

2.3.3.2. Gibbs - Tandemanrelation

$$dS = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \left(d \langle g_{\nu} \rangle - \sum_{\alpha} \langle \partial_{u_{\alpha}} g_{\nu} \rangle du_{\alpha} \right)$$

- legt die Zustandsgleichungen der Thermodynamik / statistischen Physik fest
- ergibt sich direkt aus der Entropie

Herleitg. Start mit Entropiedefinition:

$$S = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \langle g_{\nu} \rangle + k \ln Z, \quad \text{bilde vollst. Diff.}$$

$$dS = k \sum_v \left(d\lambda_v \langle f_v \rangle + \lambda_v d\langle f_v \rangle \right)$$

$$+ k \frac{dz}{z}$$

verwende:

$$\langle f_v \rangle = - \frac{\partial z}{\partial \lambda_v} \frac{1}{z}$$

$$z = \text{sp} \left(e^{-\sum_v \lambda_v f_v} \right)$$

$$dS = k \sum_v \left(d\lambda_v \left(- \frac{\partial z}{\partial \lambda_v} \frac{1}{z} \right) + \lambda_v d\langle f_v \rangle \right)$$

$$+ k \frac{dz}{z}$$

drück dz aus: $z = z(h_\alpha, \lambda_v)$, denn $f_v = f_v(h_\alpha)$
(spw es sich um Operatorprodukt)

$$dz = \sum_v \frac{\partial z}{\partial \lambda_v} d\lambda_v + \sum_\alpha \frac{\partial z}{\partial h_\alpha} dh_\alpha \quad (\text{vollständige Diff})$$

einsetzen in dS :

$$dS = k \sum_v \left(d\lambda_v \left(- \frac{\partial z}{\partial \lambda_v} \frac{1}{z} \right) + \lambda_v d\langle f_v \rangle \right) + k \left(\sum_v \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \lambda_v} d\lambda_v + \sum_\alpha \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial h_\alpha} dh_\alpha \right)$$

$$= k \sum_v \lambda_v d\langle f_v \rangle + k \sum_\alpha \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial h_\alpha} dh_\alpha$$

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{z} \operatorname{sp} \left(\frac{\partial}{\partial h_{\alpha}} e^{-\sum_{\mu} \lambda_{\mu} f_{\mu}(h_{\alpha})} \right) dh_{\alpha}$$

$$- \sum_{\mu} \lambda_{\mu} \sum_{\alpha} \operatorname{sp} \left(\frac{e^{-\sum_{\mu} \lambda_{\mu} f_{\mu}}}{z} \partial_{h_{\alpha}} f_{\nu}(h_{\alpha}) \right)$$

$$dS = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \left(\underline{d\langle f_{\nu} \rangle} - \sum_{\alpha} \langle \partial_{h_{\alpha}} f_{\nu} \rangle \underline{dh_{\alpha}} \right) \quad \checkmark$$

Bemerkung zu fitts-Relation:

- man sieht: $S = S(\langle f_{\nu} \rangle, h_{\alpha})$, d.h. die Variable von der die Entropie abhängt sind bestimmt.
- man findet eine wohlgeordnete Kraft λ_{ν} :

$$M_{\nu, \alpha} = - \langle \partial_{h_{\alpha}} f_{\nu} \rangle$$

(kann mit Leben erfüllt werden)

- da man weiß:

$$dS = \sum_{\nu} \frac{\partial S}{\partial \langle f_{\nu} \rangle} \underline{d\langle f_{\nu} \rangle} + \sum_{\alpha} \frac{\partial S}{\partial h_{\alpha}} \underline{dh_{\alpha}} \quad \equiv \quad 1$$

$$dS = k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \left(d \langle f_{\nu} \rangle + \sum_{\alpha} H_{\nu, \alpha} d h_{\alpha} \right)$$

ergeben sind:

<p><u>Gleichung f. Lagrange faktoren:</u></p> $k \lambda_{\nu} = \partial_{\langle f_{\nu} \rangle} S$	<p><u>Zustandsgleichung:</u></p> $k \sum_{\nu} \lambda_{\nu} H_{\nu, \alpha} = \partial_{h_{\alpha}} S$
--	---

Ziel:

• S mikroskopisch zu berechnen

→ einsetzen in Zustandsgleichung.

• Interpretation

Programme der
Statistischen Physik

2.4. Ein Beispiel: Großkanonisch Ensemble

2.4.1. Definition

nehmen als Observable / Beobachtungsgröße:

$$f_1 = H, \quad f_2 = N \quad \rightarrow \text{wird beobachtet u. dabei in}$$

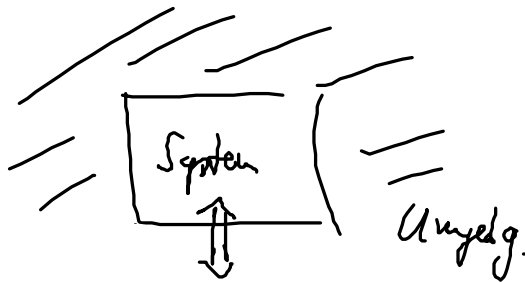
Hamiltonoperator

Teilchenzahl

"Mittel" festgelegt

$\hat{=}$ Fluktuationen um diese Mittelwerte $\langle H \rangle, \langle N \rangle$

Interpretation:



Teilchen- und Energieaustausch zugelassen

Das Maß d. Austauschs wird d. $\lambda_0 = \lambda_1 / 2$ festgelegt

gk-stat. Operator:

$$R_{gk} = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

↑
großkanonisch

$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= \beta \\ \lambda_2 &= -\beta\mu \end{aligned} \right\}$
 bisher nur wenn Ableitungen
 wieder interpretiert werden

