15. Dynamische Prozesse und Hauptsätze

15.1. Zustandsvariable und Prozessgrößen

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

z.B. kanonisch: $\bar{E}, V, T, N, p$

nicht unabhängig, sondern über Zustandsgleichungen verbunden

$\exists$ 2 Arten:

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

Bsp: $N, \bar{E}, V$

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

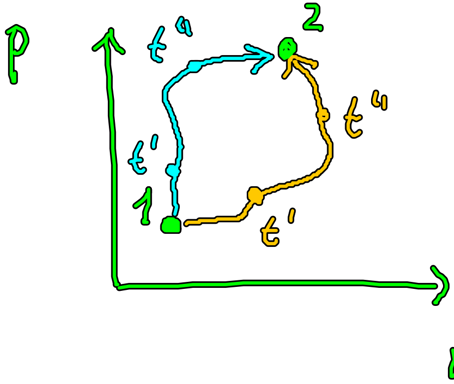
Bsp: $p, T, n = \frac{N}{V}, \mu$

b) Prozessgrößen, Prozess:

Prozess: Ablauf einer zeitlichen Dynamik v. ZV (Zustand 1 $\to$ Zustand)

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

- dabei treten Prozessgrößen auf, i.a. hängen die vom Weg des Systems vom Zustand 1 in Zustand 2 ab
- Prozessgröße werden parametrisiert über Zeitverlauf, z.B.



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

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

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 $\rho_{\alpha'}(t)$ 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")

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

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 $\mu s - fs$.

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 ein extensive Zustandsgröße innere Energie $E(u)$;

E kann durch Zufuhr von Wärme ΔQ und Arbeit ΔA in ein Prozess verändert werden

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

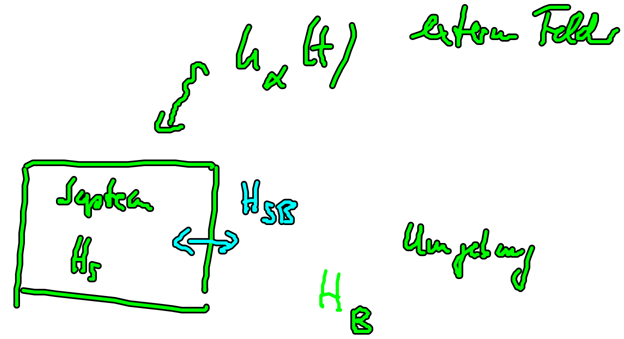
(Achtg. im allg. lassen sich Wärme und Arbeitszufuhr nicht als vollständiges Differential darstellen:

$$dE = \text{đ}Q + \text{đ}A,$$

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

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

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

$$[H_S, H_S] = 0$$

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

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

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

$$\underbrace{E(t_2) - E(t_1)}_{\equiv \Delta E} = \underbrace{i \int_{t_1}^{t_2} dt \left\langle [H_{SB}, H_S] \right\rangle}_{\substack{\text{Anteil d. E-Ändg d.} \\ \text{Austausch mit Umgebung,} \\ \text{wird Wärme genannt} \\ \equiv \Delta Q}} + \underbrace{\int_{t_1}^{t_2} dt \left\langle \frac{\partial H_S}{\partial t}\bigg|_{\text{expl.}} \right\rangle}_{\substack{\text{Anteil d. E-Ändg. durch} \\ \text{externe Felder:} \\ H_S = H_S(h_\alpha(t)) \\ \equiv \Delta A}}$$

Diskussion der Arbeit:

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

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

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

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

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

$$\int_{t_1}^{t_2} dt \; \frac{d\bar{E}}{dt}$$

für kleine Zeitintervalle gilt

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

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

„unvollständiges Differential"

b) f. beliebige Kräfte h_α kann

Arbeit über $M_\alpha = -\left\langle \frac{\partial H_S}{\partial h_\alpha} \right\rangle$

bestimmt werden, weiteres Bsp:

chemische Arbeit $h_\alpha = N$

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

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

15.2.2. Entropie und zweiter Hauptsatz

Formulierung: Jedes System besitzt eine extensive Zustandsgröße Entropie S.

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

allgemein, auch f. Nichtgleichgewicht

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

Interpretation von a) Unordnungsmaß $\eta(\rho) = -k\, sp(\rho \ln \rho)$

$\frac{d}{dt}\eta(t) = 0$, 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

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

Ableitg. a)

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

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

Quantenwelt   Alltagswelt

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

Boltzmann

Zshg. zwischen S und H_B

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

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

$$\rho_{nn'} \to \rho_{nn}\, \delta_{nn'}$$ (Beobachtungsebene reduziert!)

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

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

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

$$S = -k\, H_B$$

Wann ist H_B ?

