

2.3.3.2. Gibbs - Tandemanrelation

$$dS = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \left(d \langle f_{\nu} \rangle - \sum_{\alpha} \langle \partial_{h_{\alpha}} f_{\nu} \rangle dh_{\alpha} \right)$$

- legt die Zustandsgleichungen der Thermodynamik / statistischen Physik fest
- ergibt sich direkt aus der Entropie

Herleitg. Start mit Entropiedefinition:

$$S = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \langle f_{\nu} \rangle + k \ln Z, \text{ bilde vollst. Diff.}$$

$$dS = k \sum_v \left(d\lambda_v \langle f_v \rangle + \lambda_v d\langle f_v \rangle \right)$$

$$+ k \frac{dZ}{Z}$$

benutze:

$$\langle f_v \rangle = - \frac{\partial Z}{\partial \lambda_v} \frac{1}{Z}$$

$$Z = \text{sp} \left(e^{-\sum_v \lambda_v f_v} \right)$$

$$dS = k \sum_v \left(d\lambda_v \left(- \frac{\partial Z}{\partial \lambda_v} \frac{1}{Z} \right) + \lambda_v d\langle f_v \rangle \right)$$

$$+ k \frac{dZ}{Z}$$

drück dZ aus: $Z = Z(k_\alpha, \lambda_v)$, denn $f_v = f_v(k_\alpha)$
(spr. stetig Operatorprodukt)

$$dZ = \sum_v \frac{\partial Z}{\partial \lambda_v} d\lambda_v + \sum_\alpha \frac{\partial Z}{\partial k_\alpha} dk_\alpha \quad (\text{vollständige Diff.})$$

einsetzen in dS :

$$dS = k \sum_v \left(d\lambda_v \left(- \frac{\partial Z}{\partial \lambda_v} \frac{1}{Z} \right) + \lambda_v d\langle f_v \rangle \right) + k \left(\sum_v \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_v} d\lambda_v + \sum_\alpha \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial k_\alpha} dk_\alpha \right)$$

$$= k \sum_v \lambda_v d\langle f_v \rangle + k \sum_\alpha \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial k_\alpha} dk_\alpha$$

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{z} \operatorname{sp} \left(\frac{\partial}{\partial h_{\alpha}} e^{-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} f_{\nu}(h_{\alpha})} \right) dh_{\alpha}$$

$$- \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \sum_{\alpha} \operatorname{sp} \left(\frac{e^{-\sum_{\nu} \lambda_{\nu} f_{\nu}}}{z} \partial_{h_{\alpha}} f_{\nu}(h_{\alpha}) \right)$$

$$dS = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \left(\underline{d\langle f_{\nu} \rangle} - \sum_{\alpha} \langle \underline{\partial_{h_{\alpha}} f_{\nu}} \rangle \underline{dh_{\alpha}} \right) \quad \checkmark$$

Bemerkung zu fitt-Relation:

- man sieht: $S = S(\langle f_{\nu} \rangle, h_{\alpha})$, d.h. die Variable von der die Entropie abhängt sind bekannt.
- man findet eine wellgemeinere Kraft λ_{ν} :

$$M_{\nu, \alpha} = - \langle \partial_{h_{\alpha}} f_{\nu} \rangle$$

(kann mit Leben erfüllt werden)

- da man weiß:

$$dS = \sum_{\nu} \frac{\partial S}{\partial \langle f_{\nu} \rangle} \underline{d\langle f_{\nu} \rangle} + \sum_{\alpha} \frac{\partial S}{\partial h_{\alpha}} \underline{dh_{\alpha}} \quad \stackrel{1}{=} \quad \equiv$$

$$dS = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \left(d\langle f_{\nu} \rangle + \sum_{\alpha} H_{\nu\alpha} dl_{\alpha} \right)$$

ergeben sind:

<p><u>Gleichung f. Lagrange faktoren:</u></p> $k \lambda_{\nu} = \partial_{\langle f_{\nu} \rangle} S$	<p><u>Zustandsgleichung:</u></p> $k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} H_{\nu\alpha} = \partial_{l_{\alpha}} S$
--	---

- Ziel:
- S mikroskopisch zu berechnen
 - → direkt in Zustandsgleichung
 - Interpretation

Programme der
Statist. Physik

2.4. Ein Beispiel: großkanonisch Ensemble

2.4.1. Definition

nehmen als Observablen / Beobachtgrößen:

$$f_1 = H, \quad f_2 = N \quad \rightarrow \text{wird beobachtet u. dabei in}$$

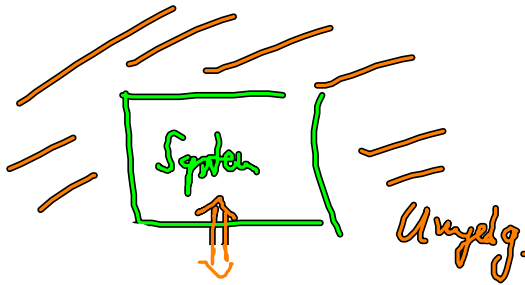
Hamilton operator

Teilchenzahl

"Mittel" festgelegt

⇨ \int Schwankungen um diese Mittelwerte $\langle H \rangle, \langle N \rangle$

Interpretation:



