**Aufgabe:** Berechnen Sie die relative makroskopische Entropie für 2 und 3 Mikrozustände und stellen Sie das Ergebnis graphisch dar. Bestimmen Sie jeweils die relativen Extrema und diskutieren Sie das Ergebnis im Grenzfall unendlich vieler Zustände.

**Lösung:** Die Entropie *S* eines Systems ist proportional dem Logarithmus des Phasenraumvolumens und kann im Makrozustand durch Spurbildung aus dem Erwartungswert des durch den Logarithmus des Dichteoperators beschriebenen Zustandsgemischs der reinen quantenmechanischen Zustände *i* berechnet werden. Durch Summation über sämtliche Zustände erhalten wir die Bestimmungsgleichung

$$S = -k\sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i \ ,$$

wobei $x_i$ die Wahrscheinlichkeit des Systems ist, im *i*-ten Zustand zu sein, und *k* die Boltzmann-Konstante. Dabei kann $x_i$ nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen, und damit ist *S* positiv semidefinit d.h. $S \geq 0$.

Betrachten wir im einfachsten Fall ein System mit nur zwei Zuständen. Dessen Entropie ist gegeben durch

$$S = -k\left(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2\right),$$

wobei die Summe aller Wahrscheinlichkeiten 1 ergeben muß, d.h.

$$x_1 + x_2 = 1 .$$

Durch die Festlegung $x \equiv x_1$ hängt die Entropie nur von einer einzigen Variablen ab, mithin gilt

$$S(x) = -k\left(x \ln x + (1-x)\ln(1-x)\right).$$

Zur Extremwertbestimmung dieser Funktion bilden wir die erste Ableitung

$$\frac{dS(x)}{dx} = -k \ln\frac{x}{1-x} .$$

und setzen deren Wert an der Stelle $x_0$ gleich null,

$$\frac{dS(x_0)}{dx} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad x_0 = \frac{1}{2} .$$

Da die Entropie nur größer oder gleich 0 sein kann, wissen wir bereits, daß es sich bei diesem Extremum um ein lokales Maximum handeln kann. Formal würden wir die zweite Ableitung berechnen,

$$\frac{d^2S(x)}{dx^2} = -k\frac{1}{x(1-x)} ,$$

und sofort erkennen, daß diese negativ ist,

$$\frac{d^2 S(x_0)}{dx^2} = -4k < 0 .$$

den Wert an der Stelle $x_0$ berechnen wir zu

$$S(x_0) = k \ln 2 ,$$

und auf dieses Maximum normiert erhalten wir einen Ausdruck, in dem die Boltzmann-Konstante nicht mehr vorkommt, die sogenannte relative Entropie

$$S_r(x) = \frac{S(x)}{S(x_0)} = -\frac{x \ln x + (1-x)\ln(1-x)}{\ln 2} .$$

Sie ist in Abbildung 1 graphisch veranschaulicht.

