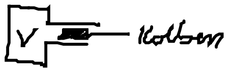
Fortsetzung Druckensemble

Bekannte Mittelwerte $\langle M^1 \rangle = \langle H \rangle = U$ $\qquad \rightarrow \beta = \frac{1}{kT} = \lambda_1$

$\langle M^2 \rangle = \langle \hat{V} \rangle = V$ $\qquad \lambda_2 = \frac{p}{kT}$



intensive Kontaktvariablen

Gibb'sche Fundamentalrelation

$$dS = \frac{1}{T}\, dU + \frac{p}{T}\, dV \quad \longrightarrow \quad TdS = dU + pdV$$

Phänomenologisch : Energieerhaltungssatz

$$dU = \delta Q + \delta W$$

δQ: vom System reversibel aufgenommene Wärme

δW: am System quasistatisch geleistete Arbeit

Bemerkung: Q, W sind keine Zustandsfunktionen, daher δQ, δW keine exakten Differentiale

aber integrierende Faktoren erzeugen totales tot. Diff.

$$dU = \underbrace{TdS}_{\delta Q} \underbrace{- pdV}_{\delta W}$$

- Zur Unterscheidung der Differenziale dU und $\delta Q, \delta W$

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

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

▶ Exakte Differenzial sind spezielle Differenzialformen:

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

Es gilt:

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

Beweis: "$\Rightarrow$" $\frac{\partial^2 f}{\partial z^\mu \partial z^\nu} = \frac{\partial^2 f}{\partial z^\nu \partial z^\mu}$

"$\Leftarrow$" aus $\frac{\partial g_\nu}{\partial z^\mu} = \frac{\partial g_\mu}{\partial z^\nu}$ folgt für $\psi := \int dz^\nu g_\nu$:

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

also $\psi = f \qquad g_\nu = \frac{\partial f}{\partial z^\nu}$

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

(iii) Integrierender Faktor:

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

Zusammenfassung:

klass. Mechanik $\xrightarrow{\text{qm. Unschärfe}}$ QM

$\xi = (p, q) \in \Gamma \qquad |\psi\rangle \in \mathcal{H}$

$\downarrow$ kl. Statistik

$$\boxed{\langle M \rangle = \int d\xi \; \rho(\xi)\, M(\xi)}$$

$\downarrow$ Q. Statistik

$$\boxed{\langle \hat{M} \rangle = \mathrm{tr}\,(\hat{\rho}\hat{M})}$$

$$\hat{\rho} = \sum_\alpha p_\alpha \underbrace{|\alpha\rangle\langle\alpha|}_{P_\alpha}$$

$$I(\rho) = \mathrm{tr}(\rho \ln \rho)$$

$\downarrow$ $I(\rho)$ minimal

verallgemeinerte kan. Verteilung

$$\boxed{\rho = e^{\psi - \lambda_\nu M^\nu}}$$

$$\rho(\xi) = e^{\psi - \sum_\nu \lambda_\nu M^\nu(\xi)}$$

$$\psi = -\ln Z(\{\lambda_\nu\})$$

$\uparrow$ Zustandssumme

$$= -\ln \mathrm{tr}\left(e^{-\lambda_\nu M^\nu}\right)$$

$$(*) \quad \Rightarrow I = \mathrm{tr}\left(\rho(\psi - \lambda_\nu M^\nu)\right) = \psi - \lambda_\nu \langle M^\nu \rangle$$

(I ist Legendre Trafo von ψ)

$\downarrow$ Mittelwerte

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

$\boxed{\text{Entropie}}$

$$\overset{(*)}{\Rightarrow} \boxed{S(\{\langle M^\nu\rangle\}) = k\left[\lambda_\nu \langle M^\nu\rangle - \psi(\{\lambda_\nu\})\right]}$$

$\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_\nu} = \langle M^\nu \rangle$ Relation zwischen ext. Variablen und intensiven konjugierten Kontaktvariablen λ_ν

