15. Dynamische Prozesse und Hauptsätze

15.1. Zustandsvariable und Prozessgrößen

a/ Zustandsvariable im Ensemble $\equiv \{ \nu, h_\alpha, \lambda_\nu, M_\alpha = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial h_\alpha} \right\rangle$

z.B. kanonisch: E, V, T, N, p

nicht unabhängig, sondern über Zustandsgleichungen verbunden

$\exists$ 2 Arten:

(i) extensive ZV: wenn System halbiert, so halbiert sich ZV

Bsp: N, E, V

(ii) intensive ZV: wenn System halbiert, so bleiben ZV identisch

Bsp: $p, T, n_0 = \frac{N}{V}, \mu$

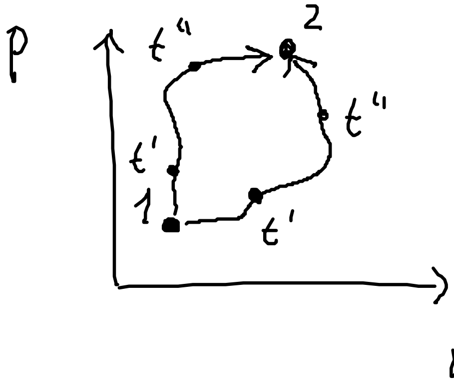
b/ Prozessgröße, Prozess:

Prozess: Ablauf einer zeitlichen Dynamik v. ZV (Zustand 1 → Zustand)

$$ZV(t_1) \rightarrow ZV(t_2) \quad \text{oder} \quad \{ZV\}_1 \rightarrow \{ZV\}_2$$

- dabei treten Prozessgrößen auf, i.a. hängen die vom Weg des Systems von Zustand 1 in Zustand 2 ab

- Prozessgröße werden parametrisiert über Zeitverlauf, z.B.



$\{p_1, V_1\} \rightarrow \{p_2, V_2\}$

$t_1 < t' < t'' < t_2$

später genauer, hier: Prozeßgröße wird über Prozessverlauf im Zustandsdiagramm definiert

im Bsp.: Arbeit definieren

c) Klassifizierung der Prozesse und Zeitskalen

(i) bei beliebig schnellen Prozessen $h_\alpha(t)$ (z.B. $V(t)$ - Veränderung) muß die volle von Neumann-Gl. f. $\rho(t)$ gelöst werden

erst wenn $\rho_{rel}(t)$ bekannt kann $p(t)$ berechnet

(ii) wenn die äußeren Kräfte (z.B. $V(t)$) eine langsame Dynamik zeigen, so langsam, daß sich pro Zeitschritt der Änderung v. $h_\alpha(t)$ immer instantan ein neues Gleichgewicht einstellt, so werden nur Gleichgewichtszustände durchlaufen

(„reversible Prozeßführung")

$\rho \rightarrow$ Gleichgewichtsoperator, z.B. kanonisch $R_K = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta(t) H(h_\alpha(t))}$

Es gilt zu jedem Zeitpunkt Gleichgewichtsstatistischer Operator, der parametrisch v. der Zeit abhängt.

typ. Zeitskalen f. Einstellg. Gleichgewichts: stark v. Gas / Material abhängig, aber sehr kurz i.V. f. Alltagsprozesse, Größenordng μs – fs.

15.2. Hauptsätze

4 Hauptsätze – 0. Hauptsatz, 1., 2. 3. HS

0. Hauptsatz (Def. T, μ, p)

15.2.1. Energiebegriff u. 1. Hauptsatz

a) Formulierung: Jedes System besitzt eine extensive Zustandsgröße innere Energie $E(u)$;
E kann durch Zufuhr von Wärme ΔQ und Arbeit ΔA in ein Prozess verändert werden

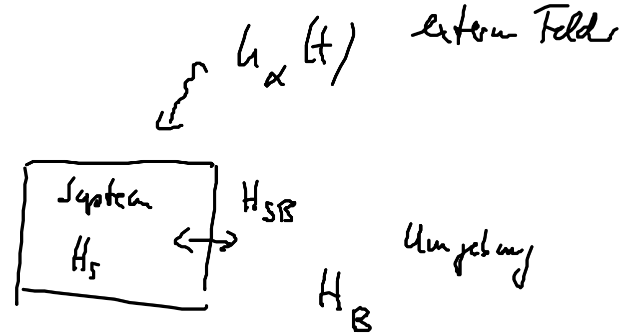
$$\Delta E = \Delta Q + \Delta A$$

(Achtg. im allg. lassen sich Wärme und Arbeitszufuhr nicht als vollständiges Differential darstellen:

$$dE = đQ + đA \,,$$

weil weg abhängig)

b) Ableitung:



$$E = \langle H_S \rangle$$

statistische Physik:

$$\langle \hat{O} \rangle = sp\left(\rho_0 \, \hat{O}(t)\right)$$

hier: Heisenbergbild (ρ_0 ist statischer Operator $\rho_0 \equiv \rho(t_1)$)

