Übung 1. *Entropie*

Mit einem kleinen Ausflug in die statistische Mechanik wollen wir in dieser Aufgabe etwas über die Entropie lernen.

Wir betrachten als Modell einen quadratischen zweidimensionalen Raum. Dieser solle in $L \times L = K$ Kästchen eingeteilt werden. In jedem dieser Kästchen befinden sich n_i Teilchen, bei einer Gesamtteilchenzahl $N = \sum_{i=1}^{K} n_i$.

a) Welche Verteilung $\{n_i\}$ entspricht einer minimalen, welche einer maximalen "Unordnung", d.h. einem maximalen bzw. minimalen Informationsgehalt im System?

b) Zeige, dass für eine gegebene Verteilung $\{n_i\}$ die Entropie des Systems gegeben ist durch

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{K} n_i \log\left(\frac{n_i}{N}\right). \tag{1}$$

Hinweis: Die Entropie ist definiert als $S = k_B \log(\text{Anzahl mögliche Zustände})$. Wieviele Zustände mit fixen $\{n_i\}$ gibt es?

c) Finde die Verteilung $\{n_i\}$ mit der maximalen Entropie aus Gl. (1) bei konstanter Gesamtteilchenzahl N (und die Entropie in diesem Zustand). Was schliesst du daraus?

d) Wir wollen nun das Modell um eine Dynamik erweitern, und zwar auf folgende Weise (Baker-Transformation): Stauche den Raum in x-Richtung und strecke ihn in y-Richtung jeweils um den Faktor 2. Das System hat nun die Abmessungen $(L/2) \times (2L)$. Schneide nun die rechte Hälfte des Systems (rechts von $y = L$) ab und füge sie wieder oben an das System an. Man hat nun wieder ein Quadrat mit Seitenlänge L, jedoch mit um Faktor 2 gestauchten resp. gestreckten Zellen. Gehe nun wieder zur ursprünglichen Form des Systems über indem du den Teilcheninhalt der deformierten Kästchen gleichmässig auf die ursprünglichen Kästchen verteilst (vgl. Abb. 1). Implementiere diese Dynamik auf dem Computer und berechne die Entropie nach jedem Schritt. Starte dabei mit einer Verteilung $n_1 = 1$ und $n_i = 0$ sonst (die n_i sind jetzt eigentlich n_i/N, wobei wir annehmen, dass N gross ist und n_i deshalb kontinuierlich). Wie verändert sich die Entropie? Erreicht sie einen Sättigungswert und falls ja, welchen?

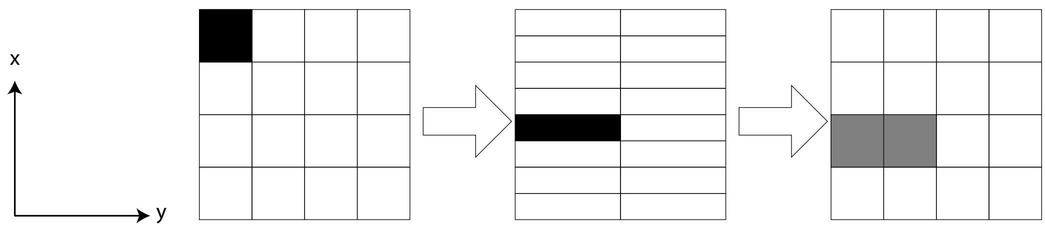


Abbildung 1: Ilustration des ersten Schrittes der Dynamik mittels Baker-Transformation.

Lösung.

a) Der geordnetste Zustand ist derjenige, in dem alle Teilchen zusammen in einem einzigen bestimmten Kästchen sind. Man weiss von jedem Teilchen, wo es ist, deshalb ist der Informationsgehalt maximal. Der ungeordnetste Zustand ist derjenige, in dem $n_i = N/K$ für alle i: Die Teilchen sind mit der gleichen Wahrscheinlichkeit in jedem Kästchen und man hat am wenigsten Information über deren Position.

