

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

$$dS = k \lambda_\nu d\langle N^\nu \rangle \quad \text{Gibb'sche Fundamentalgl.}$$

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

Quasistatischer Prozess (reversibel)

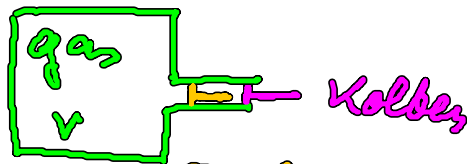
Folge von Gleichgewichtszuständen

Voraussetzung: **Zeithalbwertung**
Prozengeschwindigkeit \ll **Einstellung des Gleichgewichts**

Arbeitsbeispiel (äußere Parameter):

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

z.B. Volumen V



quasistat. geleistete Arbeit am System

$$\delta W = -p dV \quad \left(\begin{array}{l} > 0 \text{ falls } dV < 0 \\ \text{Kompression} \end{array} \right)$$

p Druck

Druckensemble

$$\text{tr}(\hat{\rho} \hat{H}) = U$$

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

$$\text{tr}(\hat{\rho} \hat{V}) = V$$

fluktuierendes
Volumen

$$\lambda_2 = \textcircled{2}$$

$$\Rightarrow \hat{\rho} = \exp(\gamma - \beta \hat{H} - \lambda_2 \hat{V}), \quad S = -k \ln(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k \ln(\hat{\rho} (\gamma - \beta \hat{H} - \lambda_2 \hat{V}))$$

$$dS = \underbrace{k\beta}_{\frac{1}{T}} dU + k\lambda_2 dV$$

$$= -k(\gamma - \beta \underbrace{\ln \hat{H}}_U - \lambda_2 \underbrace{\ln \hat{V}}_V)$$

$$S(U, V) = k(-\gamma + \beta U + \lambda_2 V)$$

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

$$\Rightarrow \boxed{dU = T dS - p dV}$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{Energieerhaltungssatz})$$

von System
reversibel
aufgenommen.
Wärmeenergie

an System
quasiostat.
geleistete
Arbeit

$S(U, V)$

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

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

dU totales (exaktes) Differenzial einer Zustandsfkt.

δQ ist Pfaff'sche Differentialform $\delta Q = \sum_i g_i(z^1, z^2, \dots) dz^i$

Exakte Differenziale sind spezielle Differentialformen:

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

Es gilt:

(i) df ist exakt \Leftrightarrow

$$\frac{\partial g_{\nu}}{\partial z^{\mu}} = \frac{\partial g_{\mu}}{\partial z^{\nu}}$$

(Integrierbarkeits-)bedingung

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

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

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

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

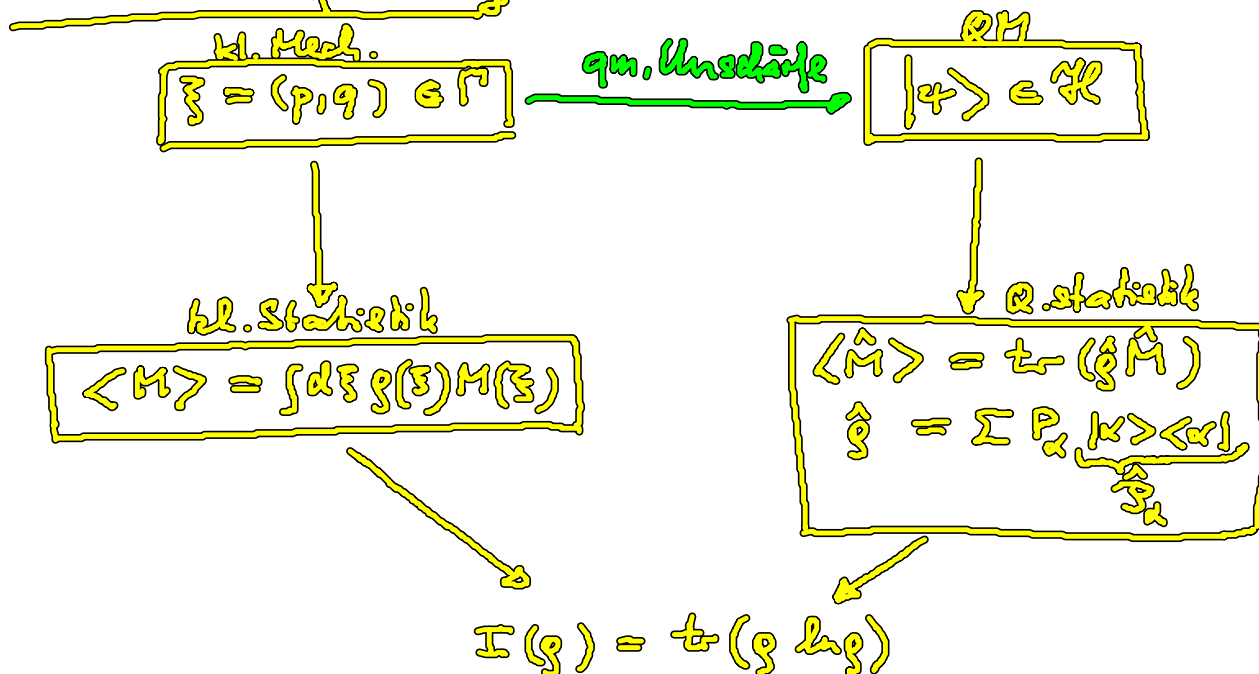
(ii) df ist exakt $\Leftrightarrow \oint df = 0$

(iii) Integrierender Faktor

Falls δa kein exaktes Differential ist, aber $g(z)$ ex. so dass $g \delta a = df$ exaktes Differential, dann heißt $g(z)$ integrierender Faktor:

$$g g_{\nu} = \frac{\partial f}{\partial z^{\nu}}$$

Zusammenfassung:



↓ $I(\rho)$ min

verallg.
kanon.
Verteil.

$$\rho = \exp(\psi - \lambda_\nu M^\nu)$$

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

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

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

Int. Var. λ_ν

Zustandsfkt.

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

Entropie

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

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

Rel. ext. Var. \leftrightarrow thermodyn. konj. int. Par. λ_ν

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

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

phänomenolog. Def. der intensiven Var.

$$\hookrightarrow dS = k \lambda_\nu d\langle M^\nu \rangle$$

Gibbs'sche Fundamentalg.

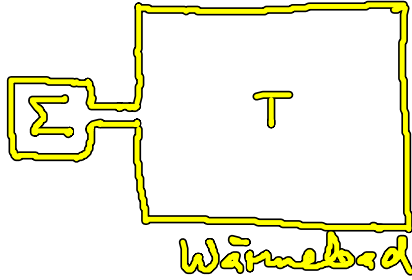
2.5. Spezielle Verteilungen

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

Art des Kontakt mit der Umgebung ?

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

(i) Kanonische Verteilung



Wärmeaustausch

$$g = Z^{-1} e^{-\beta H}$$

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

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

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

mit $\beta = \beta(U)$ wegen $U = \frac{\text{tr}(H e^{-\beta H})}{\text{tr}(e^{-\beta H})} = \frac{\partial \psi}{\partial \beta}$

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

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

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

Legendre - Trafo von $U(S)$ mit $dU = T dS$ ($T = \frac{\partial U}{\partial S}$)

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

(Helmholtz'sche) Freie Energie