Heisenbergbewegungsgleichung: $\frac{d}{dt}\hat{O} = \frac{i}{\hbar}[H_{ges}, \hat{O}] + \left(\frac{\partial \hat{O}}{\partial t}\right)_{explizit}$

$$\underbrace{\frac{d}{dt}\langle H_S \rangle}_{} = \frac{i}{\hbar}\underbrace{\langle [H_{ges}, H_S] \rangle}_{H_{ges} = H_S + H_B + H_{SB}} + \left\langle \left(\frac{\partial H_S}{\partial t}\right)_{explizit} \right\rangle$$

$$\frac{d}{dt} E = \frac{i}{\hbar}\langle [H_S + H_B + H_{SB}, H_S] \rangle + \left\langle \frac{\partial H_S}{\partial t}\Big|_{explizit} \right\rangle$$

$$[H_S, H_S] = 0$$

$$[H_S, H_B] = 0 \quad \text{(unterschiedliche Hilberträume)}$$

$$\frac{d}{dt} E = \frac{i}{\hbar}\langle [H_{SB}, H_S] \rangle + \left\langle \frac{\partial H_S}{\partial t}\Big|_{explizit} \right\rangle$$

Prozess v. $t_1 \to t_2 \Rightarrow \int^{t_2} dt$

$$\underbrace{E(t_2) - E(t_1)}_{\equiv \Delta E} = \underbrace{\frac{i}{\hbar}\int_{t_1}^{t_2} dt \langle [H_{SB}, H_S] \rangle}_{\equiv \Delta Q} + \underbrace{\int_{t_1}^{t_2} dt \left\langle \frac{\partial H_S}{\partial t}\Big|_{\text{expl.}} \right\rangle}_{\equiv \Delta A}$$

Anteil d. E-Ändg. d. Austausch mit Umgebung, wird Wärme genannt $\equiv \Delta Q$

Anteil d. E-Ändg. durch extern. Felder: $H_S = H_S(h_\alpha(t))$ $\equiv \Delta A$

Diskussion der Arbeit:

$$H_S(t) = H_S(h_\alpha(t))$$

$$\frac{\partial}{\partial t} H_S = \sum_\alpha \frac{\partial H_S}{\partial h_\alpha} \frac{d h_\alpha(t)}{dt} \qquad \text{(Kettenregel)}$$

$$= - \sum_\alpha M_\alpha \frac{d h_\alpha(t)}{dt}, \qquad M_\alpha: \text{verallgemeinerte Kraft}$$

Beispiel: $p = -\left\langle \frac{\partial H_S}{\partial V} \right\rangle$ Druck: $M_\alpha \equiv p$ f. $h_\alpha = V$

$$\Delta E\Big|_{\substack{\text{Volumenarbeit} \\ V \equiv h_\alpha}} = - \int_{t_1}^{t_2} dt\, p(t) \frac{dV}{dt}$$

$$\int_{t_1}^{t_2} dt \, \frac{dE}{dt}$$

für kleine Zeitintervalle gilt

$$dE\big|_{\text{Volumenarbeit}} = -p\,dV$$

Bemerkungen: a) $-p\,dV \underset{\text{i.a.}}{\neq} d(\text{—})$

„unvollständiges Differential"

b) f. beliebige Kräfte h_α kann Arbeit über $H_\alpha = -\left\langle \frac{\partial H_S}{\partial h_\alpha} \right\rangle$ bestimmt werden, weiteres Bsp: chemische Arbeit $h_\alpha = N$

$$\rightarrow \quad -\mu\, dN \equiv \Delta E\big|_{\text{chemisch}}$$

- bisher: noch keine Einschränkung bezgl. Gleichgewicht, 1. HS gilt auch für Nichtgleichgewicht.

15.2.2. Entropie und zweiter Hauptsatz

Formulierung: Jedes System besitzt eine extensive Zustandsgröße Entropie S.

a) geschlossenes System ($h_\alpha = 0$): $dS \geq 0$

allgemein, auch f. Nichtgleichgewicht

b) bei Durchlauf v. Gleichgewichtszuständen: $dS = \frac{đQ}{T}$

Interpretation von a) Unordnungsmaß $\eta(\rho) = -k\, \mathrm{Sp}(\rho \ln \rho)$