b) Für eine gegebene Verteilung $\{n_i\}$ gibt es $N!/\prod_i n_i!$ Möglichkeiten, die Teilchen auf die Kästchen zu verteilen. Die Entropie ist deshalb gegeben durch

$$S = k_B \log N! - k_B \sum_i \log (n_i!) \,. \tag{L.1}$$

Mit Hilfe der Stirling-Approximation ($\log N! = N \log N - N$ für grosse N) findet man

$$S = -k_B \sum_i n_i \log \frac{n_i}{N} . \tag{L.2}$$

c) Die Nebenbedingung $N = \sum_i n_i$ implementieren wir mit Hilfe eines Lagrange-Multiplikators μ, d.h. da die Entropie im Gleichgewicht maximal sein soll maximieren wir

$$\widetilde{S} = -k_B \sum_i n_i \log \frac{n_i}{N} + k_B \mu \left(\sum_i n_i - N \right) . \tag{L.3}$$

Wir erhalten die Gleichungen

$$n_i = N e^{\mu - 1} \tag{L.4}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad N &= \sum_i n_i = K N e^{\mu-1} \\ \Rightarrow \quad \mu &= 1 - \log K . \end{aligned} \tag{L.5}$$

Durch Einsetzen in Gl. (L.4) erhält man schliesslich

$$n_i = N/K, \;\; \forall i, \tag{L.6}$$

also genau die Verteilung die der maximalen Unordnung entspricht! Die Entropie in diesem Fall ist gegeben durch

$$S = k_B N \log K . \tag{L.7}$$

d) Die Dynamik kann, hier für $K = 100$, $L = 10$ und $N = 50$, mit dem unten angefügten Mathematica-Programm implementiert werden. Man findet, dass die Entropie immer zunimmt und schnell auf dem maximalen Wert, der in c) berechnet wurde, saturiert.

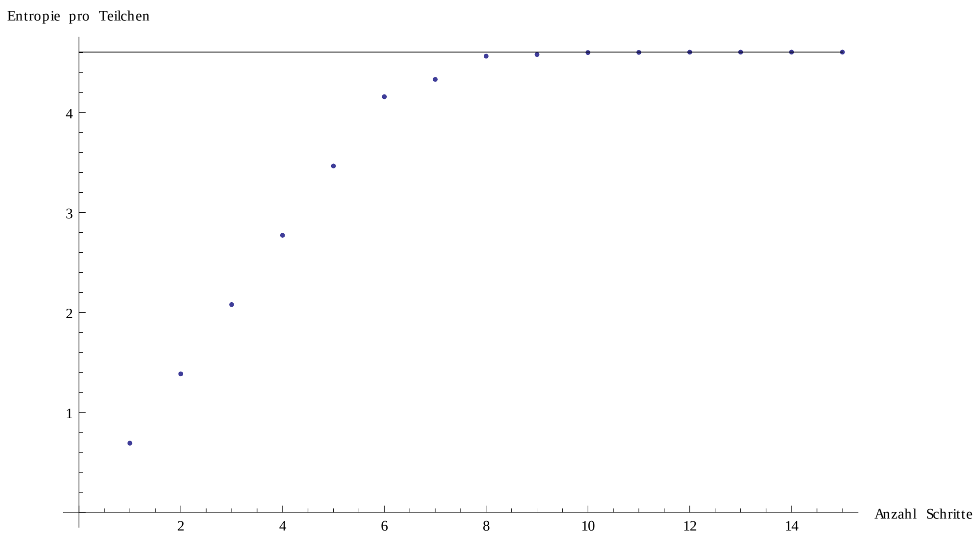
```
S = {};                          (* speichert Entropie für jede Anzahl von Schritten *)
L = 10;                          (* L x L = Anzahl Kästchen *)
Num = 30;                        (* Gesamtanzahl Teilchen *)
data = ConstantArray[0, {L, L}]; (* Matrix mit den Einträgen 0 *)
data[[1, 1]] = Num;              (* Startsituation *)

For[s = 1, s ≤ 15, s++,
 (* Wir speichern die rechte Hälfte von 'data'
  in 'g' und löschen darauf die rechte Hälfte von 'data' *)
 g = Take[data, {1, L}, {L / 2 + 1, L}];
 data1 = Drop[data, None, {L / 2 + 1, L}];
 (* Dann fügen wir 'g' und 'data' zusammen. *)
 h = Join[g, data1];

 (* Aus h berechnen wir das neue 'data' und daraus die Entropie 'entr' *)
 entr = 0;
 For[i = 1, i ≤ L, i++,
   For[j = 1, j ≤ L, j++,
    data[[i, j]] = 1 / 2 h[[2 i - 1, Floor[(j + 1) / 2]]] + 1 / 2 h[[2 i, Floor[(j + 1) / 2]]] // N;
    entr -= If[data[[i, j]] == 0, 0, data[[i, j]] / Num * Log[data[[i, j]] / Num]];
   ]
  ]
  AppendTo[S, {s, entr}];
]
```

