

Mathematische GrundlagenZufallsvariable

Eine Größe X , die Werte x abhängig von Elementen e einer Ereignismenge E annimmt. Wert von X steht bei jeder Beobachtung nicht fest, sondern nur die W-keit ist bekannt.

Sei $e \in E$ Ereignis, P_e W-keit dafür
dann gilt bei insgesamt N Versuchen

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_e}{N} = P_e, \quad N_e \text{ Anzahl der Beobachtungen mit Ereignis } e$$

W-keitsdichte

Sei $w(x)$ Wahrscheinlichkeitsdichte

$\Rightarrow w(x) \cdot dx$ W-keit, dass $X \in [x, x+dx]$

Es gilt: $\int_{-\infty}^{\infty} dx w(x) = 1$ (Normierung)

Summe aller ~~Ereignisse~~ W-keiten = 1

Mittelwert

$$\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx w(x) x \quad \text{auch Erwartungswert}$$

Wenn $F = F(X)$ (Funktion von Zufallsvariable)

$\Rightarrow F(X)$ Zufallsfunktion

$$\Rightarrow \langle F(X) \rangle = \int dx w(x) F(x)$$

Momente

$$x = \langle e^{-ikx} \rangle = e^{-ik\langle x \rangle} \Rightarrow \boxed{M_n = \left. \frac{d^n}{d(ik)^n} G(k) \right|_{k=0}}$$

n -tes Moment: $\mu_n = \langle X^n \rangle$, wobei $\mu_1 = \langle X \rangle$

$$\Rightarrow \text{Schwankungsquadrat: } (\Delta X)^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \\ = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle$$

Charakteristische Fkt.

Ist die Fouriertransf. der w -keitsdichte:

$$\chi(k) = \int dx e^{-ikx} w(x) = \langle e^{-ikx} \rangle$$

$$\Rightarrow w(x) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \chi(k) = \underline{\underline{e^{-ik\langle x \rangle}}}$$

$$\Rightarrow \chi(k) = \sum_n \frac{(-ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle \quad (\text{Taylor von } e^{ikX})$$

Für diskretes X gilt: \sum_x Werte für X

$$w(x) = p_1 \delta(x - \{x_1\}) + p_2 \delta(x - \{x_2\}) + \dots$$

mehrdimensionale Zufallsvariablen

Variable

Werte für \underline{X} :

$$\underline{X} = (X_1, X_2, \dots) \quad \underline{x} = (x_1, x_2, \dots)$$

\Rightarrow W-dichte: $w(\underline{x})$

\Rightarrow $w(\underline{x}) d\underline{x}$, Wkeit für ~~\underline{x}~~

$$\underline{X} \in [\underline{x}, \underline{x} + d\underline{x}]$$

$$\Rightarrow \langle F(\underline{X}) \rangle = \int d\underline{x} w(\underline{x}) F(\underline{x}) \quad \uparrow \text{Kubus}$$

Es gilt für mehrdimensionale ~~Vert.~~ Vert.

Korrelationen:

$$K_{ij} = \langle (X_i - \langle X_i \rangle)(X_j - \langle X_j \rangle) \rangle$$

wenn $K_{ij} = 0$, dann sind X_i und X_j

Falls $w(\underline{x}) = \prod_{i=1}^n w_i(x_i) \Rightarrow K_{ij} = 0, i \neq j$ unkorreliert

bzw.

falls:

$$w_1(x_1, \dots, x_n) = w_k(x_1, \dots, x_k) w_{n-k}(x_{k+1}, \dots, x_n)$$

$$\Rightarrow \{x_1, \dots, x_k\} \text{ und } \{x_{k+1}, \dots, x_n\}$$

statistisch unabh.

Bedingte W-keit

sei X n -dimensional; x_{k+1}, \dots, x_n
mit Sicherheit bekannt, dann \mathcal{Q} definiert
man die bed. W-keitsdichte:

$$w_{k|n-k}(x_1, \dots, x_k | x_{k+1}, \dots, x_n) = \frac{w_n(x_1, \dots, x_n)}{w_{n-k}(x_{k+1}, \dots, x_n)}$$

als W-dicht für x_1, \dots, x_k

Kumulanten

Entwicklung von $\chi(k)$ war $\chi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mathcal{Q}(-ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle$

$$\Rightarrow \ln \chi(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle, \text{ wobei}$$

$$\text{bzw. } \chi(k) = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle X^n \rangle \right] \text{ Kumulanten}$$

Kumulanten und Momente ~~sind~~ haben folgende Relation:

$$\langle\langle X^1 \rangle\rangle = \langle X^1 \rangle = \mu_1$$

$$\langle\langle X^2 \rangle\rangle = (\Delta X)^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \mu_2 - \mu_1^2$$

$$\begin{aligned} \langle\langle X^3 \rangle\rangle &= \langle X^3 \rangle - 3\langle X^2 \rangle \langle X \rangle + 2\langle X \rangle^3 \\ &= \mu_3 - 3\mu_2 \mu_1 + 2\mu_1^3 \end{aligned}$$

weitere
Erklärung
hier!



Zentraler Grenzwertsatz

Aussage über die Verteilung der Summe unabhängiger Variablen:

z.B. Energie
Schritte eines
Random Walks

~~Sei~~ Sei $Y = X_1 + X_2 + \dots + X_N$

$$N \rightarrow \infty$$

Dann ist $w(y)$ Gauß-Verteilung 
Grundlage dafür, dass bei $N \rightarrow \infty$ Aussage
über Y scharf wird! 

Beispiele:

a) System von nicht wechselw. Teilchen:

X_i = Energie des i -ten Teilchens

Y = Gesamtenergie

b) Random Walk

X_i = Zuwachs beim i -ten Schritt

Y = Position nach N Schritten

Es gilt:

$$a) \quad W(Y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N (\Delta X)^2}} e^{-\frac{(Y - \langle X \rangle N)^2}{2(\Delta X)^2 N}}$$

$$b) \quad \langle Y \rangle = N \langle X \rangle$$

~~Schwankungsbreite~~
Mittelwert

$$c) \quad \Delta Y = \Delta X \sqrt{N}$$

Schwankungs-
breite

$$d) \quad \frac{\Delta Y}{\langle Y \rangle} = \frac{\Delta X \sqrt{N}}{N \langle X \rangle} = \frac{\Delta X}{\langle X \rangle} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Rel.
Schwankung

"Verteilungsfunktionen" $\Rightarrow \boxed{\Omega}$: Anzahl aller möglichen Ereignisse

~~Maxwell-Boltzmann~~

1. Maxwell-Boltzmann

für die Vert.fkt.
(Vert.fkt. selbst
von exp. Charakter)

- r Teilchen unterscheidbar
- n Niveaus, beliebig viele Teilchen pro Niveau

Es gilt:

$$- \boxed{|\Omega| = n^r}$$

Maxwell-Boltzmann
Zahl aller mögl.
Ereignisse

$$- W_{MB,n}(\{(r_1, \dots, r_n) : r_i \in \{0, 1\}, \sum r_i = r\}) = \frac{r!}{n^r}$$

(W.keit, dass in r ausgewählten Niveaus genau 1 Teilchen zu finden ist).

$$- W_{MB,n}(\{(r_1 = r_1, \dots, r_n = r_n) : \sum r_i = r\}) = \frac{1}{n^r} \frac{r!}{r_1! \dots r_n!}$$

(W.keit, im ersten Niveau r_1 , im 2ten Niveau r_2 , im n-ten N. r_n Teilchen zu finden).

