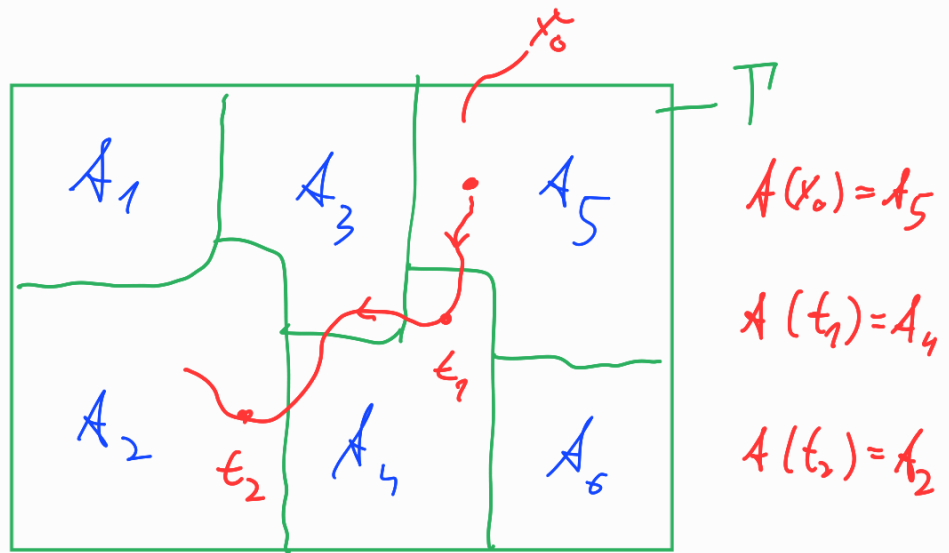
allg. Definitionen:

- Mikrozustand $\hat{=}$ Element $x \in \Gamma$
 - Macrozustand $\hat{=}$ Teilmenge $A \subset \Gamma$
- Macrozustände $\{A_1, A_2, \dots, A_K\} =: \mathcal{M}$
bilden makroskopischen Zustandsraum

g.d.w.:

$$A_i \cap A_j \neq \emptyset \quad ; \quad \bigcup_i A_i = \Gamma$$

Schematisch:



offenbar: Mikrozustand $\rightarrow$ Macrozustand

$$x \in T \mapsto A(x) = (A_i \mid x \in A_i)$$

Dynamik: "mikroskopisch" $\rightarrow$ "makroskopisch"

$$t \mapsto x(t)$$

$$t \mapsto A(x(t))$$

- $\uparrow$
 - Hamilt. Dyn.
 - Schrödingergl.

Thermodynamische Gewicht eines Macrozust. $A \subset T$

$$W(A) := \text{Anzahl Mikrozustände in } A$$

$$= \begin{cases} \sum_{x \in A} 1 & : T \text{ diskret (QMS)} \\ \int_A dP & : T \text{ kontinuierlich (klass. Mech.)} \end{cases}$$

Boltzmann-Entropie eines Mikrozustands A :

$$S_B(A) := k \ln W(A)$$

- Übereinstimmung mit mikrokkanonischer Entropie $S(E)$, falls

$$A(E) = \Omega(E)$$



$$W(A(E)) = Z(E)$$



$$S_B(A(E)) = k \ln W(A(E)) = k \ln Z(E) = S(E)!$$

d.h. Boltzmann-Entropie S_B verallgemeinert
mikrok. Entropie für Nicht-Gleichgewicht-
zustände! $S_B \equiv S$

→ "Entropie eines Mikrozustands" bzgl.

makroskop. Zustandsraum M :

$$T \ni x \rightarrow A(x) \rightarrow S(x) := S(A(x))$$

→ zeitabhängige Entropie (bzgl. mech. Zust. $\mathcal{M}$)

$$t \mapsto x(t) \longrightarrow A(x(t)) \longrightarrow$$

$$\rightarrow S(t) := S(A(x(t))) = k \ln W(A(x(t)))$$

Beispiel:

