Statist. Op. $\hat{\varrho} = \sum_\alpha p_\alpha \underbrace{|\alpha\rangle\langle\alpha|}_{\text{Proj. auf } |\alpha\rangle}$

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

Informationsmaße

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

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

Informationsgewinn: $K(\varrho, \varrho') = \mathrm{tr}[\hat{\varrho}(\ln \hat{\varrho} - \ln \hat{\varrho}')] \geq 0$

Verallg. kanon. statist. Operator

Vorurteilsfreie Schätzung unter

Nebenbed. $\mathrm{tr}\,\hat{\varrho} = 1$

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

Vor.: Die reinen Zustände $|\alpha\rangle\langle\alpha|$ haben

gleiche a-priori-Wahrscheinlichkeit

$|\alpha\rangle$ ist durch Maximalmessung geg.

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

Norm. $\mathrm{tr}\,\hat{\varrho} = 1 \quad \Rightarrow e^\psi\, \mathrm{tr}\, e^{-\lambda_\nu \hat{M}^\nu} = 1 \Rightarrow e^{-\psi} = \mathrm{tr}\, e^{-\lambda_\nu \hat{M}^\nu} = Z$

$$\Rightarrow \psi = -\ln \mathrm{tr}(e^{-\lambda_\nu \hat{M}^\nu})$$

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

Kanon. statist. Op.: $\hat{\varrho} = Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}}$

$Z = \mathrm{tr}(e^{-\beta \hat{H}})$

großkan. statist. Op.: $\hat{\varrho} = \Xi^{-1} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}$

Fermionen
Bosonen
$\langle \hat{N} \rangle = \mathrm{tr}(\hat{\varrho} \hat{N})$ → Fermivert. / → Bosevert.

2.4 Entropie von Gleichgewichtszuständen

Einheitl. Notation für klass. und QM:

$$\langle M \rangle = \mathrm{tr}(\varrho M) \; \begin{cases} \int d\xi\, \varrho(\xi) M(\xi) & \text{klass.} \\ \mathrm{tr}(\hat{\varrho} \hat{A}) & \text{qm.} \end{cases}$$

Def.: Extensive thermodyn. Var. sind additiv bei Systemzus.setzung

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

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

z.B.: Volumen V

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

("extension of system")

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

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

z.B.: Druck p (mech. Gleichgew.)
Temp. T (thermisches Gleichg.)

allg.: λ_ν heißt **thermodyn. konjugierte intensive Kontaktvar.** zu $\langle M^\nu \rangle$
(Lagrange-Multipl.)

NB: ext. Var. $\langle M^\nu \rangle \longrightarrow$ Dichte $m^\nu = \dfrac{\langle M^\nu \rangle}{V}$
intensive, aber **nicht** thermodyn. konjug. Kontaktvar.

Satz:

$$\underbrace{\overbrace{\Sigma_1 \longleftrightarrow \Sigma_3}^{\lambda_1 = \lambda_3} \qquad \Sigma_2 \longleftrightarrow \Sigma_3}_{\lambda_2 = \lambda_3} \quad \Longrightarrow \quad \underbrace{\Sigma_1 \updownarrow \Sigma_2}_{\lambda_1 = \lambda_2}$$

„Transitivität"

Absolutes Gleichgewicht

$$\Sigma_1 \leftrightarrow \Sigma_2 \leftrightarrow \dots$$

alle Subsysteme miteinander im Gl.

Relatives Gleichgewicht (gehemmtes Gleichgew.)

$$\Sigma_1 \not\leftrightarrow \Sigma_2$$

Subsysteme in sich im Gl., aber nicht untereinander

Thermodyn. Prinzip: Zu jeder ext. thermodyn. Var. $\langle M^\nu \rangle$ gibt es eine „Wand" oder Hemmung, die bzgl. deren Austausch isolierend ist.

z.B.: $V \longrightarrow$ unverschiebbare Wand (p)
$U \longrightarrow$ wärmeisolierende Wand (T)

$N \longrightarrow$ nicht permeable Wand (μ)

$Q \longrightarrow$ elektr. isolierende Wand

Explosives Gas : gehemmtes Gl. der chem. Komponenten bis zur Zündung oder Zugabe eines Katalyse

Einführung einer weiteren extensiven thermodyn. Größe Entropie S $\longrightarrow$ Existenz irrev. Prozesse

Entropie-Postulat (Clausius 1860, Phänomenolog. Thermodyn.)

Zu jedem isolierten thermodyn. System gibt es eine eindeutige Zustandsfkt. $S(\langle M^1\rangle, \ldots, \langle M^n\rangle)$, die mit wachsender Zeit nicht abnimmt.

Def.: Zustandsfkt. hängt nur vom thermodyn. Zustand, nicht von der Vorgeschichte (Prozessführung) ab.

Verknüpfung der Statistik mit der Phänomenolog. Thermodyn. (Fundamentalzus.-hang)

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

$k = 1{,}38 \times 10^{-23}\ \frac{J}{K}$ = Boltzmann-Konstante

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

eindeutig abh. von $\langle M^\nu \rangle$
durch Prinzip der vorurteilsfreien Schätzung ($S \doteq \max.$)

$\Rightarrow$ Statist. Begründung der Gleichgewichtsthermod.

<u>Eigenschaften der Entropiegrundfkt. $S(\langle M^1 \rangle, \ldots \langle M^m \rangle)$</u>

(i) I ist additiv für <u>unkorrel.</u> Subsysteme

$\Rightarrow$ S extensiv

(ii) <u>Gibbs'sche Fundamentalgl.</u>

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

$$dI = -\lambda_\nu \, d\langle M^\nu \rangle \qquad \frac{\partial I}{\partial \langle M^\nu \rangle} = -\lambda_\nu$$

Anwend. kanon. Verteilung

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

$$\underline{\frac{\partial S}{\partial U}} = k\beta =: \underline{\frac{1}{T}} \qquad \left(\underbrace{dS = \frac{dU}{T} = \frac{\delta Q_{rev}}{T}}_{\text{Phänomenologie}} \right)$$

Def. der <u>absoluten Temp.</u> T : $\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$

β thermodyn. konj. intensive Var. zu U

$\Rightarrow$ Bei Energieaustausch $\Sigma_1 \leftrightarrow \Sigma_2$ ist T im Gleichgew. gleich.