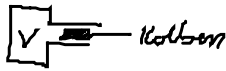


## Fortsetzung Druckensemble

Bekannte Mittelwerte  $\langle H \rangle = U$   
 $\langle H^2 \rangle = \langle \hat{V} \rangle = V$

$$\rightarrow \beta = \frac{1}{kT} = \lambda_1$$

$$\lambda_2 = \frac{P}{kT}$$



↑  
intensive  
Konjugatvariablen

Gibb'sche Fundamentallrelation

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad \rightarrow \quad TdS = dU + pdV$$

Phänomenologisch: Energieerhaltungssatz

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

↓  
vom System  
rückwärts aufgenommen  
Wärme

↓  
am System quasistatisch  
gelistete Arbeit

Bemerkung:  $Q, W$  sind keine Zustandsfunktionen, daher  
 $\delta Q, \delta W$  keine exakten Differentiale

aber integrierende Faktoren erzeugen totales tot. Diff.

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

• Zur Unterscheidung der Differentiale  $dU$  und  $\delta Q, \delta W$

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

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

► Exakte Differenzial sind spezielle Differenzialformen:

$$df = \sum_v g_v dz^v \quad \text{mit} \quad g_v = \frac{\partial f}{\partial z^v}$$

Es gilt:

(i)  $df$  ist exakt

$\iff$

$$\boxed{\frac{\partial g_v}{\partial z^\mu} = \frac{\partial g_\mu}{\partial z^v}}$$

Integrabilitäts-  
bedingung

Beweis: " $\implies$ "  $\frac{\partial^2 f}{\partial z^\mu \partial z^v} = \frac{\partial^2 f}{\partial z^v \partial z^\mu}$

" $\impliedby$ " aus  $\frac{\partial g_v}{\partial z^\mu} = \frac{\partial g_\mu}{\partial z^v}$  folgt für  $\psi := \int dz^v g_v$ :

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

also  $\psi = f \quad g_v = \frac{\partial f}{\partial z^v}$

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

(iii) Integrierender Faktor:

Falls  $S_a$  kein exaktes Differenzial aber  $g(z)$  ex. so dass  $g S_a = df$  exaktes Differenzial, dann heißt  $g(z)$  integrierender Faktor:  $g g_v = \frac{\partial f}{\partial z^v}$

Zusammenfassung:

class. Mechanik  
 $\xi = (p, q) \in \Gamma$

qm. Umkehrung  
 $\longrightarrow$

QM  
 $(\psi) \in \mathcal{H}$

↓ kl. Statistike

$$\langle M \rangle = \int d\xi \rho(\xi) M(\xi)$$

↓ q. Statistike

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

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

$P_{\alpha}$

$$I(\rho) = -\text{tr}(\rho \ln \rho)$$

verallgemeinerte  
kan. Verteilung

↓  $I(\rho)$  minimal

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

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

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

↑  
Zustandssumme

$$= -\ln \text{tr}(e^{-\lambda_{\nu} M^{\nu}})$$

$$\Rightarrow I = -\text{tr}(\rho (\psi - \sum \lambda_{\nu} M^{\nu})) = \psi - \sum \lambda_{\nu} \langle M^{\nu} \rangle$$

( $I$  ist Legendre Transform  
von  $\psi$ )

↓ Mittelwerte

$$S(\{M^{\nu}\}) = -k I(\{M^{\nu}\}) = -k \text{tr} \rho \ln \rho$$

Entropie

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

$$\frac{\partial \psi}{\partial \lambda_\nu} = \langle M^\nu \rangle$$

Relation zwischen ext. Variablen und intensiven konjugierten Kontaktvariablen  $\lambda_\nu$

$$\frac{\partial S}{\partial \langle M^\nu \rangle} = k \lambda_\nu$$

← nutzbar zur Definition der phänomenologischen ext. Variablen  $(p, T)$

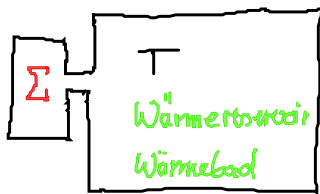
$$\Leftrightarrow \boxed{dS = k \lambda_\nu d \langle M^\nu \rangle}$$

Gibb'sche Fundamentall-  
relation

## 2.5. Spezielle Verteilungen

- Angabe von einem Satz von Mittelwerten  $\langle M^\nu \rangle$   
oder Satz von intensiven Parametern  $\lambda_\nu$   
↗ durch Kontakt mit Reservoir festgelegt
=> Verteilung eindeutig definiert

### (i) Kanonische Verteilung



Wärmeaustausch mit Reservoir

$$g = \frac{1}{z} e^{-\beta H(\xi)}$$

$$z = \text{tr} e^{-\beta H} = e^{-\psi}$$

$\langle H \rangle$   
 $\langle H \rangle$

Entropie  $S(U) = -k I(U) = k [\beta U - \psi(\beta)]$  wegen (\*)

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

↓

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

Wunsch: Potenzial, das von T abhängt

Weg: Legendre Trafo

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

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

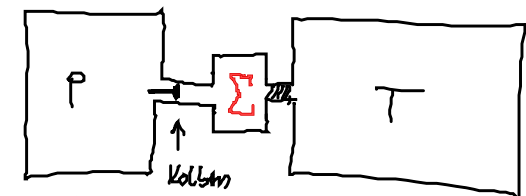
↑                      ↑  
alte                      neue Variable

$$F(T) = U - TS = kT \psi(\beta) = -kT \ln Z$$

↑  
Freie Energie

(Helmholtz'sche freie Energie)

(ii) Druck - Ensemble



Druckreservoir

Wärmebad

"Wärmekontakt  
+  
mechan. Arbeitskontakt"

$$g = e^{\psi - \frac{\lambda \cdot M^p}{\beta(H + pV)}}$$

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

Entropie

$$S(U, V) = k \left[ \beta \cdot U + p \beta V - \chi(T, p) \right]$$

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

$$p = p(U, V)$$

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

↑  
int.  $\lambda_V$

↑  
ext.  $\langle M^V \rangle$

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

$$dU(S, V) = Tds - pdV$$

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

$$G(T, p) = U - TS + pV = kT \chi(T, p)$$

↑

Gibb'sche freie Energie

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

auch Zustandsfunktion, die das System eindeutig beschreibt

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

↪

↳ natürliche Variablen