2. Bose-Einstein

- r Teilchen nicht unterscheidbar
- u Niveaus, beliebig viele Teilchen pro Niveau

(Vertauschen zweier Teilchen versch. Energieniveaus, gelten als eine Verteilung).

~~Es~~ Es gilt:

$$- |\Omega| = \frac{(r+u-1)!}{r!(u-1)!} = \binom{r+u-1}{r}$$

$$- W_{BE}(\dots) = \frac{1}{\binom{r+u-1}{r}} \quad \text{(Kombinationen mit Wdhlg.)}$$

(Wkeit, für bestimmte Konf. von r Teilchen)

3. Fermi-Dirac

- r Teilchen nicht unterscheidbar
- u Niveaus, nur 1 Teilchen pro Niveau

$$- |\Omega| = \frac{u!}{r!(u-r)!} = \binom{u}{r} \quad \text{Komb. ohne Wdhg.} \quad - P(\dots) = \frac{1}{\binom{u}{r}}$$

4. Gauß-Verteilung

$$P_x(\mu, \sigma) \equiv p(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, x \in \mathbb{R}$$

$\sigma = \Delta x$ • Standardabweichung

$\mu = \langle x \rangle$ Mittelwert

$x =$ Wert für Zufallsvariable

$$\Omega \equiv \mathbb{R}$$

5. Binomial-Verteilung

- N Teilchen

- Intervall $[0, L] = [0, a] \cap [a, L]$

- verteile N Teilchen auf beide

- Intervalle stochastisch

Es gilt:

$$\Rightarrow w_n = \left(\frac{a}{L}\right)^n \left(1 - \frac{a}{L}\right)^{N-n} \binom{N}{n}$$

(Wkeit, dass sich n Teilchen in $[0, a]$ befinden).

- $\langle n \rangle = \frac{a}{L} N$ Mittelwert

- $(\Delta n)^2 = \frac{a}{L} \left(1 - \frac{a}{L}\right) N$ Schwankungsquadrat

- $P(k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} \xrightarrow[n \rightarrow \infty]{P \gg 0}$ $P_k(\lambda) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}$ Poisson

Einführung in die stat. Mechanik (klassisch)

Makroskopisches System

- System aus $10^{13} - 10^{23}$ Teilchen
- Energiespektrum mit Abständen
 $E \propto e^{-\nu}$
- Lösung über mikroskopische Bewegungsgleichungen unmöglich

=> Beschreibung des Makrozustands (Vieltteilchensystem) durch ein stat. Ensemble von Mikrozuständen repräsentiert durch makroskopische Bestimmungsgrößen
 E, V, N, \dots

=> Verwendung von Verteilungsfunktionen und entspr. Bewegungsgleichungen (Liouville-Gleichung etc.)

Phasenraum (notwendig für weitere Betrachtungen)

- N Teilchen, 3 Dimensionen

=> Definiere Phasenraum (Γ -Raum),

der durch $6N$ Koordinaten
aufgespannt wird mit

q_{11}, \dots, q_{3N} Ortskoordinaten

p_{11}, \dots, p_{3N} Impulsen

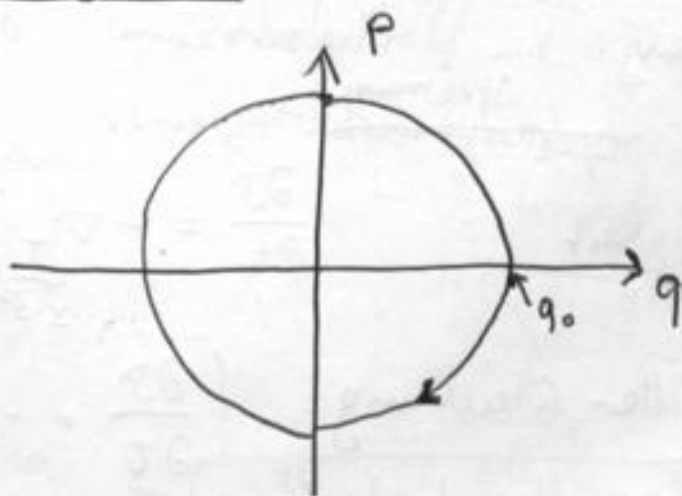
- mikroskopischer Zustand entspricht Punkt im Phasenraum
- Bewegung des Gesamtsystems entspricht Kurve im Phasenraum

Bsp.: 1D Harm. Oszillator

$$q = q_0 \cdot \cos(\omega t)$$

$$p = -m \cdot q_0 \cdot \omega \sin(\omega t)$$

Phasendiagramm



da für große N Phasenraum
hochdimensional (zu komplex), gibt man
für Vielteilchensysteme eine W-keitsdicht

$\rho(q, p, t)$ an, ... (Häufigkeit, mit

der ein Punkt im PR zu
Zeit t auftritt). $\int -\rho(p, q, t) \geq 0$

Zeitentwicklung von ρ gegeben durch

Liouville-Gleichung

Liouville-Gleichung

- gibt Zeitverlauf von $\rho(p, q, t)$
aufgrund der Hamilton-Funktion an

- System besitzt scharfe Anfangswerte
für: q_0, p_0 bei $t=0$

- Bewegung im Phasenraum entspricht
der ~~Hydrodynamik~~ ^{Strömung} einer incomp. ($\text{div } \underline{v} = 0$)

Flüssigkeit : $\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \nabla_{\underline{v} \cdot \underline{P}} \rho$

- Liouville-Gleichung: $\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$

- im Gleichgewichtszustand: $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ $\nabla_{\underline{v} \cdot \underline{P}} \rho = - \{H, \rho\}$

7/

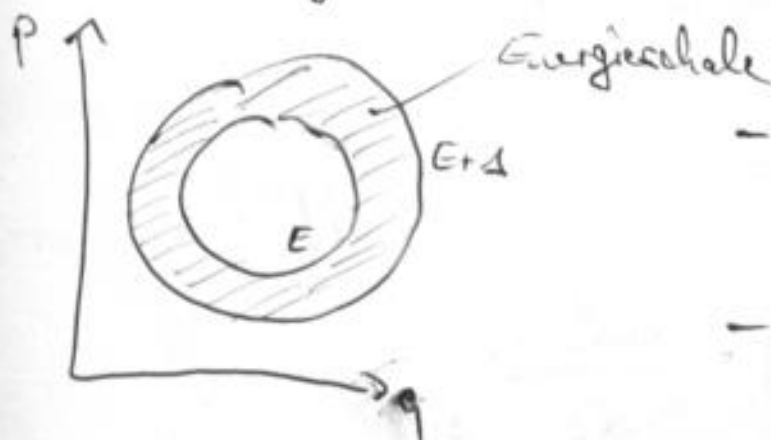
Gleichgewichtszustand

- auch stationäre Verteilung genannt
- $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = 0$
- hängt nur noch von Erhaltungsgrößen ab
- Mikrozustände ändern sich zwar noch, nicht aber obere Verteilung

