$S = -kI$ Entropie $I = \mathrm{tr}(\rho \ln \rho)$

$dS = k\lambda_\nu \, d\langle M^\nu \rangle$ Gibbs'sche Fundamentalgl.

$dS = k\beta \, dU$ $\beta = \frac{1}{kT}$ kanon. Verteilung

<u>Quasistatischer Prozess</u> (reversibel)

Folge von Gleichgewichtszuständen

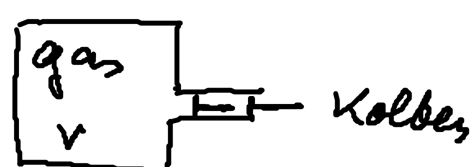
Voraussetzung: Zeitskalentrennung

Prozessgeschwind. ≪ Einstellung des Gleichgewichts

<u>Arbeitskoord.</u> (äußere Parameter):

Extensive thermodyn. Var., durch die ohne Änderung der materiellen Zus.setzung von außen auf das System eingewirkt wird.

z.B. Volumen V



quasistat. geleistete Arbeit am System

$\delta W = -p \, dV$ (> 0 falls $dV < 0$ Kompression)

p Druck

Druckensemble

$$\mathrm{tr}(\hat{\varrho}\hat{H}) = U \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\mathrm{tr}(\hat{\varrho}\hat{V}) = V \qquad \lambda_2 = ?$$

fluktuierendes Volumen

$$\Rightarrow \hat{\varrho} = \exp(\Psi - \beta\hat{H} - \lambda_2\hat{V}), \quad S = -k\,\mathrm{tr}(\hat{\varrho}\ln\hat{\varrho}) = -k\,\mathrm{tr}[\hat{\varrho}(\Psi - \beta\hat{H} - \lambda_2\hat{V})]$$

$$= -k(\Psi - \beta\underbrace{\mathrm{tr}\hat{\varrho}\hat{H}}_{U} - \lambda_2\underbrace{\mathrm{tr}\hat{\varrho}\hat{V}}_{V})$$

$$dS = \underbrace{k\beta}_{\frac{1}{T}}dU + k\lambda_2 dV \qquad S(U,V) = k(-\Psi + \beta U + \lambda_2 V)$$

Def. $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = k\lambda_2 =: \frac{p}{T}$, dann $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p\,dV}{T}$

$$\Rightarrow \boxed{dU = TdS - p\,dV}$$

$$dU = \underset{\substack{\text{vom System}\\ \text{reversibel}\\ \text{aufgenomm.}\\ \text{Wärmemenge}}}{\delta Q} + \underset{\substack{\text{am System}\\ \text{quasistat.}\\ \text{geleistete}\\ \text{Arbeit}}}{\delta W} \qquad \text{(Energieerhaltungssatz)}$$

$S(U,V)$

$\Rightarrow$ Energiezustandsfkt. eines einfachen thermischen Systems $U(S,V)$

Unterscheidung der Differenziale dU und δQ, δW

dU totales (exaktes) Differenzial einer Zustandsfkt. $U(z^1, z^2, \dots)$

δQ ist Pfaff'sche Differenzialform $\delta Q = \sum_\nu g_\nu(z^1, z^2, \dots)\,dz^\nu$

Exakte Differenziale sind spezielle Differenzialformen:

$$df = \sum_\nu g_\nu \, dz^\nu \quad \text{mit} \quad g_\nu = \frac{\partial f}{\partial z^\nu}$$

Es gilt:

(i) df ist exakt $\iff \boxed{\dfrac{\partial g_\nu}{\partial z^\mu} = \dfrac{\partial g_\mu}{\partial z^\nu}}$ (Integrabilitäts-bedingung)

Beweis $\Longrightarrow$ $\quad \dfrac{\partial^2 f}{\partial z^\nu \partial z^\mu} = \dfrac{\partial^2 f}{\partial z^\mu \partial z^\nu}$

$\Longleftarrow$ aus $\dfrac{\partial g_\nu}{\partial z^\mu} = \dfrac{\partial g_\mu}{\partial z^\nu}$ folgt $\psi := \int dz^\nu g_\nu$

$$\frac{\partial \psi}{\partial z^\mu} = \int dz^\nu \frac{\partial g_\nu}{\partial z^\mu} = \int dz^\nu \frac{\partial g_\mu}{\partial z^\nu} = \int dg_\mu = g_\mu$$

$$\psi = f \,, \quad g_\nu = \frac{\partial f}{\partial z^\nu} \qquad \square$$

(ii) df ist exakt $\iff \oint df = 0$

(iii) Integrierender Faktor

Falls δa kein exaktes Differenzial ist, aber $\rho(z)$ ex. so dass $\rho\,\delta a = df$ exaktes Differenzial, dann heißt $\rho(z)$ integrierender Faktor: $\rho g_\nu = \dfrac{\partial f}{\partial z^\nu}$