$\frac{d}{dt}\eta(t) = 0$, ist sofort klar im Heisenbergbild

$\rho(t) = \rho_0$

$\eta(t)$ ist bei Dynamik konstant:

wenn $\rho(t)$ beobachtet wird, existiert kein Infoverlust

während der Zeitentwicklung

Aber: wollen nicht $\rho(t)$, sondern mit R approximieren

dann $S = \eta(R) \Rightarrow \frac{d}{dt} S(R) \geq 0$

durch die Verwendung v. R findet Info-Reduktion statt,

dadurch wird Unordnung / Entropie größer

dadurch wird Zeitrichtung festgelegt; denn

$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad \} \quad dS \uparrow, \ dt \uparrow$

Ableitg. a)

eingeschränkte Beobachtungsebene: $\rho_{nn'}$ wird reduziert zu ρ_{nn}

$$\rho(t) \longrightarrow R(t)$$

Quantwelt Alltagswelt

Boltzmannsche H - Funktion $H_B \equiv \sum_n \rho_n(t) \ln \rho_n(t)$ verwenden

Boltzmann

Zshg. zwischen S und H_B

$$S = -k \; sp(\rho \ln \rho) = -k \sum_n \langle n | \rho \ln \rho | n \rangle \quad , \quad 1 = \sum_{n'} |n'\rangle\langle n'|$$

$$= -k \sum_{n,n'} \underbrace{\langle n | \rho | n' \rangle}_{\rho_{nn'}} \langle n' | \ln \rho | n \rangle \rightarrow S$$

$$\rho_{nn'} \rightarrow \rho_{nn} \delta_{nn'} \quad \text{(Beobachtungsebene reduzieren!)}$$

$$= -k \sum_n \rho_{nn} \langle n | \ln \rho | n \rangle \quad , \quad \rho |n\rangle = \rho_{nn} |n\rangle$$

$$= -k \sum_n \rho_{nn} \ln \rho_{nn}$$

$$\rho_{nn} \equiv \rho_n$$

$\Rightarrow \quad S = -k\, H_B$

Was ist H_B?

$$\frac{d}{dt} H_B = \sum_n \left(\dot\rho_n \ln \rho_n + \rho_n \frac{1}{\rho_n} \dot\rho_n \right)$$

$$= \sum_n \dot\rho_n \ln \rho_n + \frac{d}{dt} \underbrace{\sum_n \rho_n}_{1}$$

$$\dot H_B = \sum_n \dot\rho_n \ln \rho_n$$

für $\rho_n(t)$ Mastergleichung verwenden:

$$\dot\rho_n = -\sum_m P_{n\to m}\, \rho_n + \sum_m P_{n\leftarrow m}\, \rho_m \qquad P_{n\to m} = P_{n\leftarrow m} \equiv P_{nm}$$

$$\leftarrow \boxed{\;n\;} \leftarrow$$

Siehe ÜA

$$\Rightarrow \quad \dot H_B = \sum_n \ln \rho_n \left(-\sum_m P_{nm}\, \rho_n + \sum_m P_{nm}\, \rho_m \right)$$

$$= \sum_{n,m} \ln \rho_n\, P_{nm} \left(\rho_m - \rho_n \right) \qquad (1)$$

$$n \leftrightarrow m = \sum_{n,m} \ln \rho_m \, P_{nm} \, (\rho_n - \rho_m) \qquad 2$$

1+2 addieren

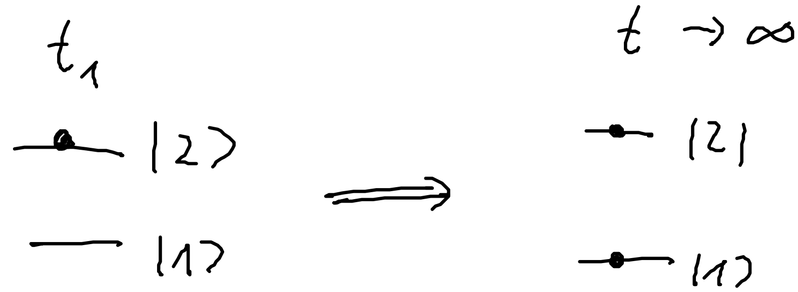
$$2 \dot{H}_B = - \sum_{m,n} P_{nm} \underbrace{(\rho_n - \rho_m)(\ln \rho_n - \ln \rho_m)}_{\geq 0} \leq 0$$

wegen Monotonie x, $\ln x$

$$S = -k H_B$$

$$\boxed{\frac{dS}{dt} \geq 0}$$

Beispiel: Zweiniveausystem



$\rho_2 = 1$ $\qquad\qquad$ $\rho_2 = \frac{1}{2}$

$\rho_1 = 0$ $\qquad\qquad$ $\rho_1 = \frac{1}{2}$

Nichtgleichgewicht — Gleichgewichtszustand

$S(t_1)$ — $S(t \to \infty)$

$$S = -k \sum_{n=1}^{2} \rho_n \ln \rho_n \quad \longrightarrow \quad \rho_n = ?$$