Ensembles

1. Mikrokanonisches Ensemble

- isoliertes System
- feste Teilchenzahl N
- festem Volumen
- Energie im Intervall $[E, E + \Delta]$



- \mathcal{P} hängt nur von $H(p, q)$ ab (im GG)
- jeder Punkt im Γ -Raum gleich wahrscheinlich

die mikrokanonische Verteilungsfunktion lautet:

$$P_{HK} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E) \cdot \Delta} & E \leq H(p, q) \leq E + \Delta \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$\Omega(E) \cdot \Delta =$ Volumen
der Energieschale

für $\Delta \rightarrow 0$ gilt:

$$P_{HK} = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H(q, p))$$

Einheit ?

$E \Rightarrow$ gilt:

$$\int d\Gamma \cdot P_{HK} = 1, \quad d\Gamma = \frac{dq dp}{h^{3N} N!}$$

=?



$$\Rightarrow \boxed{\Omega(E) = \int \frac{dq dp}{h^{3N} N!} \delta(E - H(q, p))}$$

Anzahl
der Zustände
bei Energie
 E

Volumen innerhalb Phasenoberfläche
Energieschale:

$$\bar{\Omega}(E) = \int d\Gamma \theta(E - H(q, p))$$

$$\text{mit } \Omega(E) = \frac{d\bar{\Omega}(E)}{dE}$$

8/ ↓ Ergoden Hypothese (Seite 14)

⇒ Mikrokanonisches Ensemble

ideales Gas

- keine WW zwischen den Teilchen, keine Rotations- oder Schwingungsfreiheitsgrade

$$- H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V_{\text{Wand}}$$

- V_{Wand} berücksichtigt durch eine Einschränkung der Integration im Phasenraum auf Volumen V

Es gilt:

$$\bar{\Omega}(E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

$$\Omega(E) = \frac{V^N 2\pi m (2\pi m E)^{3N/2 - 1}}{h^{3N} N! \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!}$$

für große N :

$$\Omega(E) \approx \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3N/2} e^{5N/2} \frac{1}{E} \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Omega(E) \propto \left(\frac{V}{N}\right)^N \cdot E^{5/2}} \cdot \left(\frac{1}{N}\right)^{5N/2}$$

$$\boxed{S = k \cdot N \cdot \ln \left[\frac{V}{N} \cdot \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3/2} e^{5/2} \right]}$$

$E = \frac{3}{2} k_B N T$ innere Energie $C = \frac{3}{2} k_B N$ Wärmekapazität Sackur-Tetrode-Gleichung

Entropie des mikrokan. Ensembles

Allgemein

! - $S = -k \langle \log P \rangle = -k \int d\Gamma P \cdot \log P$

bzw.

- $S = k \cdot \log M$ (M Zustände mit
diskrete gleiche Wahrscheinlichkeit
Zustände $M=1 \Rightarrow S=0$)

bzw.
mikrokanonisch:

- $S_{HK} = k \cdot \log \cdot \Gamma(E)$

$$\Gamma(E) = \Omega(E)$$

- Maß für die Größe des zugänglichen Phasenraums

- Ungewißheit über den mikroskopischen Zustand des Systems

- S ist ~~prop~~ proportional zur Anzahl der Zustände in der Dichtematrix

- S wächst mit Relaxation zum Gleichgewicht (zu

Temperatur und Druck

Temperatur : $\frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial E} S(E)$

- da E nach oben beschränkt, (bei Spinsystemen), nimmt $S(E)$ bei steigender Energie wieder ab

=> negative Temperaturen

Druck:

T ist gleich bei 2 Systemen im Gleichgewicht $(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2})$. o.ter HS

- mittlere Kraft pro Flächeneinheit

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

$P = - \frac{\langle F \rangle}{A} = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$

stat. Definition

mech. Definition

=> $dS = \frac{1}{T} (dE + p dV)$

$\Leftrightarrow dE = T dS - p dV$ 1. Hauptsatz

Zwei-Niveau-System


- z. B. Spin-System

↳ z. B. Paramagnet in äußeren Magnetfeld

$$\hat{H} = -\mu_B \cdot H_M$$

↑ ↑ ↑
Hamilton magnet. Magnetfeld
 Moment

$$\Rightarrow \hat{H} = \sum_i -\hat{H}_i \sigma_i \quad ; \quad \sigma_i = \pm 1$$


$$\Omega(\epsilon) = \exp \left[-\frac{N}{2} (\epsilon+1) \ln \left(\frac{1-\epsilon}{2} \right) + (1-\epsilon) \ln \left(\frac{1+\epsilon}{2} \right) \right]$$

