

4. Zur mikroskopischen Erklärung der Entropie

mikroskopische Begründung von Entropie

vermittelt durch Spinsystem \longleftrightarrow Entartungsgrad von Energien

zu nächst:

4.1 Quantenmechanische Zustände

System charakterisiert durch Energie - EW & EV

Entartungsgrad: weitere Quantenzahlen

Bsp: H-Atom

Energie-EW: $U_n = -\frac{R_0}{n^2}$ (4.1) $R_0 \dots$ Rydberg konst.

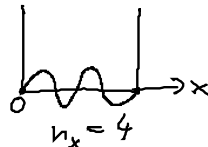
Entartungsgrad: $2n^2$

Quantenzahlen: (n, l, m, m_s)
 $0 \leq l < n$ $-l \leq m \leq l$ $\pm \frac{1}{2}$

Bsp: Teilchen (Masse m) in 3D Potentialtopf (Kantlänge L Quell. tief)

$U(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ $n_i = 1, 2, 3, \dots$ (4.2)

EV: stehende Wellen



Wellenzahl:

$k_i = \frac{\pi}{L} n_i$

Temperatur U

14	6	3	2	2	1
9	3	2	2	1	
6	3	2	1	1	
3	1	1	1	1	

Entartung n_x, n_y, n_z

TD/SU: viele Teilchen \rightarrow hoher Entartungsgrad der Energie \longleftrightarrow Entropie!

Berechnung:

Energie eines Zustands:

$U_s(N)$ (4.3)

Quantenzahl

Teilchenzahl

4.2 Binäres Modellsystem

• Ziel: Kernidee der Entropie

• Modell: N unabh. Elemente \rightarrow Magnete = Spins

Spin: zwei Zustände \uparrow (auf), $+m$
 \downarrow (ab), $-m$
 magn. Momente

a) Vielfalt der Zustände:

• Bsp: $\uparrow_1 \downarrow_2 \uparrow_3 \uparrow_4 \dots \downarrow_N$

• numerierte Spins: $\rightarrow 2^N$ verschiedene Zustände

b) magnetisches Moment M :

• makroskop. Messung: Gesamtmoment $M = m(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$ (4.4)
 \uparrow Zahl der Spins \uparrow \downarrow Zahl der Spins \downarrow

• Wertebereich:

$$M = Nm, \underbrace{(N-2)m, (N-4)m, \dots, -Nm}_{1 \text{ Spin umklappen}}$$

$N+1$ Werte, aber 2^N Zustände

• großes System: $N \gg 1$: $2^N \gg N+1 \rightarrow$ viele mikroskop. Realisierungen von M ! Wie viele?

c) Entartungsfkt.:

• o.B.d.A.: N grade

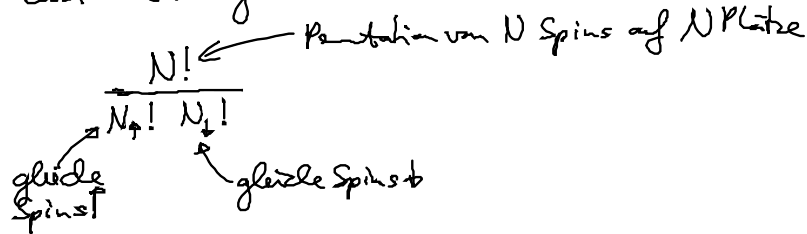
• Sei: $\left. \begin{array}{l} N_{\uparrow} := \frac{1}{2}N + n \\ N_{\downarrow} := \frac{1}{2}N - n \end{array} \right\} \longleftrightarrow \begin{cases} N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} & (4.5) \\ 2n = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} & \dots \text{ „Spinüberschuss“} \end{cases}$

$$\xrightarrow{(4.4)} \boxed{M = 2n m} \quad (4.6)$$

Wertebereich: $n = -\frac{1}{2}N, -\frac{1}{2}N+1, \dots, \frac{1}{2}N$

Gleichverteilung: $N_{\uparrow} = N_{\downarrow} \leftrightarrow n=0$

• Zahl der Zustände mit gleicher $2n$:



→ Entartungsfunktion:

$$g(n, N) = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!} = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+n)! (\frac{1}{2}N-n)!} \quad (4.7)$$

... Zahl der mikroskop. Realisierung von $2n$, $M=2nm$, der Energie: $U = -MB$

• Normierung: Gesamtzahl der Zustände:

$$2^N = \sum_{n=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} g(n, N) \quad (4.8)$$

d) Eigenschaften von $g(n, N)$ für $N \gg 1$: TD/SU!

• also $N \gg 1$, $|n| \ll N \rightarrow g \gg 1$

• Behandle sehr große Zahlen.