Teilchen u. Energie aus/zu tauschen

Das Maß d. Austauschs wird d. $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ festgelegt

gk. stat. Opator:

$$R_{gk} = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

↑
großkanonisch

$\lambda_1 = \beta$
 $\lambda_2 = -\beta\mu$

bisher nur wenn Abhängigkeiten
unter interpretiert werden

2.4.2 Entropie S_{gk}

$$S = S(E, N, V) = k\beta E - k\beta\mu N + k \ln Z_{gk}(\beta, \mu, V)$$

↑

$$H = H(V)$$

$$J_1 = J_2(h_2)$$

2.4.3. Lagrangeparameter ?

Was ist μ : im Expt von P_{gas} wird ermittelt, $d\mu =$

μ bestimmt die Energie die man braucht um 1 Teilchen
 des System hinzuzufügen für $\Delta N = 1$

μ wird chemisch Potential genannt

(kommt aus Beschdg. v. chem. Reaktion bei der sich die
 Teilchenzahl ändern kann)

Lagrangeparameter 1 $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} = k_B$

hier schreibt man die
 Variable hin, die konstant bleibt,

$$S = S(E, N, V)$$

Lagrangeparameter 2 $\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = -k_B \mu$

Zustandsgleichung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}$$

$$= k \sum \lambda_{\nu} M_{\nu, \alpha}$$

↙ *enthalpie*
Kraft,
interpretation

$$S = k\beta E - k\beta \mu N + k \sum_{gk} (P_{gk} V)$$

↖ *von 2.9.2.*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = k \frac{\partial}{\partial V} (k \sum_{gk} z_{gk}) = k \frac{1}{z_{gk}} \frac{\partial z_{gk}}{\partial V}$$

$$= k \frac{1}{z_{gk}} \frac{\partial}{\partial V} \text{Sp} \left(e^{-\beta(H - \mu N)} \right)$$

↙ *H(V)*

$$= -k\beta \frac{1}{z} \text{Sp} \left(\frac{\partial H}{\partial V} e^{-\beta(H - \mu N)} \right)$$

↖ *enthalpie Kraft*

$$\equiv k\beta P$$

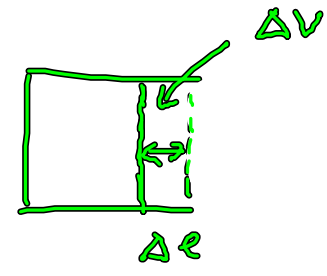
↖ Druck

Die Def. von chemisch Potential, Druck und auch Temperatur (gleich) muss d. Exp. bestätigt werden und hier plausibel gemacht werden

$\mu \rightarrow$ plausibel gemacht.

$$p = -sp \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_{R, g_k}$$

$\frac{\Delta E}{\Delta V} \hat{=} \bar{E}$ Energie änd. bei
Volumen änd.



$$\Delta E = F \cdot \Delta \ell$$

$$\Delta V = A \Delta \ell$$

↑
Fläche

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{F}{A} = \text{Kraft pro Fläche}$$

Vorzeichen sorgt für Druckzunahme, wenn $\Delta V < 0$.

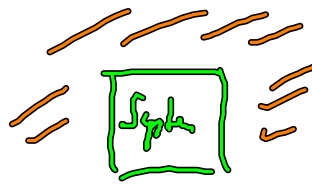
→ hier gleiche p ist richtig definiert.

definiere auch p und μ auch noch Temperatur T :

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad \text{ist zunächst nur Definition}$$

$$\text{aus } \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = k\beta \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Damit ist der Lagrangeparameter β über die Temperatur T festgelegt



Wärmbad mit T
, Teilbad" mit μ

Zusammenfassung der 3 Grundgl. d. gk. -Pot. \mathcal{H}

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = k_B, \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E}$$

Zustandsgl. $p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{gk}}{\partial V} \right)_{N, E}$

Zur Beachtung: Das gk. Ensemble ist ein frei gewähltes Ensemble.
folgernd: kein Dynamik (zeitlich)

$$\dot{p} \propto [H, p] \rightarrow 0 \Rightarrow \dot{p} = 0 = \underline{\dot{R}}$$

↑
 $R_{gk}(H, N)$, und $[H, \#]$, $[N, \#]$

2.4.4. Temperatur, chem. Potential, Druck und Helmholtz \mathcal{H} des TD

System

N_1, V_1, E_1	N_2, V_2, E_2
$\downarrow S_1$	$\downarrow S_2$

← isoliert

$dE = 0$, wenn $E = E_1 + E_2$

$dN = 0$, wenn $N = N_1 + N_2$

$dV = 0$, wenn $V = V_1 + V_2$

$dS = 0$, wenn $S = S_1 + S_2$

zu zeigen

↑
beispiel,

Gesamtsystem V, N, E, S

$V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$ ist notwendig

Gesamtenthropie S wird als additiv behandelt:

$S \propto sp(p, h_p)$, p : Gesamtsystem,

$p = p_1 p_2 \rightarrow$ bedingt statistische Unabhängigkeit,
d.h. freuzustände soll unabhängig sein kombinieren.

$S \propto sp(p_1 p_2, h(p_1 p_2))$

$= sp(p_1 p_2, (h_{p_1} + h_{p_2}))$

$= sp_1 sp_2 (p_1 p_2 (h_{p_1} + h_{p_2}))$

$= \underbrace{sp_1(p_1, h_{p_1})}_{S_1} \underbrace{sp_2(p_2)}_1 + \underbrace{sp_2(p_2, h_{p_2})}_{S_2} \underbrace{sp_1(p_1)}_1$

$S = S_1 + S_2$

analog gilt für $E = E_1 + E_2$.