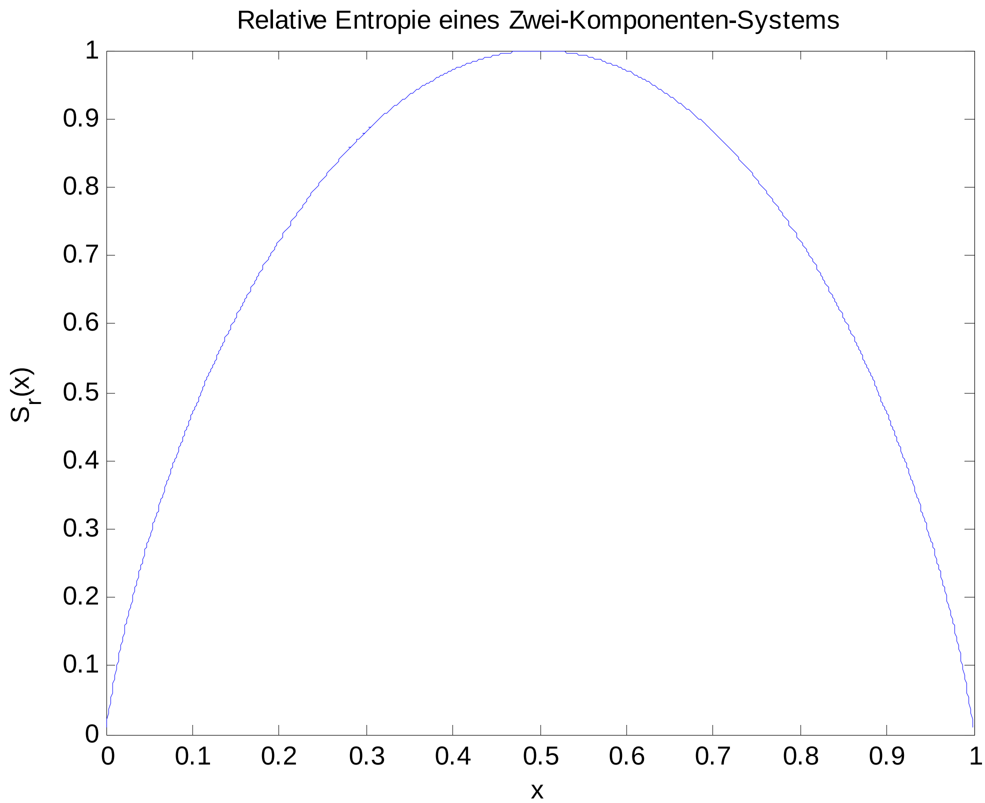


**Abbildung 1: Relative Entropie eines Systems mit 2 Komponenten**

Im Falle dreier Variablen verfahren wir nach demselben Muster. Die Entropie eines solchen Systems ist gegeben durch

$$S = -k\left(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln_2 + x_3 \ln x_3\right),$$

wobei auch hier wieder die Summe aller Wahrscheinlichkeiten 1 sein muß, also

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 .$$

Die dritte Variable $x_3$ können wir aufgrund der Normierungsbedingung auch hier wieder durch die beiden anderen Variablen ausdrücken, indem wir definieren

$$x \equiv x_1 \qquad y \equiv x_2 .$$

Mit dieser Festlegung vereinfacht sich obiger Ausdruck zu

$$S(x,y) = -k\big(x \ln x + y \ln y + (1-x-y)\ln(1-x-y)\big).$$

Zur Bestimmung der relativen Extrema bilden wir die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial S(x,y)}{\partial x} = -k \ln \frac{x}{1-x-y} \qquad \frac{\partial S(x,y)}{\partial y} = -k \ln \frac{y}{1-x-y}$$

die wir gleich 0 setzen,

$$\frac{\partial S(x,y)}{\partial x} = 0 \qquad \frac{\partial S(x,y)}{\partial y} = 0 .$$

Damit erhalten wir ein System von zwei linearen Gleichungen mit zwei Unbekannten

$$\begin{aligned} 2x + y &= 1 \\ x + 2y &= 1 \end{aligned}$$

welches die Lösungen

$$x_0 = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{vmatrix}} = \frac{1}{3} \qquad y_0 = \frac{\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{vmatrix}} = \frac{1}{3}$$

besitzt. Um nun die Art des Extremwerts zu bestimmen, bilden wir die partiellen Ableitungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S(x,y)}{\partial x^2} &= -k\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x-y}\right) \\ \frac{\partial^2 S(x,y)}{\partial y \partial x} &= -k \frac{1}{1-x-y} \\ \frac{\partial^2 S(x,y)}{\partial y^2} &= -k\left(\frac{1}{y} + \frac{1}{1-x-y}\right) \\ \frac{\partial^2 S(x,y)}{\partial x \partial y} &= -k \frac{1}{1-x-y} \end{aligned}$$

Da die Determinante

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2 S(x,y)}{\partial x^2} & \dfrac{\partial^2 S(x,y)}{\partial x \partial y} \\ \dfrac{\partial^2 S(x,y)}{\partial y \partial x} & \dfrac{\partial^2 S(x,y)}{\partial y^2} \end{vmatrix} = \frac{k^2}{xy(1-x-y)}$$

für alle Wahrscheinlichkeiten $x$ und $y$, die der Normierungsbedingung genügen, positiv ist, folgt für den Wert dieser Determinante im Punkt $(x_0, y_0)$

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2 S(x_0,y_0)}{\partial x^2} & \dfrac{\partial^2 S(x_0,y_0)}{\partial x \partial y} \\ \dfrac{\partial^2 S(x_0,y_0)}{\partial y \partial x} & \dfrac{\partial^2 S(x_0,y_0)}{\partial y^2} \end{vmatrix} = 27k^2 > 0 .$$