$\frac{\partial S}{\partial \langle M^\nu \rangle} = k \lambda_\nu$ ← nützbar zur Definition der phänomenologischen int. Variablen (p, T)

↳ $\boxed{dS = k \lambda_\nu \, d\langle M^\nu \rangle}$ Gibb'sche Fundamentalrelation

---

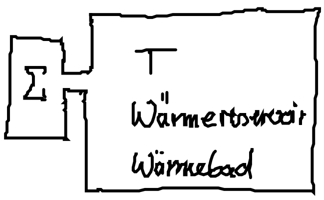
2.5. Spezielle Verteilungen

- Angabe von einem Satz von Mittelwerten $\langle M^\nu \rangle$ oder Satz von intensiven Parametern λ_ν

  durch Kontakt mit Reservoir festgelegt

  $\Rightarrow$ Verteilung eindeutig definiert

(i) Kanonische Verteilung



Wärmeaustausch mit Reservoir

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\xi)} \qquad Z = \operatorname{tr} e^{-\beta H} = e^{-\Psi}$$

<u>Entropie</u> $S(U) = -k I(U) = k[\beta \overset{\langle M^1 \rangle = \langle H \rangle =}{U} - \Psi(\beta)]$ (wegen (*))

$$dS = \frac{1}{T}\, dU \,, \qquad \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \,, \qquad \beta = \beta(U)$$

Energie $\qquad U(S) = T\cdot S + kT\,\psi(\beta)$

Wunsch: Potenzial, dass von T abhängt

Weg: Legendre Trafo

bestimme Legendretrafo von $U(S)$ und nenne sie $F(T)$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T \qquad (\text{da } dU = T\,dS)$$

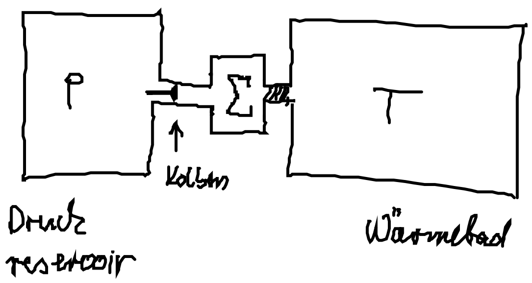
alte $\qquad$ neue Variable

$$\boxed{F(T) = U - TS} = kT\,\psi(\beta) = \boxed{-kT \ln Z}$$

$\boxed{\text{Freie Energie}}$

(Helmholtz'sche freie Energie)

(ii) Druck - Ensemble



Wärmekontakt
+
mechan. Arbeitskontakt

$$\rho = e^{\psi - \overbrace{\beta(H + pV)}^{\lambda_\nu M^\nu}}$$

$$e^{-\psi} = \mathrm{tr}\left(e^{-\beta(H + pV)}\right)$$

Entropie $\quad S(\overbrace{U, V}^{\langle M^\nu \rangle}) = k\left[\beta \cdot U + p\beta V - \Psi(\overbrace{T, p}^{\lambda_\nu})\right]$

mit $\beta = \beta(U, V) = \frac{1}{kT}$

$p = p(U, V)$

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \beta}\right)_p = U \;, \quad \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \left(\frac{p}{kT}\right)}\right)_\beta = V$$

int. λ_ν $\quad$ ext. $\langle M^\nu \rangle$

Gibbs'sche Fundamentalrelation

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T}}_{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V} dU + \underbrace{\frac{p}{T}}_{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U} dV$$

Energie $\quad U(S, V) = TS - pV + kT\Psi(T, p)$

$dU(S, V) = T dS - p dV$

Legendre-Trafo bezgl. $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ und $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

$$\boxed{G(T, p) = U - TS + pV = kT\Psi(T, p)}$$

$$= -kT \ln \mathrm{tr}\left(e^{-\beta(H + pV)}\right)$$

Gibb'sche freie Energie

auch Zustandsfunktion, die das System eindeutig beschreibt

$$dG(\underbrace{T,p}_{\text{natürliche Variablen}}) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$