2.4.2 Entropie S_{gk}

$$S = S(E, N, V) = k\beta E - k\beta\mu N + k \ln Z_{gk}(\beta, \mu, V)$$

↑

$$H = H(V)$$

$$J_1 = J_1(\mu_2)$$

2.4.3. Lagrangeparameter ?

Was ist μ : im Export von P_{gas} wird erreicht, das :

μ bestimmt die Energie die man braucht um 1 Teilchen
des System hinzuzufügen für $\Delta N = 1$

μ wird chemisch Potential genannt

(kommt aus Beschd. v. chem. Reaktion bei der sich die
Teilchenzahl ändern kann)

Lagrangeparameter 1 $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} = k_B$

hier schreibt man die
Variablen hin, die konstant bleiben,

$$S = S(E, N, V)$$

Lagrangeparameter 2 $\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = -k_B \mu$

Zustandsgleichung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}$$

$$= k \sum \lambda_{\nu} M_{\nu, \alpha}$$

← *verallgemeinert Kraft, zu Interpretieren*

$$S = k\beta E - k\beta\mu N + k \ln Z_{gk}(P, \mu, V)$$

↑
von 2.4.2.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = k \frac{\partial}{\partial V} (\ln Z_{gk}) = k \frac{1}{Z_{gk}} \frac{\partial Z_{gk}}{\partial V}$$

$$= k \frac{1}{Z_{gk}} \frac{\partial}{\partial V} \text{Sp} \left(e^{-\beta(H - \mu N)} \right)$$

← *H(V)*

$$= -k\beta \frac{1}{Z} \text{Sp} \left(\frac{\partial H}{\partial V} e^{-\beta(H - \mu N)} \right)$$

↑
verallgemeinert Kraft

$$\equiv k\beta P$$

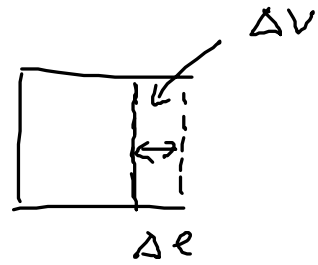
↑
Druck

Die Def. von chemisch Potential, Druck und auch Temperatur (gleich) muss d. Exp. bestätigt werden und hier plausibel gemacht werden
 $\mu \rightarrow$ plausibel gemacht.

$$p = -sp \left(\frac{\partial H}{\partial V} \quad R_{jk} \right)$$



$\frac{\Delta E}{\Delta V} \hat{=} \bar{F}$ Energie ändg. bei
Volumen ändg.



$$\Delta E = F \cdot \Delta l$$

$$\Delta V = A \Delta l$$

↑ Fläche

$$\frac{\Delta E}{\Delta V} = \frac{F}{A} = \text{Kraft pro Fläche}$$

Vorzeichen sorgt für Druckzunahme, wenn $\Delta V < 0$.

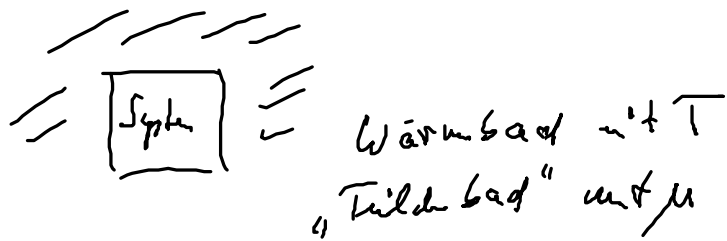
→ mit gleicher p ist nicht definiert.

definiere auch p und μ auch noch Temperatur T :

$$T^{-1} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad \text{ist zunächst rein Definition}$$

$$\text{aus } \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = k\beta \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Damit ist der Lagrangeparameter β über die Temperatur T festgelegt



Zusammenfassung der 3 Grundgl. d. gk. -Potenzial

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = k_B, \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E}$$

Zustandsgl.

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_{gk}}{\partial V} \right)_{N, E}$$

Zur Beachtung: Das gk. Ensemble ist ein fluctuationsensemble,
 fluktuiert: keine Dynamik (zeitlich)

$$\dot{p} \propto [H, p] \rightarrow 0 \Rightarrow \dot{p} = 0 = \underline{\underline{R}}$$

\parallel
 $R_{gk}(H, N)$, weil $[H, H], [N, H]$

2.4.4. Temperatur, chem. Potenzial, Druck und Mittelwert HS des TD

System

N_1, V_1, E_1	N_2, V_2, E_2	← isoliert
$\downarrow S_1$	$\downarrow S_2$	

↑
beispiel,
Gesamtsystem V, N, E, S

$dE = 0$, wenn $E = E_1 + E_2$

$dN = 0$, wenn $N = N_1 + N_2$

$dV = 0$, wenn $V = V_1 + V_2$

$dS = 0$, wenn $S = S_1 + S_2$

zu zeigen

$V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$ ist trivial

Gesamtenthropie S wird als additiv behauptet:

$S \propto sp(p \ln p)$, p : Gesamtsystem

$p = p_1 p_2 \rightarrow$ bedingt statistische Unabhängigkeit,
d.h. freuzfeld soll vernachlässigbar klein sein.

$$\begin{aligned}
 S &\propto sp(p_1 p_2 \ln(p_1 p_2)) \\
 &= sp(p_1 p_2 (\ln p_1 + \ln p_2)) \\
 &= sp_1 sp_2 (p_1 p_2 (\ln p_1 + \ln p_2)) \\
 &= \underbrace{sp_1(p_1 \ln p_1)}_{S_1} \underbrace{sp_2(p_2)}_1 + \underbrace{sp_2(p_2 \ln p_2)}_{S_2} \underbrace{sp_1(p_1)}_1 \\
 S &= S_1 + S_2
 \end{aligned}$$

analog gilt für $E = E_1 + E_2$.

