Statist. Op. $\hat{\varrho} = \sum_\alpha P_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|$

reiner Zustand $\hat{\varrho} = |\psi\rangle\langle\psi|$

$\langle \hat{M} \rangle = tr(\hat{\varrho}\hat{M})$

Informationsmaße

Shannon-Information: $\boxed{I(\varrho) = \sum_\alpha P_\alpha \ln P_\alpha = tr(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho})}$

$$= \sum_\beta \langle\beta|\hat{\varrho}\ln\hat{\varrho}|\beta\rangle$$

$$= \sum_{\beta\alpha} P_\alpha \underbrace{\langle\beta|\alpha\rangle}_{\delta_{\alpha\beta}}\langle\alpha|\beta\rangle \ln P_\beta$$

NB: $\ln\hat{\varrho}$ ist definiert durch Spektraldarstell. $\ln\hat{\varrho} = \sum_\alpha \ln P_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|$

Informationsgewinn: $K(\varrho, \varrho') = tr[\hat{\varrho}(\ln\hat{\varrho} - \ln\hat{\varrho}')]$

(Eigenschaften wie klass.: $K \geq 0$)

Verallgemeinertes kanon. statist. Op.

Vorurteilsfreie Schätzung unter Nebenbed.

$$tr\,\hat{\varrho} = 1$$

$$tr(\hat{\varrho}\hat{M}^\nu) = \langle M^\nu \rangle \qquad \nu = 1, \dots, m$$

Voraussetzung: Die reinen Zustände $\hat{\varrho}_\alpha$ haben gleiche a-priori Wahrscheinl., $|\alpha\rangle$ ist durch Maximalmessung geg.

$$\Rightarrow \boxed{\hat{\varrho} = \exp(\psi - \lambda_\nu \hat{M}^\nu)}, \quad \psi = -\ln tr(\exp\{-\lambda_\nu \hat{M}^\nu\})$$

NB: Die $\hat{M}^\nu$ müssen nicht miteinander kommutieren,
aber $[\hat{M}^\nu, H] = 0 \quad \nu = 1, \dots, n$
damit sie Erhaltungsgrößen sind (thermodyn. Gleichg.)

Kanon. statist. Op. $\boxed{\hat{\varrho} = Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}}}$ $\quad Z := \mathrm{tr}(e^{-\beta H})$

2.4 Entropie von Gleichgewichtszuständen

Einheitliche Notation für klass. Mech. und QM:

$$\langle M \rangle = \int d\xi \, \varrho(\xi) M(\xi) = \mathrm{tr}(\varrho M)$$

Def.: Extensiv thermodyn. Var. sind additiv bei Systemzusammensetzung:

Gesamtsystem $\Sigma = \Sigma_I + \Sigma_{II}$

Ext. Var. $\langle M \rangle = \langle M \rangle_I + \langle M \rangle_{II}$

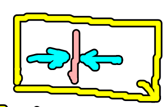
Beispiele: Volumen V

$$\left.\begin{array}{ll} \text{innere Energie} & U \\ \text{Teilchenzahl} & N \\ \text{(integrale) Magnetisierung} & M \\ \text{El. Ladung} & Q \end{array}\right\} \sim V$$

("extension of system")

Def.: Intensive thermodyn. Var. nehmen bei thermodyn. Gleichgewicht zwischen 2 Subsystemen denselben Wert an:

Intensive Var. $\lambda = \lambda_I = \lambda_{II}$

Beispiele: Druck p (mech. Gleichgewicht) 

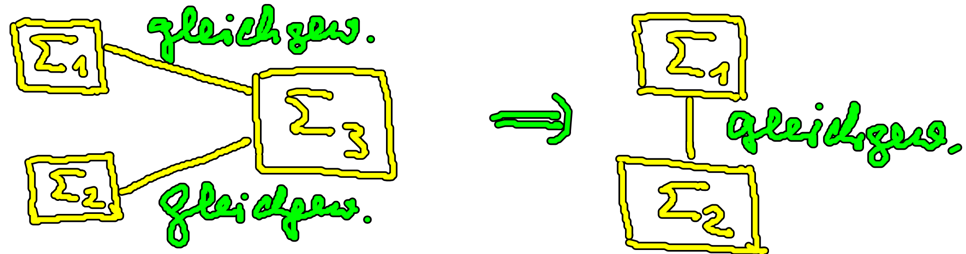
Temp. T (thermisches Gleichgew.)

allg.: λ_ν heißt thermodyn. konjugierte intensive Kontaktvariable zu $\langle M^\nu \rangle$

(Lagrange-Multiplikatoren)

<u>NB</u>: Die aus den extensiven Var. $\langle M^\nu \rangle$ gebildeten Dichten $m^\nu = \frac{\langle M^\nu \rangle}{V}$ sind intensiv, aber nicht thermodyn. konjug. Kontaktvariable.