(i) $\ln g(n, N) \stackrel{(4.7)}{=} \ln N! - \ln(\frac{N}{2}+n)! - \ln(\frac{N}{2}-n)! \quad (4.9)$

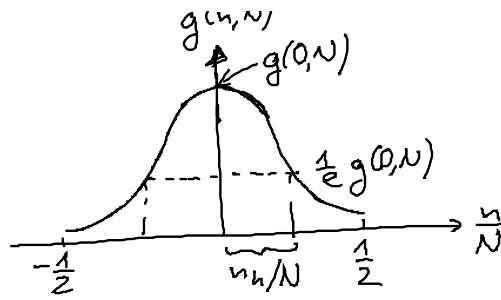
(ii) Stirling-Näherung: $N \gg 1$

$$\ln N! \approx (N+\frac{1}{2}) \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi \quad (4.10)$$

(4.9) mit (4.10) & $\ln(1 \pm \frac{2n}{N}) \approx \pm \frac{2n}{N} + \dots$

$$\begin{aligned} \text{o.B.} \rightarrow \ln g(n, N) &\approx \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi N} + N \ln 2 - \frac{2n^2}{N} \\ g(n, N) &\approx g(0, N) e^{-\frac{2n^2}{N}} \\ \text{mit } g(0, N) &= \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N \end{aligned} \quad (4.11)$$

... Gauß-Verteilung (Glockenkurve)



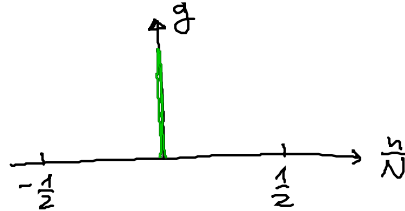
NB: Normierung:
 $\frac{n}{N}$ kontinuierlich
 $\rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} g(n, N) dn = 2^N!$

mit Halbwertsbreite n_h :

$$\frac{2n_h^2}{N} = 1 \rightarrow \boxed{\frac{n_h}{N} = \sqrt{\frac{1}{2N}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}} \quad (4.12)$$

... relative Halbwertsbreite

Bsp: $N = 10^{22} \rightarrow \frac{n_h}{N} \approx 10^{-11} \rightarrow$ scharfer Peak um $n = 0 = M$



- großes System:
- (1) Spins sind gleichverteilt
 - (2) im dazugehörigen Zustand $M = n = 0$ mit kaum wahrnehmbarer Flukt.
 - (3) wohl definierte physikal. Eigenschaften

insbesondere im thermodynamische Limes $N \rightarrow \infty$

NB: zentraler Grenzwertsatz der Statistik
 (4.11) & (4.12) gültig für alle großen Systeme! Merke!

e) Energie im Magnetfeld:

- Motivation: Studiere Austausch von Energie zwischen gekoppelte Spinsystemen

• Energie:

(i) Einzelspin: $U = -mB$
 (ii) N-Spin-System: $U = \sum_{i=1}^N U_i = -B \sum_{i=1}^N m_i$

→ $U(n) = -MB \stackrel{(6.6)}{=} -2nmB$ (4.13)

(iii) Niveau-Abst.:

$\Delta U = U(n) - U(n+1) = 2mB$... äquidistant

• Entropiefkt. für U:

$n = -\frac{U}{2mB}$ in (4.11) →

$g(U, N) = g(0, N) e^{-\frac{U^2}{2m^2 B^2 N}}$ (4.14)
 mit $g(0, N) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N$

4.3 Grundannahmen: Thermodynamik & Stat. Mechanik

a) Postulate & Bemerkungen

• makroskop. GG-Zustand: entspricht vielen mikroskop. (Quant.) Zuständen, die alle mit seinen Kenngrößen (Bsp: Energie, Teildezahl, Magnetisierung, Volume etc) verträglich sind = zugängliche Zustände

Bsp: Spinsystem: $g(U, N) =$ Zahl der zugängl. Zustände bei festem N und U, M, \dots makroskop. Kenngrößen!

• Besetzung der Mikrozustände?

→ Ergodishypothese = Grundannahme der stat. Mechanik

Ein abgeschl. System wird (in der Messzeit) in jeden ihm zugänglichen Mikrozustand mit gleicher Wahrscheinlichkeit angeht.

• nicht ergodische Systeme: zugängl. Mikrozustände werden in der Messzeit nicht angenom. oder besitzen ungleiche Besetzungswahrscheinlichkeiten.

Bsp: Glas, μ

ergodische Systeme: $\overline{\langle \dots \rangle} = \langle \dots \rangle$ Zeitmittel = Schwingmittel!

Zeitliches Nacheinander der durchlaufen Mikrozustände wird in der stat. Mech. durch ein Ensemble von Kopien des Einzelsystems ersetzt (räuml. Nebeneinander). Jedes Ensemblemitglied befindet sich genau in einem Mikrozustand
 $\rightarrow g$ Zustände = g Ensemblemitglieder

b) Wahrscheinlichkeit (für ergodische Systeme)

mit g erreichbare Zustände, $s \dots$ Index des (Quanten-) Zustandes

Wahrscheinlichkeit für Zustand s :

$$P(s) = \frac{1}{g} \quad \& \quad \sum_s P(s) = 1 \quad \dots \text{ Normierung} \quad (4.15)$$

\dots Aspekt gleiches a priori Wahrscheinlichkeit

Zeitmittelwert = Ensemble mittelwert der physikal. Messgröße $X(s)$:

$$\langle X \rangle = \sum_s P(s) X(s) = \sum_s \frac{1}{g} X(s) \quad (4.16)$$

c) Beispiel: Ensemble eines Spinsystems

Kanngröße: $N=4$, Spinunterstütz: $2n=0 \rightarrow U=M=0$

Entartungsgrad: $g(n=0, N=4) = \frac{4!}{2!2!} = 6$

Ensemble: $\{ \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow \}$

4.4 Spinsysteme in Rem. Kontakt