Paramagnet mit N Spins $s_i = \pm 1$,

$$\rightarrow \Gamma = \{ s = (s_1, \dots, s_N) \mid s_i = \pm 1 \} = \{ +1, -1 \}^N$$

$$(B=0)$$

makrosk. Größe: Magnetisierung $m(s) = \sum_{i=1}^N s_i$

$$m \in \{-N, -N+2, \dots, N-2, N\} =: \mathcal{M}$$

$$\hookrightarrow \text{Makrozustand} \quad A(m) = \{ s \in \Gamma \mid m(s) = m \}$$

$$\hookrightarrow \{ A(m) \}_{m \in \mathcal{M}} = \text{makr. Zustandsraum}$$

→ th.-dyn. Gewicht:

$$W(A(m)) = \binom{N}{N_+(m)} \quad \rightarrow$$

$$N_+ \rightarrow \underline{m} = N_+ - N_- = 2N_+ - N$$

$$(N_- = N - N_+)$$

$$\rightarrow N_+(m) = \frac{m+N}{2}$$

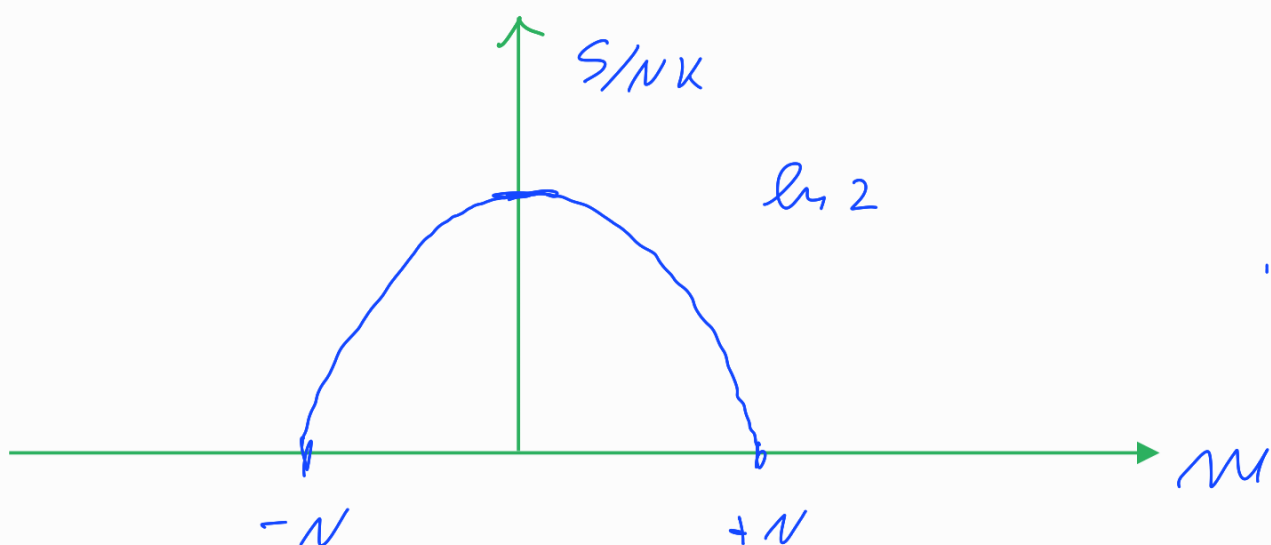
$$\rightarrow W(A(m)) = \binom{N}{\frac{m+N}{2}} = \binom{N}{(\underbrace{\frac{m}{2N} + \frac{1}{2}}_2)N}$$

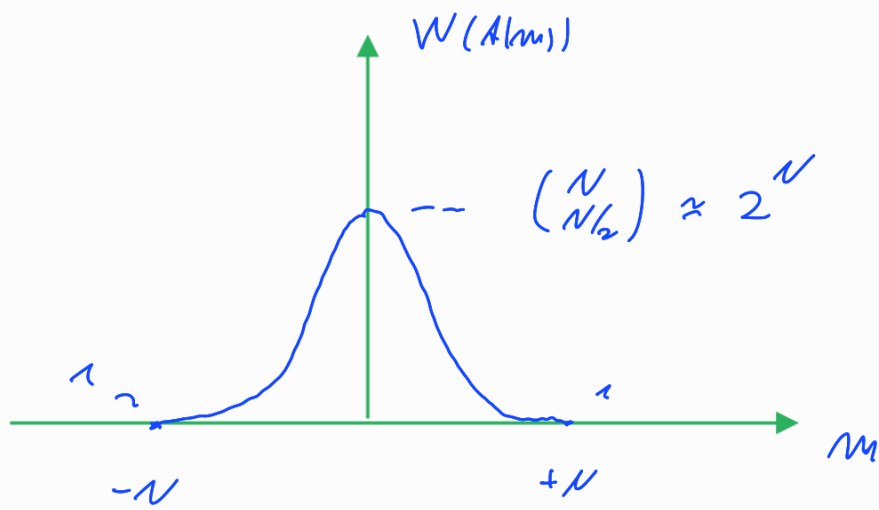
$$\stackrel{\substack{\uparrow \\ N \gg 1}}{=} \exp\left(N \underset{\uparrow}{h}\left(\frac{m}{2N} + \frac{1}{2}\right)\right)$$