$$\epsilon = \frac{E}{N}$$

- $\log \Omega(\epsilon) \sim N$

- $\log \Omega(\epsilon) \sim N$

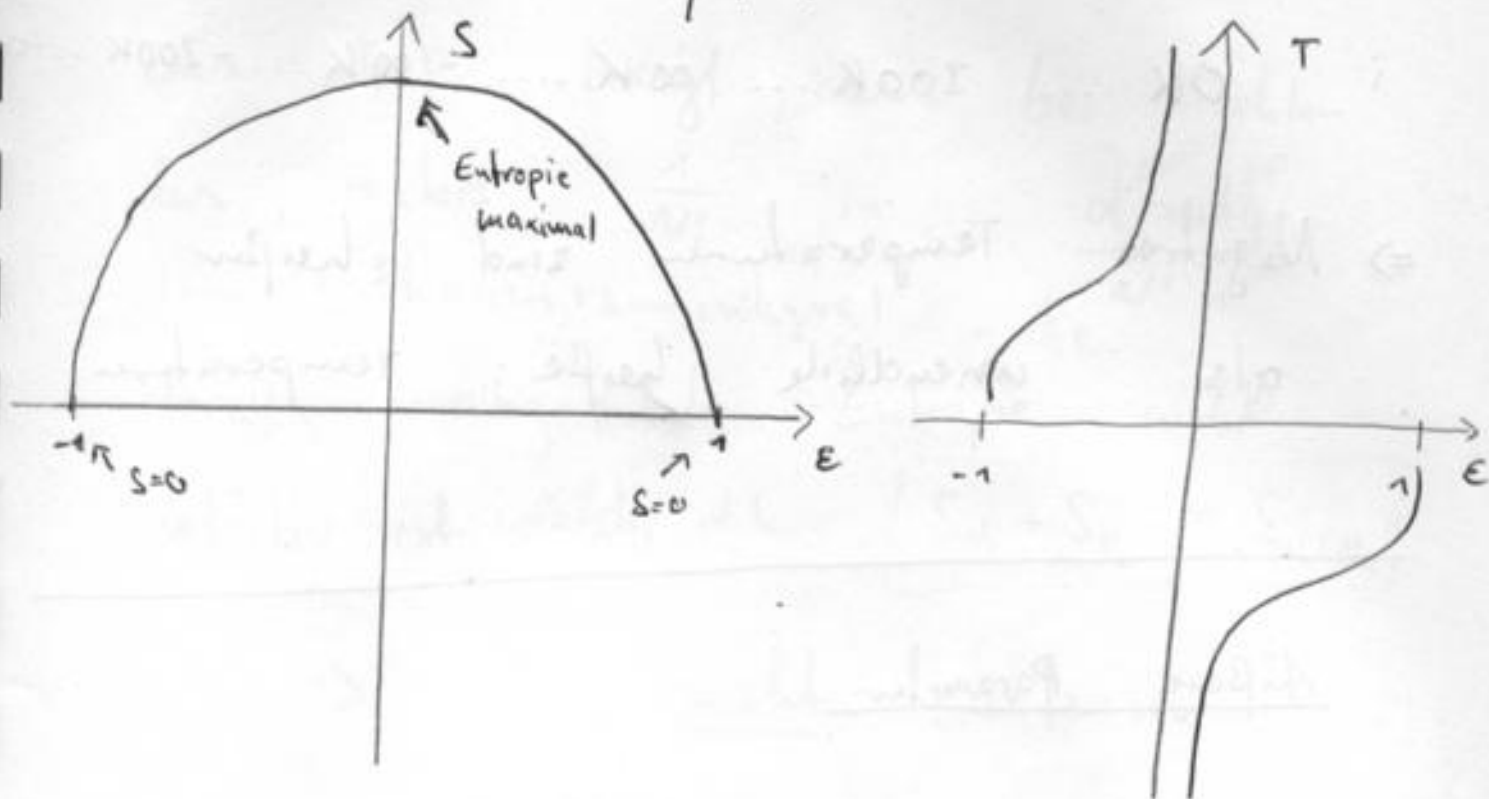
$$\Rightarrow S = k \ln \Omega(\epsilon)$$

$$= \frac{kN}{2} \left[-(1+\epsilon) \ln \frac{(1+\epsilon)}{2} - (1-\epsilon) \ln \frac{(1-\epsilon)}{2} \right]$$

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = \frac{2k}{k} \left(\ln \frac{(1-\epsilon)}{(1+\epsilon)} \right)^{-1}$$

$h = \text{Hamiltonian}$

=> Zwei-Niveau-System



- S maximal bei $E=0$
 (gleich viele Teilchen mit Spin-Up \uparrow und -Down \downarrow).

• - S = Null \Rightarrow alle Spins "Up"
 bzw. "Down"

\Rightarrow es gibt im "Zwei-Niveau-System"
 "negative" Temperaturen

Temperatur skala mit negativen Temp.:

0K 300K ... ∞ K $-\infty$ K ... -300K ... -0K

\Rightarrow Negative Temperaturen sind heißer
als unendliche heiße Temperaturen.

Äußere Parameter

$$\bar{\Omega}(E, A) = \Sigma(E, A) = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} \Theta(E - H(p, q, A))$$

$$d\bar{\Omega}(E, A) = \int d\Gamma \delta(E - H(A)) \left(dE - \frac{\partial H}{\partial A} dA \right)$$

$$= \bar{\Omega}(E, A) \left(dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial A} \right\rangle dA \right)$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\bar{\Omega}(E)} \int d\Gamma A(p, q) \delta(E - H(p, q))$$

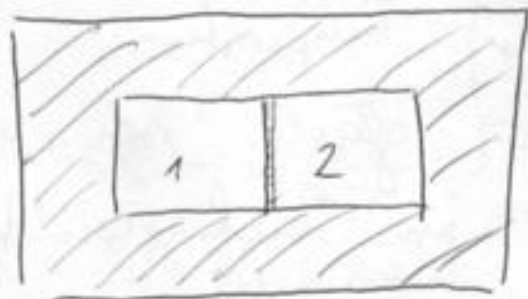
Gibbs-Paradoxon

Das G.P. besagt, dass bei fehlen
des Faktors $\frac{1}{N!}$ in $\frac{d^3p d^3q}{N! h^{3N}}$
im Phasenraumintegral die
daraus abgeleitete Entropie nicht
additiv ist ~~wird~~, d.h. $S_{N_1} + S_{N_2} \neq S_{N_1+N_2}$

→ S nicht extensiv

- $\frac{1}{N!}$ rührt aus der Ununterscheidbarkeit der Teilchen
(Boltzmann-Zählart)

Zwei Systeme in Kontakt



- nach außen isoliert
- Energieaustausch
ermöglichende
Trennwand
- $H = H_1 + H_2 + W \leftarrow$ Wechselwirkung
 $H_1, H_2 \gg W$

$$- \rho_{\text{MU}} = \Omega_{1,2}(E)^{-1} \delta(H_1 + H_2 + W - \bar{E})$$

$$\approx \Omega_{1,2}(E)^{-1} \delta(H_1 + H_2 - \bar{E})$$

$$- \textcircled{w} w(E_1) = \langle \delta(H_1 - E_1) \rangle$$

$$= \frac{\Omega_2(E - E_1) \Omega_1(E_1)}{\Omega_{1,2}(\bar{E})}$$

Wehrscheinlichkeitsdichte für Teilsystem 1

$$- \left. \frac{\partial}{\partial E_2} S_2(E_2) \right|_{E - \bar{E}_1} = \left. \frac{\partial}{\partial E_1} S_1(E_1) \right|_{\bar{E}_1}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_1 = T_2} \quad \nabla$$

(Definition der Temperatur:

Größe, die gleich ist, bei Systemen im Gleichgewicht)

Kanonisches Ensemble

- System nicht mehr isoliert, sondern in Kontakt mit einem Wärmebad (Energieaustausch)
- System 1 ist in ein Wärmebad (System 2) eingebettet; Wärmebad $\hat{=}$ System, welches so groß ist, daß die Zufuhr einer endlichen Energiemenge seine Temperatur nicht ändert
- gesucht ist die Verteilungsfunktion von System 1 $P_1(p, q)$

$$P_1(p_1, q_1) = \frac{1}{Z} e^{-H_1(p_1, q_1)/k \cdot T}$$

wobei

$$\Rightarrow P = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = kT \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \quad Z_N = \int \frac{d^{3N_1} p_1 d^{3N_1} q_1}{N_1! h^{3N_1}} e^{-\beta \cdot H_1(q_1, p_1)} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$
$$\Rightarrow S_k = \frac{1}{T} \langle E \rangle + kT \ln Z_N$$
$$\Rightarrow F = -kT \ln Z_N \quad \text{Zustandssumme}$$

Mittelwerte

$$\langle A(p, q) \rangle = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} \cdot \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{z} \cdot A(p, q)$$

wobei

$$U = \langle H \rangle = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} \mathcal{P}(p, q) H(p, q)$$

mit $\mathcal{P} \sim e^{-\beta H}$ folgt:

