

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

reiner Zustand  $\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi|$

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

Informationsmaße

Shannon-Information:

$$\mathbb{I}(\rho) = \sum_{\alpha} P_{\alpha} \ln P_{\alpha} = \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$$

$$= \sum_{\beta} \langle \beta | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | \beta \rangle$$

$$= \sum_{\beta, \alpha} P_{\alpha} \underbrace{\langle \beta | \alpha \rangle}_{\delta_{\alpha\beta}} \langle \alpha | \beta \rangle \ln P_{\alpha}$$

NB:  $\ln \hat{\rho}$  ist definiert durch Spektraldarstell.  $\ln \hat{\rho} = \sum_{\alpha} \ln P_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|$

Informationsgewinn:  $K(\rho, \rho') = \text{tr}[\hat{\rho}(\ln \hat{\rho} - \ln \hat{\rho}')] =$

(Eigenschaften wie klass.:  $K \geq 0$ )

Verallgemeinertes kanon. statist. Op.

Vorurteilsfreie Schätzung unter Nebenbed.

$$\text{tr} \hat{\rho} = 1$$

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

$$\nu = 1, \dots, m$$

Voraussetzung: Die reinen Zustände  $|\alpha\rangle$  haben gleiche a-priori Wahrscheinl.,  $|\alpha\rangle$  ist durch Maximalmessung geg.

$$\Rightarrow \hat{\rho} = \exp(\psi - \lambda_{\nu} \hat{M}^{\nu}), \quad \psi = -\ln \text{tr}(\exp\{-\lambda_{\nu} \hat{M}^{\nu}\})$$

NB: Die  $\hat{M}^v$  müssen nicht miteinander kommutieren,  
aber  $[\hat{M}^v, \hat{H}] = 0 \quad v=1, \dots, m$   
damit sie Erhaltungsgrößen sind (thermodyn. Gleichg.)

Kanon. statist. Op.  $\hat{\rho} = Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}}$   $Z := \text{tr}(e^{-\beta \hat{H}})$

## 2.4 Entropie von Gleichgewichtszuständen

Einheitliche Notation für klass. Mech. und QM:

$$\langle M \rangle = \int d\Gamma \rho(\Gamma) M(\Gamma) = \text{tr}(\rho M)$$

Def.: Extensiv thermodyn. Var. sind additiv bei

Systemzusammensetzung:

$$\text{Gesamtsystem } \Sigma = \Sigma_{\text{I}} + \Sigma_{\text{II}}$$

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

Beispiele: Volumen  $V$

	innere Energie $U$	} $\sim V$ ("extension of system")
	Teilchenzahl $N$	
(integrale)	Magnetisierung $M$	
	El. Ladung $Q$	

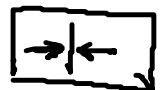
Def.: Intensive thermodyn. Var. nehmen bei

thermodyn. Gleichgewicht zwischen 2 Subsystemen denselben Wert an:

$$\text{Intensive Var. } \lambda = \lambda_{\text{I}} = \lambda_{\text{II}}$$

Beispiele: Druck  $p$  (mech. Gleichgewicht)

Temp.  $T$  (thermisches Gleichgew.)

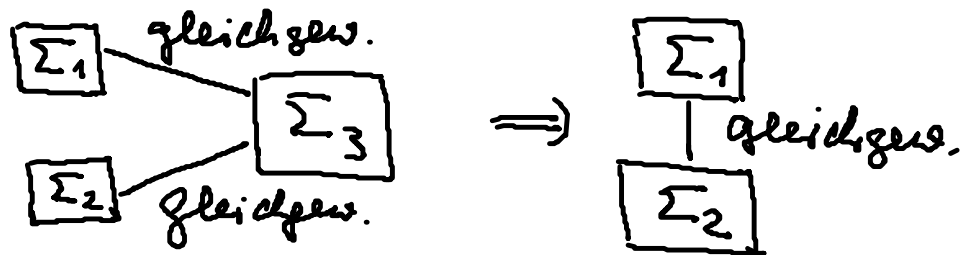


allg.:  $\lambda_v$  heißt thermodyn. konjugierte intensive Kontaktvariable zu  $\langle M^v \rangle$

(Lagrange-Multiplikatoren)

NB : Die aus den extensiven Var.  $\langle M^v \rangle$  gebildeten  
Dichten  $m^v = \frac{\langle M^v \rangle}{V}$  sind intensiv, aber  
nicht thermodyn. konjug. Kontaktvariable.

Satz :



(Transitivität)

folgt aus "Gleichheit der intensiven Parameter

$$\begin{aligned} \lambda_1 = \lambda_3 \\ \lambda_2 = \lambda_3 \end{aligned} \Rightarrow \lambda_1 = \lambda_2$$

Absolutes Gleichgewicht : alle Subsysteme sind  
miteinander im Gleichgewicht

Relatives Gleichgewicht (gehemmtes Gleichgewicht)

Subsysteme sind in sich im Gleichgew.,  
aber nicht untereinander



Thermodyn. Prinzip : Zu jeder extensiven thermodyn.  
Var.  $\langle M^v \rangle$  gibt es eine <sup>Wand</sup> oder Hemmung,

die bzgl. deren Austausch isolierend ist.

Beispiele :  $V \rightarrow$  unverschiebbare Wand



$U \rightarrow$  wärmeisolierende Wand

$N \rightarrow$  nicht permeable Wand

$Q \rightarrow$  elektr. isolierende Wand

Explosives Gas: gehemmtes Gleichgewicht der chem. Komponenten bis zur Zündung oder Zugabe eines Katalysators

Einführung einer weiteren extensiven thermodyn. Größe:

Entropie  $S \rightarrow$  Existenz irreversibler Prozess

Entropie-Postulat (Clausius 1860, Phänomenolog. Thermodynamik)

Zu jedem isolierten thermodyn. System gibt es eine eindeutige Zustandsfunktion

$S(\langle M^1 \rangle, \dots, \langle M^m \rangle)$ , die mit wachsender Zeit nicht abnimmt.

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

Verknüpfung der Statistik mit der Phänomenolog. Thermodynamik (Fundamentabz.hang):

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

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = \text{Boltzmann-Konstante}$$

$I$  = Shannon-Information (kann nicht zunehmen nach der letzten Messung)  
eindeutig abh. von  $\langle M^v \rangle$  durch Prinzip der vorurteilsfreien Schätzung ( $S \stackrel{!}{=} \max.$ )

$\Rightarrow$  Statist. Begründung der Entropiegrundfkt.  
 $S(\langle M^1 \rangle, \dots, \langle M^m \rangle)$

(i)  $I$  ist additiv für unkorrel. Subsysteme

$\Rightarrow S$  ist extensiv

(ii) gibbs'sche Fundamentalgl.

$$\boxed{dS = k\lambda_v d\langle M^v \rangle} \quad \text{mit} \quad \boxed{\frac{\partial S}{\partial \langle M^v \rangle} = k\lambda_v}$$

Anwendung:  $k\beta dU = dS$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = k\beta =: \frac{1}{T} \quad \text{Def. der absoluten Temp.}$$

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

$\beta$  thermodyn. konjug. intensive Var. zu  $U$

$\Rightarrow$  Bei Energieaustausch zwischen 2 Subsystemen ist  $T$  im Gleichgewicht gleich.