<u>Satz</u>:



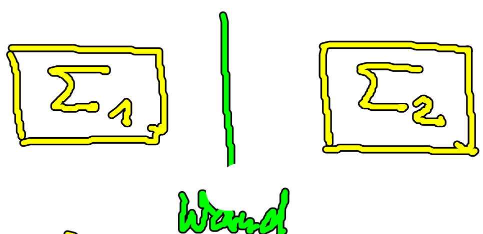
("Transitivität")

folgt aus "Gleichheit der intensiven Parameter"

$$\begin{array}{l} \lambda_1 = \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \end{array} \Longrightarrow \lambda_1 = \lambda_2$$

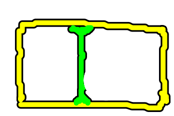
<u>Absolutes</u> Gleichgewicht: alle Subsysteme sind miteinander im Gleichgewicht

<u>Relatives</u> Gleichgewicht (<u>gehemmtes</u> Gleichgewicht)
Subsysteme sind in sich im Gleichgew., aber nicht untereinander



<u>Thermodyn. Prinzip</u>: Zu jeder extensiven thermodyn. Var. $\langle M^\nu \rangle$ gibt es eine Wand oder Hemmung, die bzgl. deren Austausch isolierend ist.

Beispiele: $V \longrightarrow$ unverschiebbare Wand



$U \longrightarrow$ wärmeisolierende Wand

$N \rightarrow$ nicht permeable Wand

$Q \rightarrow$ elektr. isolierende Wand

Explosives Gas: gehemmtes Gleichgewicht der chem. Komponenten bis zur Zündung oder Zugabe eines Katalysators

Einführung einer weiteren extensiven thermodyn. Größe:

Entropie $S \rightarrow$ Existenz irreversibler Prozess

<u>Entropie-Postulat</u> (Clausius 1860, Phänomenolog. Thermodynamik)

Zu jedem isolierten thermodyn. System gibt es eine eindeutige Zustandsfunktion $S(\langle M^1 \rangle, \ldots, \langle M^m \rangle)$, die mit wachsender Zeit <u>nicht</u> abnimmt.

<u>Def.</u>: <u>Zustandsfkt.</u> hängt nur vom gegenwärt. Zustand, nicht von der Vorgeschichte (Prozessführung) ab.

<u>Verknüpfung der Statistik mit der Phänomenolog. Thermodynamik</u> (Fundamentalzushang):

$$\boxed{\begin{array}{lcl} S(\langle M^\nu \rangle) & = & -k\, I(\langle M^\nu \rangle) \\ \text{Entropie} & = & \text{fehlende Kenntnis} \end{array}}$$

$k = 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ = Boltzmann-Konstante

I = Shannon-Information (kann nicht zunehmen nach der letzten Messung)

eindeutig abh. von $\langle M^\nu \rangle$ durch Prinzip der vorurteilsfreien Schätzung ($S \overset{!}{=} \max.$)

$\Longrightarrow$ Statist. Begründung der Entropiegrundfkt. $S(\langle M^1 \rangle, \dots, \langle M^m \rangle)$

(i) I ist additiv für unkorrel. Subsysteme

$\Longrightarrow$ S ist extensiv

(ii) gibbs'sche Fundamentalgl.

$$\boxed{dS = k\lambda_\nu \, d\langle M^\nu \rangle} \quad \text{mit} \quad \boxed{\frac{\partial S}{\partial \langle M^\nu \rangle} = k\lambda_\nu}$$

Anwendung: $k\beta \, dU = dS$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = k\beta =: \frac{1}{T}$$ Def. der absoluten Temp. T

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$$

β thermodyn. konjug. intensive Var. zu U

$\Longrightarrow$ Bei Energieaustausch zwischen 2 Subsystemen ist T im Gleichgewicht gleich.