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z$$

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z$$

⇒ Definition

Freie Energie: $F(T, V, N) = -k \cdot T \cdot \ln z(T, V, N)$

$$\boxed{F = U - TS} \quad \text{mit} \quad \boxed{\mu = \frac{\partial F}{\partial N}} \quad \text{chem. Potential}$$

Entropie des kanon. Ensembles

$$S_k = -k \langle \ln \mathcal{P}(p, q) \rangle = -k \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N} N!} \mathcal{P} \ln \mathcal{P}$$

$$\Rightarrow \boxed{dF = -SdT - PdV + \mu dN}$$

Fluktuationen der Energie

$\langle (\Delta X)^2 \rangle$ meint einfach
 $(\Delta X)^2$

$$\langle (\Delta U)^2 \rangle = k^2 T^2 C_V$$

C_V spezifische
Wärme bei
konst. Volumen

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$U \sim N \quad \Rightarrow \quad C_V \sim N \quad \Rightarrow \quad \left| \frac{\Delta U}{U} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \right|$$

\Rightarrow für $N \rightarrow \infty$ ~~aber~~ verschwinden die
relativen Schwankungen, die Mittel-
werte von makroskopischen Größen
entsprechen dann den Mittelwerten
des mikrokanonischen Ensembles

zur Entropie des kanon. Ensembles

Auch die Entropie des kanonischen Ensembles ist additiv, $S = S_1 + S_2$.

Beweis

$$P_1 = \frac{e^{-\beta H_1}}{Z_1} \quad ; \quad P_2 = \frac{e^{-\beta H_2}}{Z_2}$$

$$P = P_1 \cdot P_2 \quad (W \ll H_1, H_2)$$

$$\Rightarrow \ln P = \ln P_1 + \ln P_2$$

$$\Rightarrow \begin{matrix} \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ S & = & S_1 & + & S_2 \end{matrix}$$

Ein anderer Zugang

- 1. Zugang für die Berechnung von ΔU haben wir benutzt $U = \langle H \rangle$
- beim 2. Zugang haben wir U als wahrscheinlichste Energie aufgefasst. Es ist eine implizite Annahme der stat. Mechanik, daß die wahrscheinlichsten Werte gleich den Mittelwerten sind

14/

Maxwell-Verteilung

- wichtig für kinetische Gas Theorie
- beschreibt Verteilung der Teilchen -
geschwindigkeiten in einem idealen Gas
- Teilchen unterscheidbar, beliebig
viele Teilchen können den gleichen Zustand besetzen (also gleiche Geschwindigkeit)
- Ausatz:

$$\left(\mathcal{P}(p, q) = \frac{1}{Z} \left(\prod_{i=1}^N e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \right) e^{-\beta V(q)} \right)$$

mit

$$p_i^2 = p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2 = p_i^2$$

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} + V(q_i)$$

$$\Rightarrow \bullet \quad w(p) = \frac{p^2 \cdot e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}}{\sqrt{2\pi m k_B T}^3}$$

$$[w(p)] = \frac{1}{\text{kgm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}$$

(3D) Maxwell-Verteilung für den Betrag des Impulses

Nachtrag zum mikrokanischen Ensemble (S. 8)

Ergodenhypothese

Die Ergodenhypothese besagt, daß ein zeitlicher Mittelwert gleich dem Ensemblemittelwert ist. Das heißt, daß ~~weil~~ ~~die~~ Teil. z.B. der zeitliche Mittelwert der Energie eines Teilchens in einem mikrokanischen Ensemble gleich dem Erwartungswert der Energie der gesamten Ensembles ist.

Voraussetzung dafür ist, daß das Teilchen im Phasenraum jeder beliebigen Trajektorie in endlicher Zeit beliebig nahe kommen kann.

Barometrische Höhenformel

Die Barometrische Höhenformel beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Luftdruck p und der Höhe h in der Atmosphäre. Sie wird durch die folgenden Gleichungen dargestellt:

$$p = p_0 \cdot \left(1 - \frac{\rho \cdot h}{p_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\rho \cdot h}{p_0} \cdot \frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

$$h = \frac{p_0}{\rho} \cdot \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)$$

Wobei p_0 der Luftdruck auf Meereshöhe, ρ die Luftdichte, γ der Adiabatenexponent und h die Höhe über dem Meeresspiegel ist.

Die Barometrische Höhenformel ist eine Näherungslösung der hydrostatischen Grundgleichung unter der Annahme, dass die Luft als ideales Gas betrachtet werden kann. Sie ist für Höhen bis zu ca. 10 km anwendbar.

Die Barometrische Höhenformel ist eine wichtige Formel in der Meteorologie und der Luftfahrt.

Gleichverteilungssatz (Equipartitionstheorem)

- der Gleichverteilungssatz besagt, daß im
thermischen Gleichgewicht bei Temperatur
 T im Mittel jeder Freiheitsgrad die
gleiche Energie W besitzt:

$$W = \frac{1}{2} k_B T$$

bei f Freiheitsgraden gilt daher:

$$W_{\text{ges}} = \frac{f}{2} k_B T$$

Dies gilt nur für Freiheitsgrade, deren
Variable im Hamiltonian als Quadrat
vorkommt; z. B.:

$$E = \frac{1}{2} m \underline{v}^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T} \quad \boxed{f=3} \quad f=3$$

bei 2-atomigen Molekülen ideales Gas
kommen \odot 2 Rotationsfreiheitsgrade dazu

$$\Rightarrow \boxed{E = \frac{5}{2} k_B T} \quad \boxed{f=5}$$

van-der-Waals Gas

- berücksichtigt zusätzlich Wechselwirkung zwischen den Teilchen als WW-Potential

$$Z_N = \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{N! h^{3N}} \cdot e^{-\beta \cdot H(p, q)}$$

mit

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i, j \\ i < j}} V_{ww}(|q_i - q_j|)$$

$$\Rightarrow Z_N = \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{N! h^{3N}} e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta \sum_{i, j} V_{ww}(|q_i - q_j|)}$$

wobei

$$\int d^{3N} p e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} = \left(\frac{1}{\lambda^3} \right)^N$$

und

$$\int d^{3N} q e^{-\beta \sum_{i, j} V_{ww}(|q_i - q_j|)} = (V - V_0)^N e^{-\beta N^2 a}$$

$$\text{mit } a = -\frac{1}{2} \int d^3 q V_a(q)$$

$V_a = \text{attraktives Potential}$

$$\Rightarrow Z_N = \frac{(V-V_0)^N}{\lambda^{3N} N!} e^{N^2 a / V k_B T}$$

Zustandssumme für van-der-Waals Gas

Druck: (thermische Zustandsgleichung)

$$\Rightarrow P = - \frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \cdot \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial V}$$

$$= \frac{N k_B T}{V - V_0} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

Freie Energie: ~~thermische Zustandsgleichung~~

$$\Rightarrow F = - k_B T \ln Z$$

$$= - k_B T \cdot \ln \left(\frac{(V-V_0)^N e}{\lambda^{3N} N!} \right) - \frac{N^2 a}{V}$$