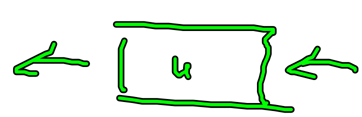
$$\frac{d}{dt} H_B = \sum_n \left(\dot\rho_n \ln \rho_n + \rho_n \frac{1}{\rho_n} \dot\rho_n \right)$$

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

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

für $\rho_n(t)$ Mastergleichung verwenden :

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



siehe ÜA

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

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

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

1+2 addieren

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

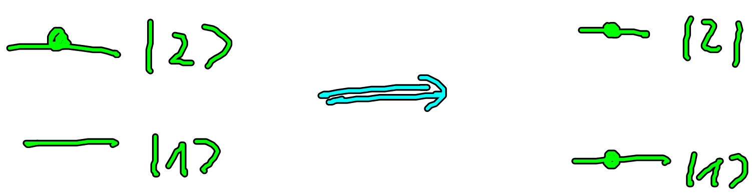
wegen Monotonie x, $\ln x$

$$S = -k H_B$$

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

<u>Beispiel:</u> Zweiniveausystem

t_1 $\qquad\qquad$ $t \to \infty$



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

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

Nichtgleichgewicht $\qquad\qquad$ Gleichgewichtszustand

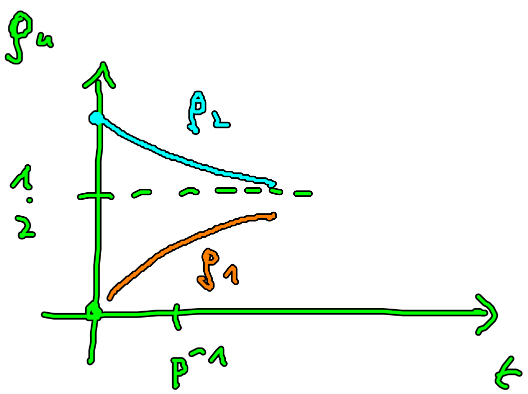
$S(t_1)$ $\qquad\qquad$ $S(t \to \infty)$

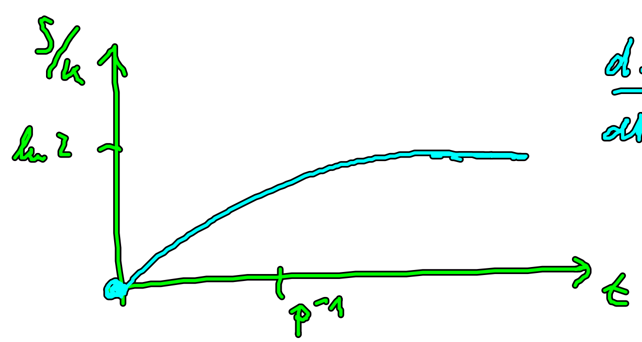
$$S = -k \sum_{n=1}^{2} \rho_n \ln \rho_n \quad \to \quad \rho_n = ?$$

Mastergleichg.: $\qquad\qquad$ Lösg. ist:

$$\dot{\rho}_1 = -P\rho_1 + P\rho_2 \qquad \rho_1 = \frac{1}{2}\left(1 - e^{-2Pt}\right) \xrightarrow{t\to\infty} \frac{1}{2}$$

$$\dot{\rho}_2 = -P\rho_2 + P\rho_1 \qquad \rho_2 = \frac{1}{2}\left(1 + e^{-2Pt}\right) \longrightarrow \frac{1}{2}$$





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

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

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

Ableitg b) $\quad$ offenes System, aber Durchlauf v. Gleichgewichtszuständen

Es ist zu zeigen: $dS = \frac{đQ}{T}$

- 1. HS: $\quad dE = đQ + đA$

+ wissen $dE = d\left(sp(\rho H_S)\right) = \underbrace{sp\left(dR\, H_S\right)}_{\cancel{d}Q} + \underbrace{sp\left(R\, dH_S\right)}_{\cancel{d}A\text{, denn } H_S = H_S(h_\alpha)}$

$\uparrow$ $\rho = R$

- Gibbsgleichung f. kanonische Ensemble:

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

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

$$= k\beta\; \cancel{d}Q \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\Rightarrow \boxed{dS = \frac{\cancel{d}Q}{T}}$$

15.2.3. Dritter Hauptsatz: Entropie am Nullpunkt

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

Ableitung: kanon. Ensemble:

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

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

$$\frac{\rho_0}{\rho_n} = \frac{e^{-E_0/kT}}{e^{-E_n/kT}} = e^{\overbrace{-(E_0 - E_n)}^{>0}/kT} \xrightarrow[T \to 0]{} \infty$$

dass $\rho_n \to 0 \quad (n \neq 0)$

$\rho_0 \to 1$

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

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

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