Die Entropie hat dort also ein relatives Extremum. Wegen

$$\frac{\partial^2 S(x_0,y_0)}{\partial x^2} = -6k < 0$$

hat $S$ in $(x_0, y_0)$ das relative Maximum $S(x_0, y_0) = k \ln 3$. Normiert auf dieses Maximum ist die relative Entropie eines Drei-Komponenten-Systems also gegeben durch

$$S_r(x,y) = \frac{S(x,y)}{S(x_0,y_0)} = -\frac{x \ln x + y \ln y + (1-x-y)\ln(1-x-y)}{\ln 3} .$$

Sie läßt sich als Fläche im zweidimensionalen Raum veranschaulichen (siehe Abbildung 2). Die Erweiterung auf ein $n$-dimensionales System lautet folglich

$$S_r(x_1,\ldots,x_n) = \frac{S(x_1,\ldots,x_n)}{S(x_{10},\ldots,x_{n0})} = -\frac{x_1 \ln x_1 + \ldots + x_n \ln x_n}{\ln n} ,$$

die ihr Maximum $S(x_{10},\ldots,x_{n0}) = k \ln n$ bei

$$(x_{10},\ldots,x_{n0}) = \left(\frac{1}{n},\ldots,\frac{1}{n}\right)$$

hat. Dies läßt sich graphisch im dreidimensionalen Raum nicht mehr veranschaulichen. Im Grenzwert $n \to \infty$ geht

$$\lim_{n\to\infty} S(x_{10},\ldots,x_{n0}) = \infty$$

und das Maximum

$$\lim_{n\to\infty} (x_{10},\ldots,x_{n0}) = (0,\ldots,0)$$

wandert in den Nullpunkt. Ein System, welches in unendlich viele Zustände zerfallen ist, bildet daher im Ursprung des unendlich-dimensionalen Raumes eine Entropiesingularität aus, eine sogenannte δ-Funktion. Die relative Entropie hingegen verschwindet identisch.

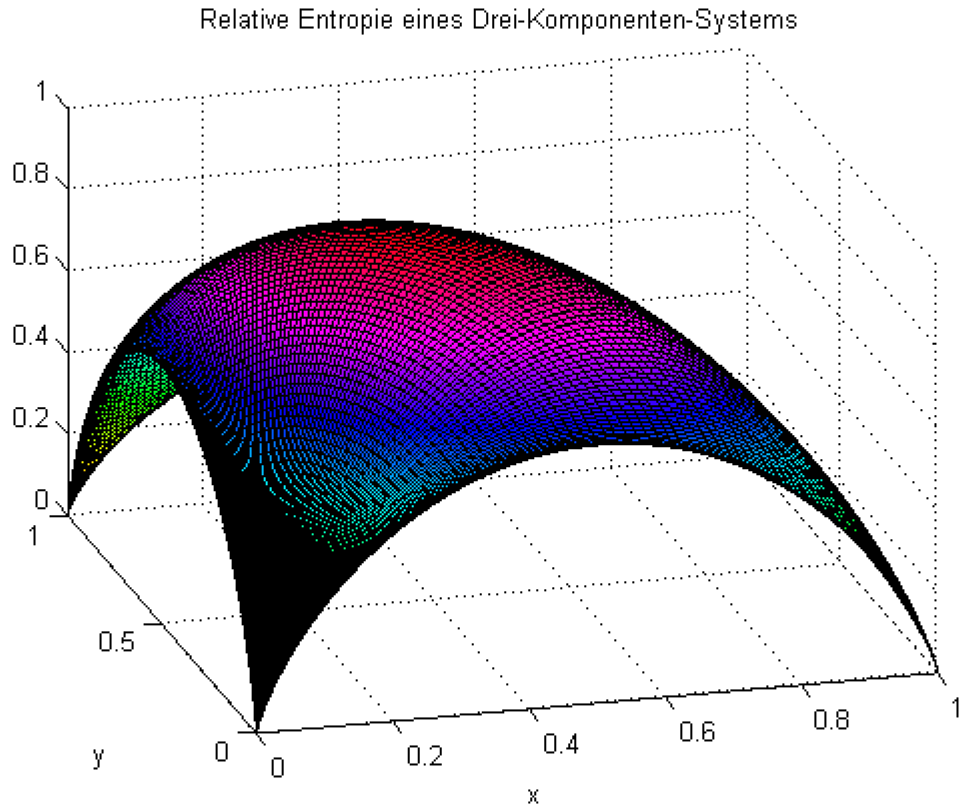


**Abbildung 2: Mischungsentropie eines Systems aus 3 Komponenten**