Entropie:

$$\Rightarrow S = - \frac{\partial F}{\partial T} = k_B N \left(\ln \left(\frac{(V-V_0) e}{\lambda^3 N} \right) + \frac{3}{2} \right)$$

Zusatz: kalorische Zustandsgleichung:

\Rightarrow

$$E = F + TS = \frac{3}{2} k_B T \cdot N - \frac{N^2 a}{V}$$

\Rightarrow Spez. Wärme: identisch mit idealem Gas

$$c_v = T \frac{\partial S}{\partial T} = T k_B N \left(- \frac{3}{2} \frac{1}{T} \right) \left(- \frac{1}{2T} \right) = \frac{3}{2} k_B N$$

Thermische Wellenlänge

- die bei der Berechnung der Zustandssumme ~~des~~ des kanonischen Ensembles auftretende Größe " λ " heißt thermische Wellenlänge und ist für ein System im thermischen Gleichgewicht konstant.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m \cdot kT}}$$



ideales Gas im kanonischen Ensemble

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}}$$

$$= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^{3N}$$

$$= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

Ergänzungen zum kanon. Ensemble

Die kanon. Ensemble ist ein System
von Teilchen, die in therm. Kontakt
stehen. Die Teilchen sind
gleichartig und unabhängig.
Die Energie ist durch
die Temperatur T gegeben.
Die Entropie S ist durch
die Zustandssumme Z gegeben.

$$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$$
$$S = k_B \ln Z$$
$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Die kanon. Ensemble ist ein System
von Teilchen, die in therm. Kontakt
stehen. Die Teilchen sind
gleichartig und unabhängig.
Die Energie ist durch
die Temperatur T gegeben.
Die Entropie S ist durch
die Zustandssumme Z gegeben.

Das Großkanonische Ensemble

- beschreibt ein System mit Teilchen - und Energieaustausch mit der Umgebung

$$P(p_1, q_1) \sim \exp \left[\frac{1}{k_B} \left(\underbrace{S_{\text{mik}}(E, N)}_{\text{mikrokan. Term}} - \underbrace{\frac{\partial S_{\text{mik}}}{\partial E} H_1}_{\text{kanon. Term}} - \underbrace{\frac{\partial S_{\text{mik}}}{\partial N} \mu}_{\text{großkan. Term}} \right) \right]$$

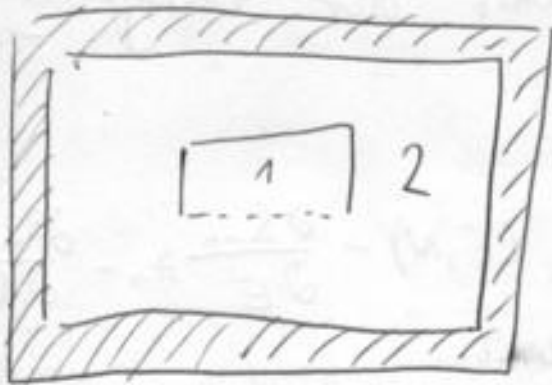
$$\Rightarrow \mathcal{P}_G(p, q, N) = \frac{1}{z_G} \cdot e^{-\beta(H(p, q) - \mu N)}$$

$$z_G = \sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta \mu N} \cdot \underbrace{\int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{h^{3N} N!} e^{-\beta H(p, q)}}_{z_N \text{ vom kan. Ensemble}} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N z_{\text{mik}}^{(N)}$$

$$z = e^{\beta \mu} \quad \text{Fugazität}$$

Die Fugazität beschreibt die Tendenz einer Substanz, eine Phase (fest, flüssig, gasförmig) einer anderen zu bevorzugen.

Im thermischen Gleichgewicht gilt für ein System 1 in ein Wärmebad 2 eingeschaltetes System 1:



Im Gleichgewicht:

$$T_1 = T_2 \quad \text{Temperatur}$$

$$P_1 = P_2 \quad \text{Druck}$$

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{chem. Potential}$$

Verteilungsfunktion

$$Z_G = \sum_{\Omega} e^{-\beta(H_i - \mu N_i)} \quad \beta = 1/(k_B T)$$

Thermodynamische Größen

Analog zur freien Energie des kanonischen Potentials definiert man das großkanonische Potential:

$$\phi = -k_B T \ln Z_{GK}$$

$$\Rightarrow \phi(T, \mu, V) = \bar{E} - T S_{GK} - \mu \bar{N}$$

$$\bar{N} = \langle N \rangle$$

Mittelwert

Daraus ergibt sich als totales Differential:

$$d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \bar{T}} \right)_{V, \bar{\mu}} d\bar{T} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial V} \right)_{\bar{T}, \bar{\mu}} dV + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \bar{\mu}} \right)_{\bar{T}, V} d\bar{\mu}$$

$$\Rightarrow d\phi = -S_G d\bar{T} - p dV - \bar{N} d\bar{\mu}$$

Legendre $dU = d\phi - d(TS_G) - d(\bar{N}\bar{\mu})$ (aus $\phi = U - TS - \bar{N}\bar{\mu}$)

$$\Rightarrow dU = T dS_G - p dV + \mu dN$$

Mittelwerte

$$\langle A \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{N! h^{3N}} \rho_G(p, q, N) A(p, q, N)$$

für die mittlere Teilchenzahl gilt jedoch:

$$\langle N \rangle = \frac{\partial}{\partial (\beta \bar{\mu})} \ln Z_G(\bar{T}, V, \bar{\mu}) \Big|_{\bar{T}, V}$$

$$= k_B T \frac{\partial}{\partial \bar{\mu}} \ln z_G(\bar{T}, V, \bar{\mu}) \Big|_{\bar{T}, V}$$

Teilchenzahlfluktuationen.

$$\Rightarrow \langle N^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N z^N \int d\Gamma \frac{e^{-\beta H}}{z_G}$$

chemisches Potential

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} \quad \text{chemisches Potential}$$

- Im thermischen Gleichgewicht ist
für 2 Systeme im Kontakt
das chem. Potential gleich.