In[65]:=
```
(* Analytisch berechnetes Maximum der Entropie *)
ni = Num / L ^ 2 // N;
S0 = -L ^ 2 ni / Num * Log[ni / Num] // N
```

Out[66]= 4.60517

In[67]:=
```
Show[ListPlot[S, AxesOrigin → {0, 0}, PlotRange → All,
  AxesLabel → {"Anzahl Schritte", "Entropie pro Teilchen"}], Graphics[{Line[{{0, S0}, {15, S0}}]}]]
```

Out[67]=



Übung 2. ***Zur Maxwell-Boltzmann Verteilung***

Die Maxwell-Boltzmann Verteilung eines Gases lautet in Abwesenheit äusserer Kräfte

$$f(\vec{v}) = \mathcal{N} \mathrm{e}^{-\beta m \frac{\vec{v}^2}{2}} ,$$

($\mathcal{N}$, β: Parameter). In der Vorlesung wurde Boltzmanns Herleitung gezeigt. Hier soll Maxwells Zugang gefolgt werden. Seine Annahmen über die Gleichgewichtsverteilung f sind:

i) Die Verteilung $f(\vec{v})$ ist rotationsinvariant.

ii) Die Verteilungen der Geschwindigkeitskomponenten v_i, $(i = 1, 2, 3)$, sind unabhängig.

Hinweis: (i): $f(\vec{v}) = F(\vec{v}^2)$; (ii) $f(\vec{v}) = g_1(v_1)g_2(v_2)g_3(v_3)$.

Lösung. Nach Annahme ist $F(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2) = g_1(v_1)g_2(v_2)g_3(v_3)$. Wenn wir auf beiden Seiten den Logarithmus nehmen und nach v_1 ableiten (wir nehmen an, die Ableitungen existieren), erhalten wir

$$2v_1 \cdot \left.\frac{F'(x)}{F(x)}\right|_{x=v_1^2+v_2^2+v_3^2} = \frac{g_1'(v_1)}{g_1(v_1)} .$$

Da die rechte Seite unabhängig von v_2 (oder v_3) ist, ist es die linke auch, also

$$\frac{F'(x)}{F(x)} = C ,$$

(C eine Konstante) und damit $\log F(x) = Cx + C'$ und $f(\vec{v}) = F(\vec{v}^2) = \mathrm{e}^{C\vec{v}^2 + C'}$. Bei Umbenennung der Parameter C, C' ist dies die Behauptung.

Übung 3. ***Zum dritten Hauptsatz***

Zeige, dass die thermische Zustandsgleichung

$$M(T, H) = \frac{K}{T} H , \qquad (K = \text{const.})$$

(Curie-Gesetz) dem dritten Hauptsatz widerspricht.

Lösung. Aus dem Skript wissen wir, dass für ein Gas $dG = -SdT + Vdp$ gilt. Für ein magnetisches System ersetzen wir $p \to H$ und $V \to -M$ und erhalten

$$dG = -SdT - MdH,$$

also

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H = -S \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T = -M.$$

Nun benutzen wir die Maxwell-Relation

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} = \frac{\partial^2 G}{\partial H \partial T}$$

und finden

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{KH}{T^2} \xrightarrow{T \to 0} \infty ,$$

falls $H \neq 0$. Der dritte Hauptsatz verlangt hingegen $\to 0$.