Zusammenfassung:

$$\begin{tikzcd}
\overset{\text{kl. Mech.}}{\boxed{\xi = (p,q) \in \Gamma}} \arrow[rr, "\text{qm. Unschärfe}"] \arrow[d] & & \overset{\text{QM}}{\boxed{|\psi\rangle \in \mathcal{H}}} \arrow[d] \\
\overset{\text{kl. Statistik}}{\boxed{\langle M \rangle = \int d\xi\, \rho(\xi) M(\xi)}} \arrow[dr] & & \overset{\text{Q. Statistik}}{\boxed{\begin{array}{l} \langle \hat{M} \rangle = \mathrm{tr}(\hat{\rho} \hat{M}) \\ \hat{\rho} = \sum P_\alpha \underbrace{|\alpha\rangle\langle\alpha|}_{\hat{\rho}_\alpha} \end{array}}} \arrow[dl] \\
& I(\rho) = \mathrm{tr}(\rho \ln \rho) &
\end{tikzcd}$$

$\downarrow \; I(\rho)$ min

verallg. kanon. Verteil. $\boxed{\rho = \exp(\psi - \lambda_\nu M^\nu)}$ $\quad \psi \equiv -\ln Z(\{\lambda_\nu\}) = -\ln \operatorname{tr}(e^{-\lambda_\nu M^\nu})$

$$\Rightarrow \quad I = \operatorname{tr}[\rho(\psi - \lambda_\nu M^\nu)] = \psi - \lambda_\nu \langle M^\nu \rangle$$

$\downarrow$

Ext. Var. $\langle M^\nu \rangle$

Int. Var. λ_ν

Zustandsfkt. $\boxed{S(\{\langle M^\nu \rangle\}) = -k\, I(\{\langle M^\nu \rangle\}) = -k \operatorname{tr}(\rho \ln \rho)}$

Entropie

$$\Rightarrow S(\{\langle M^\nu \rangle\}) = -k \operatorname{tr}[\rho(\psi - \lambda_\nu M^\nu)] = k(\lambda_\nu \langle M^\nu \rangle - \psi(\{\lambda_\nu\}))$$

$\boxed{\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\nu} = \langle M^\nu \rangle}$ Rel. ext. Var. $\longleftrightarrow$ thermodyn. konj. int. Par. λ_ν

Berechnung aller ext. Var. aus der Zustandssumme Z $\Rightarrow \psi = -\ln Z$

$\boxed{\frac{\partial S}{\partial \langle M^\nu \rangle} = k\lambda_\nu}$ phänomenolog. Def. der intensiven Var.

$\hookrightarrow$ $\boxed{dS = k\lambda_\nu \, d\langle M^\nu \rangle}$ Gibbs'sche Fundamentalgl.

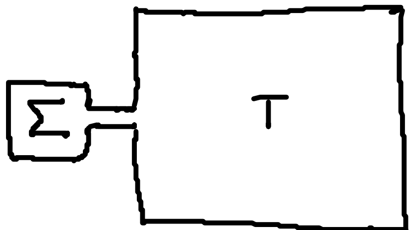
2.5. spezielle Verteilungen

$\langle M^\nu \rangle$ oder λ_ν $\Rightarrow$ Verteilung festgelegt

Art des Kontakt mit der Umgebung?

„großes" Reservoir oder Bad : dessen intensive Var. ändert sich nicht durch den Kontakt

(i) Kanonische Verteilung



Wärmebad

Wärmeaustausch

$$\boxed{\rho = Z^{-1} e^{-\beta H}} \qquad Z = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta H}\right) = e^{-\psi}$$

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

Entropie $S(U) = -kI(U) = k\left[\beta U - \psi(\beta)\right]$

mit $\beta = \beta(U)$ wegen $U = \dfrac{\mathrm{tr}\left(H e^{-\beta H}\right)}{\mathrm{tr}\left(e^{-\beta H}\right)} = \dfrac{\partial \psi}{\partial \beta}$

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dU} \implies \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

($I(U)$ ist Legendre-Trafo von $\psi(\beta)$)

Energie $U(S) = TS + kT\psi(\beta)$

Legendre-Trafo von $U(S)$ mit $dU = TdS$ $\left(T = \dfrac{\partial U}{\partial S}\right)$

$$\boxed{F(T) = U - TS = kT\psi(\beta)} = -kT \ln Z = -kT \ln \mathrm{tr}\left(e^{-\beta H}\right)$$

(Helmholtz'sche) Freie Energie