ideales Gas im großkanonischen Ensemble

Zustandssumme:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \underbrace{z_N(N, V, T)}_{\text{kanon. Zustandssumme}} \quad ; \quad H = \sum \frac{p_i^2}{2m}$$

$$z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dq^{3N} dp^{3N} e^{-\beta \sum p_i^2 / 2m}$$

$$= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

} bekannt vom kanon. Ensemble

Großkanonische Zustandssumme

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\beta \mu N} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

$$= \exp \left[\underbrace{e^{\beta \mu} \cdot V / \lambda^3}_{\text{Fugazität}} \right]$$

$$\Rightarrow \phi = -k \cdot T \ln Z_G = -k \cdot T \cdot z \cdot V / \lambda^3$$

$$N = - \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = z \cdot V / \lambda^3$$

$$p \cdot V = -V \left(\frac{\partial \phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -\phi = N \cdot k \cdot T$$

$$\begin{aligned} \mu &= -k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V}{N \lambda^3} \right) \\ &= -k T \ln \left(\frac{k T}{p \cdot \lambda^3} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \frac{5}{2} k \cdot z \frac{V}{\lambda^3} + k T \left(-\frac{\mu}{k T^2} z \right) \frac{V}{\lambda^3} \\ &= k N \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V N}{\lambda^3} \right) \end{aligned}$$

$$E = \phi + T S + \mu N = N k \cdot T \left(-1 + \frac{5}{2} \right) = \frac{3}{2} N k T$$

innere Energie

Maxwell-Relationen

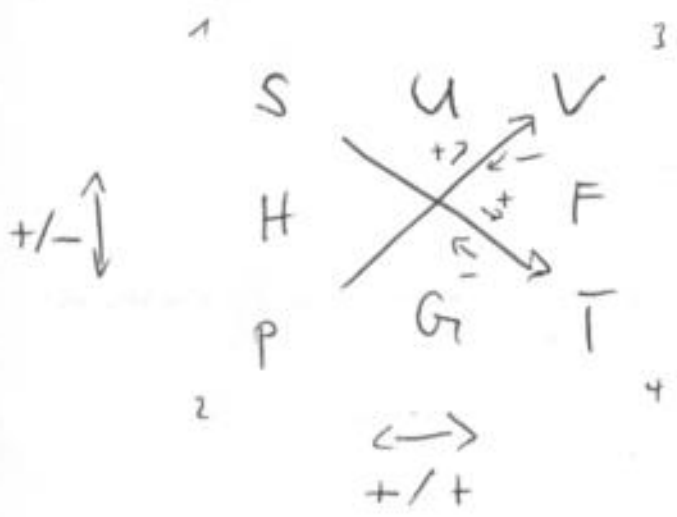
- Beziehungen zwischen den thermodynamischen Ableitungen, die aus den Integrabilitätsbedingungen folgen

$$dY = a_1 dx_1 + a_2 dx_2$$

$$a_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_1} \right)_{x_2} \quad ; \quad a_2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial x_2} \right)_{x_1}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial a_1}{\partial x_2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial a_2}{\partial x_1} \right)_{x_2}$$

Verwende das magische Quadrat:



1. Beispiel: mittlere Variable nach Ecke ableiten ergibt Größe über Diagonale

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -P$$

2. Beispiel:

$$G: \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Maxwell-Relation aus Größe G.
 Ecke 1 nach Ecke 2 ableiten
 ist \ominus Ecke 3 nach Ecke 4

wegen vertikaler Operation das umge-
 drehte Vorzeichen. Bei horizontaler
 Operation ist das Vorzeichen
 gleich. Die Größe, aus der sich die
 Relation ergibt, steht auf der
 Seite, in deren Richtung man operiert.

$$\rightarrow U: \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V ; F: \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$H: \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P ; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$$

$$G: \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Jacobi-Determinante

- erlaubt in der Thermodynamik
 den Übergang von einem Paar
 thermodynamischer Variablen zu
 einem anderen Paar

Jacobi - Determinante linear

Das System $A \cdot x = b$ ist lösbar, wenn $\det(A) \neq 0$ ist. In diesem Fall ist die Lösung $x = A^{-1} \cdot b$.
 Die Jacobi-Determinante ist die Determinante der Matrix A .
 Die Jacobi-Determinante ist die Determinante der Matrix A .

$$\det(A) = \det \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

$$\det(A) = \sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot C_{ij}$$

Die Jacobi-Determinante ist die Determinante der Matrix A .
 Die Jacobi-Determinante ist die Determinante der Matrix A .

Die Jacobi-Determinante ist die Determinante der Matrix A .
 Die Jacobi-Determinante ist die Determinante der Matrix A .

Das isobarisch - isothermale Ensemble

- das isobarisch - isothermale Ensemble erlaubt zusätzlich Schwankungen des Volumens V_1 des eingebetteten Systems 1

$$\Rightarrow \mathcal{P}(p, q, V, N) = \frac{1}{z_p} z^N e^{-\beta(p \cdot V + H(p, q, N))}$$

$$z_p = \int dV e^{-\beta p \cdot V} \sum_N \underbrace{z^N}_{\substack{\uparrow \\ \text{Fugazität}}} \underbrace{\int d\Gamma e^{-\beta H(p, q, N)}}_{z_k}$$

z_{Gr}

z_{ibit}

Quantenstatistik

- physikalisches System definiert über Hilbertraum $\mathcal{H} \in \mathbb{C}$ und $\mathcal{H}^* \in \mathbb{C}^*$ (dualer Raum).

- Elemente \mathcal{H} -Raum: $|\psi\rangle$

- Elemente \mathcal{H}^* -Raum: $\langle\psi|$

- für vollständige Orthonormalbasis gilt:

$$\langle m | n \rangle = \delta_{mn}$$

- Vollständigkeitsrelation: $\sum_m |m\rangle \langle m| = 1$
Eins-Operator

- $|\psi\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m|\psi\rangle$

- $c_m = \langle m|\psi\rangle, \sum_m |c_m|^2 = 1$

- Observable sind Operatoren (hermitesche)

→ Verteilung

- definiere Dichteoperator:

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$$

- Spur:

$$\text{Sp } A = \sum_m \langle m|A|m\rangle$$

$$\text{Sp}(AB) = \text{Sp}(BA)$$

⇒ Erwartungswert von A :

$$\langle A \rangle = \sum_m \langle m|\psi\rangle\langle\psi|A|m\rangle = \text{Sp}(\rho A)$$

Für normierte Verteilungen gilt:

$$\text{Sp}(\rho) = 1$$

Außerdem: $\rho^2 = \rho$

Gemischter Zustand

Dichteoperator ist:

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$$

Zusammengesetzt aus mehreren Zuständen:

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

wenn $\sum p_i = 1$ $p_i \neq 0 \Rightarrow$ reiner Zustand

wenn mehrere $p_i \neq 0 \rightarrow$ gemischter Zustand

für reine Zustände gilt: $\rho^2 = \rho$

für gemischte Zustände gilt: $\rho^2 \neq \rho$

Ein gemischter Zustand tritt immer dann auf, wenn die für die vollständige Bestimmung notwendige Messung kommutierender Variablen nicht möglich war. Man kann daher nur die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Zustand $|\psi_m\rangle$ angeben, wobei die Zustände Eigenfkt. der jeweiligen Observablen sind \Rightarrow Alle Eigenzustände denkbar

Von Neumann-Gleichung

Ausgehend von der Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = H |\psi, t\rangle$$

und adjungierten SG:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi, t | = \langle \psi, t | H$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = \sum_i p_i (H |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - |\psi_i\rangle \langle \psi_i| H)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho]}$$

von Neumann-Gleichung

(quantenmechanisches Pendant zur Liouville-Gleichung)

Ehrenfest-Gleichung

Die Ehrenfest-Gleichung gibt die zeitliche Entwicklung von Erwartungswerten an.