$$h(x) = -x \ln x - (1-x) \ln(1-x)$$

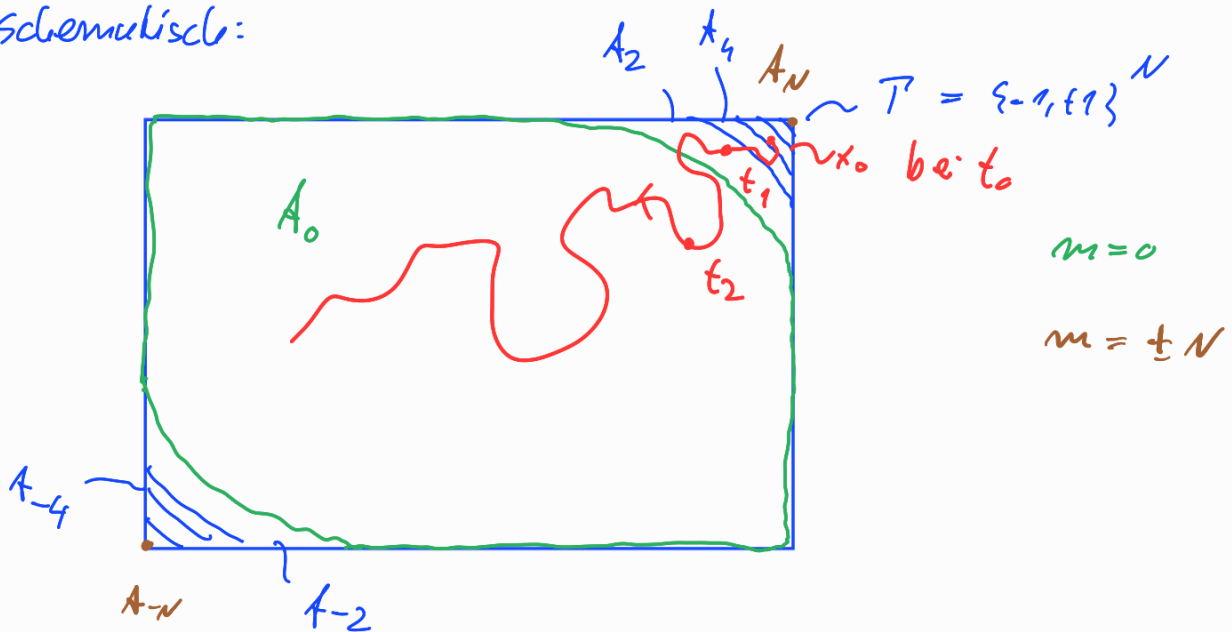
$$\rightarrow S(A(m)) = K \ln W(A(m))$$

$$= KN \ln\left(\frac{m}{2N} + \frac{1}{2}\right)$$





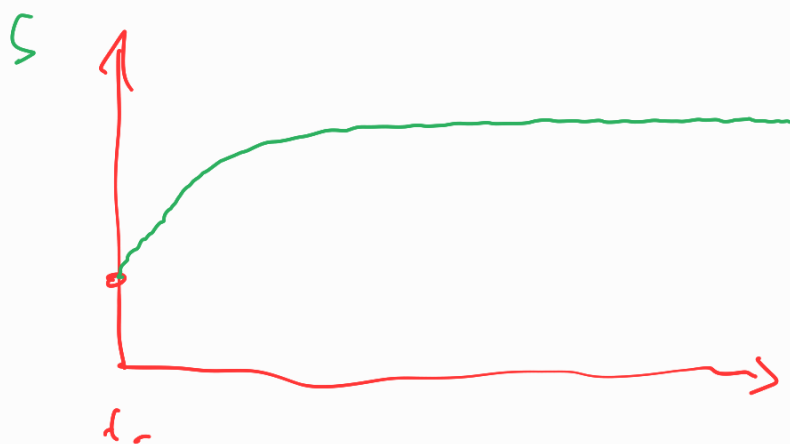
2) schematisch:



→ wegen $W(t_0) \gg W(t_{\pm 2}) \gg W(t_{\pm 4}) \dots$

und unter Annahme einer quasi-stochastischen

Dynamik folgt: $S(t_0) < S(t_1) < S(t_2)$



Computer Simulation: N Spins, $s_i = \pm 1$

Dynamik: (i) stochastisch

(ii) diskrete Zeitschritte $t \rightarrow t + \delta t$

Konkret: unabhängige Spin-Flips mit Wkt. p :

$$s_i(t + \delta t) = \begin{cases} \ominus s_i(t) & : \text{mit Wkt. } p \\ \oplus s_i(t) & : \text{mit Wkt. } (1-p) \end{cases}$$