<u>Mastergleichung:</u>

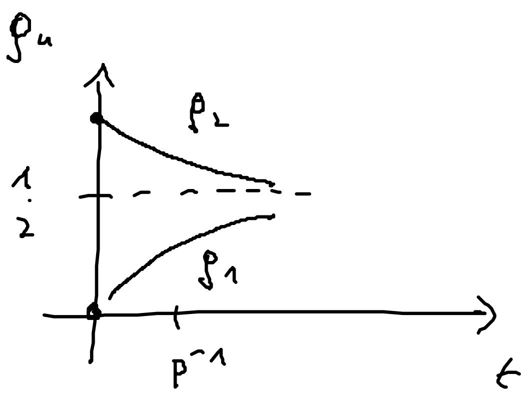
$$\dot{\rho}_1 = -P\rho_1 + P\rho_2$$

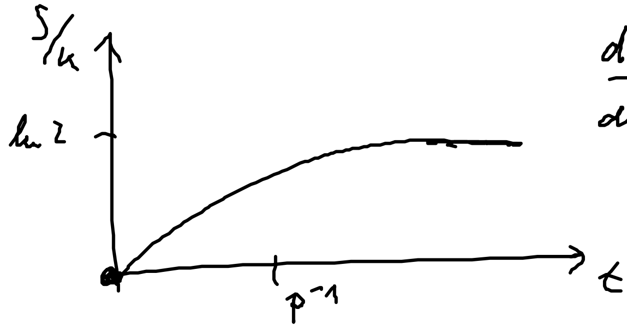
$$\dot{\rho}_2 = -P\rho_2 + P\rho_1$$

<u>Lösung ist:</u>

$$\rho_1 = \frac{1}{2}\left(1 - e^{-2Pt}\right) \xrightarrow{t \to \infty} \frac{1}{2}$$

$$\rho_2 = \frac{1}{2}\left(1 + e^{-2Pt}\right) \longrightarrow \frac{1}{2}$$





$$\frac{dS}{dt} \geq 0$$

$$S(t_1) = -k\left(0 \ln 0 + 1 \ln 1\right) = 0$$

$$S(t \to \infty) = -k\left(\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}\right) = k \ln 2$$

<u>Ableitung b)</u> offene Systeme, aber Durchlaufen v. Gleichgewichtszuständen

Es ist zu zeigen: $dS = \frac{đQ}{T}$

- 1. HS: $dE = đQ + đA$

+ wissen $dE = d\left(sp(\rho H_S) \right) \underset{\substack{\uparrow \\ \rho = R}}{=} \underbrace{sp\left(dR\, H_S\right)}_{đQ} + \underbrace{sp\left(R\, dH_S\right)}_{đA\text{, denn}}$

$H_S = H_S(h_\alpha)$

- Gibbsgleichung f. kanonische Ensemble:

$$dS = k\beta\Big(\underbrace{dE} - \underbrace{\sum_\alpha sp\left(R \frac{\partial H_S}{\partial h_\alpha} dh_\alpha\right)}\Big)$$

$$= k\beta \Big(\underbrace{sp(dR\, H_S)} + \cancel{sp(R\, dH_S)} - \cancel{sp(R\, dH_S)} \Big)$$

$$= k\beta\, đQ \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\Downarrow \quad \boxed{dS = \frac{đQ}{T}}$$

15.2.3. Dritter Hauptsatz: Entropie am Nullpunkt

Formulierung: Die Gleichgewichtsentropie am absoluten Nullpunkt $(T=0)$ geht gegen Null

Ableitung: kanon. Ensemble:

$$\rho_n = \frac{1}{Z_k} e^{-\varepsilon_n/kT} \quad , \quad S = -k \sum_n \rho_n \ln \rho_n$$

$T \to 0 \qquad \rho_0$: Wahrscheinlichkeit System im untersten Zustand zu finden

$$\frac{\rho_0}{\rho_n} = \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{e^{-\varepsilon_n/kT}} = e^{\underbrace{-(\varepsilon_0-\varepsilon_n)}_{>0}/kT} \xrightarrow[T\to 0]{} \infty$$

daher $\rho_n \to 0 \qquad (n \neq 0)$

$\rho_0 \to 1$

$$\to \quad S = -k \sum_n \rho_n \ln \rho_n \underset{T\to 0}{=} -k \rho_0 \ln \rho_0 - k \sum_{n\neq 0} \rho_n \ln \rho_n$$

$$= -k\, 1 \ln 1 - k \sum_n 0 \ln 0 = 0 + 0 = 0$$

$$\underline{\underline{S(T\to 0) = 0}}$$