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \text{Sp}(\rho A) = \text{Sp} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} A \right) = \text{Sp} \left(-\frac{i}{\hbar} [H, \rho] A \right)}$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \text{Sp} [H \rho A - \rho H A] = -\frac{i}{\hbar} \text{Sp} [A H \rho - \rho H A]$$

$$= \boxed{-\frac{i}{\hbar} \text{Sp} (\rho [A, H])}$$

Die statistische Entropie

- die statistische Entropie eines Quantensystems lautet:

$$S(\rho) = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \text{Sp}(\rho \ln \rho)$$

Eigenschaften der stat. Entropie

$$\text{Sp}(x \ln y) - \text{Sp}(x \ln x) \leq \text{Sp}(y) - \text{Sp}(x)$$

für normierte Dichtoperatoren: $\text{Sp}(x) = \text{Sp}(y) = 1$

↪ rechte Seite = 0

Maximum der Entropie

- die statistische Entropie ist maximal bei Gleichverteilung der Zustände
- maximale Unordnung: man kann am wenigsten etwas über eine Verteilung sagen
- N : Anzahl der Zustände = Dimension des Zustandsraumes
 $S = k_B \ln N$

Minimum der Entropie

Die Entropie ist Null für eine Zustände.

$$S(\rho) = -k \ln(1) = 0$$

\uparrow
 $N=1$

Additivität der Entropie

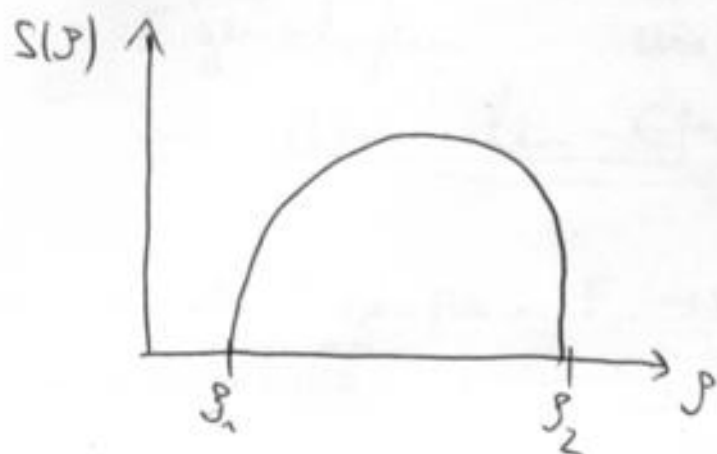
die Dichtematrix lautet dann

$$\rho = \sum_{m_1, m_2} P_{m_1} P_{m_2} |m_1\rangle \langle m_1| \otimes |m_2\rangle \langle m_2|$$

und die Entropie ist

$$\begin{aligned} S(\rho) &= -k_B \text{Sp}(\rho \ln \rho) \\ &= -k_B \sum_{m_1, m_2} P_{m_1} P_{m_2} (\ln P_{m_1} + \ln P_{m_2}) \\ &= -k_B \left(\sum_{m_1} P_{m_1} \ln P_{m_1} + \sum_{m_2} P_{m_2} \ln P_{m_2} \right) \\ &= S(\rho_1) + S(\rho_2) \end{aligned}$$

Die Entropie ist eine konkave Funktion
in \mathcal{P}



Für jedes Paar $\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2$ und $\lambda \in (0, 1)$:



$$S(\lambda \mathcal{P}_1 + (1-\lambda) \mathcal{P}_2) \geq \lambda S(\mathcal{P}_1) + (1-\lambda) S(\mathcal{P}_2)$$

Gleichgewichtensemble

- Mittelwerte von Observablen sind im Gleichgewicht stationär:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle A \rangle = S_{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} \cdot A \right) = 0$$

(Ehrenfest)

und auch die von-Neumann Gleichung

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = 0$$

Prinzip der maximalen Entropie

Die Entropie wird durch $S = -k_B \sum p_i \ln p_i$ beschrieben

unter der Nebenbedingung $\sum p_i = 1$



$$S = -k_B \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i$$

Maximaler Entropie

unter der Nebenbedingung $\sum p_i = 1$

Ergebnis

Maximaler Entropie

Ergebnis

$$S = -k_B \ln n$$

Thermodynamik

- befaßt sich mit den makroskopischen Eigenschaften makroskopischer Systeme im thermischen Gleichgewicht

- Zustandsgröße. F ist eine Größe, deren differentielle Änderung durch

$$dF = A(x,y)dx + B(x,y)dy$$

gegeben.

F ist Zustandsgröße wenn

- $\left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x$ Maxwell-Relationen

- bzw. $\oint (A(x,y)dx + B(x,y)dy) = 0$
(wegunabhängig)

Thermodynamische Prozesse

Vorgänge, die zu jedem Zeitpunkt in einem Gleichgewichtszustand sind oder zumindest deren Anfangs- und Endzustände.

Definitionen

isobar

$$p = \text{const}$$

isochor

$$V = \text{const}$$

isotherm

$$T = \text{const}$$

isentrop

$$S = \text{const}$$

adiabatisch

$$dQ = 0 \quad (\text{keine Wärme-} \\ \text{austausch})$$

quasistatisch

langsam im Vergleich zur
Relaxationszeit

irreversibel

Prozess kann nicht um-
gekehrter Richtung ab-
laufen. Die Entropie erhöht
sich.

reversibel

Prozess kann auch in umge-
kehrter Richtung ablaufen, ohne
das Veränderung in der
Umwelt zurückbleiben. Prozess
ist quasistatisch.

0-ter Hauptsatz

- zwei Systeme A, B, die mit einem dritten System C im thermischen GG stehen, sind auch untereinander im therm. GG
- Für zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht gibt es eine Größe die gleich ist, die Temperatur.

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E_1} \right|_{\langle E_1 \rangle = \text{const}} = \left. \frac{\partial S}{\partial E_2} \right|_{\langle E_2 \rangle = \text{const}}$$

1-ter Hauptsatz

(Energieerhaltung)

Jedes System hat im thermischen Gleichgewicht eine Zustandsgröße "innere Energie U", so daß die Arbeit ΔW im Verlauf eines adiabatischen Prozesses vom Zustand (p_1, V_1) zum Zustand (p_2, V_2)

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta W$$

ist.

$$dE = Tds - pdV - \mu dN$$

~~thermisch~~

- äquivalente Formulierungen:

+ es gibt kein "Perpetuum mobile" erster Art, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine, die nur Energie abgibt.

+ Wärme ist nur eine andere Form von Energie

Formulierungen für die Wärmemenge ΔQ :

- $\Delta Q = \int p(H) dP$

- $\Delta Q = \sum_m E_m dp_m$

- $\Delta Q = dE + p dV (= T ds)$

zu

2. Hauptsatz

3. Hauptsatz

(Nernstscher Wärmesatz):

Am absoluten Nullpunkt der Temperatur wird die Entropie eine universelle Konstante, die sich zu Null definieren läßt.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 ; S \rightarrow S_0$$

Für quantenmechanische Systeme, bei denen der Zustand für $T=0$ (Grundzustand) g -fach entartet ist, gilt

$$S = k \cdot \log(g)$$