



**Übungen zur Statistischen Mechanik
 Wintersemester 2005/06**

Übungsblatt 10, Ausgabe 10.01.2006, abzugeben bis 16.01.2006
 Besprechung in der Zentralübung am 16.01.2006.

Präsenzaufgaben

55. Konkavität der Entropie

Beweisen Sie die folgende Eigenschaft der Entropie $S'(\rho) = -k_B \text{Sp}(\rho \ln \rho)$:

$$S'(\lambda \rho_1 + (1 - \lambda)\rho_2) \geq \lambda S'(\rho_1) + (1 - \lambda)S'(\rho_2),$$

wobei ρ_1 und ρ_2 statistische Operatoren sind und λ eine Zahl zwischen 0 und 1. Was bedeutet diese Ungleichung physikalisch ?

Hinweis: Benutzen Sie die in der Vorlesung gezeigte Ungleichung $\text{Sp}[\rho'(\ln \rho - \ln \rho')] \leq 0$ mit geeigneter Wahl von ρ' und ρ , sowie die folgende Eigenschaft: wenn $A_1 < B_1$ und $A_2 < B_2$ gelten, gilt auch $A_1 + A_2 < B_1 + B_2$

56. Elektrostatischer Beitrag zur Arbeit

Betrachten Sie ein Dielektrikum mit N mikroskopischen Dipolmomenten \mathbf{p}_i ($i = 1, \dots, N$), das sich in einem externen, zeitunabhängigen elektrischen Feld \mathbf{E}^{ex} befindet. Der Hamilton-Operator ist dann gegeben durch

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}^{\text{ex}},$$

wobei H_0 das System ohne externes Feld beschreibt.

- Indem Sie die Abhängigkeit der Zustandssumme vom äußeren Parameter \mathbf{E}^{ex} betrachten, zeigen Sie, dass der elektrostatische Beitrag zum Differential der freien Energie gegeben ist durch $-\mathbf{P} \cdot d\mathbf{E}^{\text{ex}}$ mit $\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{p}_i \rangle$ dem mittleren Gesamtdipolmoment.
- Das obige Ergebnis kann man auch aus dem Energiesatz der Elektrodynamik bekommen. Gehen Sie aus von dem aus der Elektrodynamik bekannten Ausdruck für die Änderung der Energiedichte bei einer Änderung des Feldes \mathbf{E} um $d\mathbf{E}$:

$$dU_{el} = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}.$$

Dabei ist $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$. Das Problem ist nun, dass das Feld \mathbf{E} bereits das von Polarisationsladungen erzeugte Feld mitenthält und deshalb mit \mathbf{E}^{ex} nicht identisch ist. Die Energie kann aber trotzdem durch das externe Feld ausgedrückt werden. Betrachten Sie dazu der Einfachheit halber einen mit Dielektrikum gefüllten Plattenkondensator, so dass das äußere Feld als homogen angenommen werden kann.

Hinweis: Durch Anwendung des Gauß'schen Satzes an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Leiter kann man \mathbf{D} in Verbindung mit \mathbf{E}^{ex} bringen.

- c) Ein Dipol \mathbf{P} im elektrischen Feld besitzt die potentielle Energie $\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}^{ex}$. Berücksichtigen Sie diesen Beitrag, um das Differential der inneren Energie $dE = dE_0 + \mathbf{E}^{ex} \cdot d\mathbf{P}$ zu finden.

schriftlich

57. Entropiezunahme (6 Punkte)

Die Zunahme der Entropie bei irreversiblen Prozessen kann explizit in folgendem Modell studiert werden: in einem isolierten System sei der Hamiltonoperator nicht eindeutig, sondern es liege eine Verteilung von Hamiltonoperatoren H_i vor, wobei p_i die Wahrscheinlichkeit ist, dass der Dichteoperator $\rho(t)$ zeitlich mit H_i gemäß der von Neumann Gleichung variiert. Zu einem Zeitpunkt $t = 0$ sei der Anfangswert $\rho(t = 0) = \rho_0$ bekannt.

- a) Zeigen Sie, dass zu späteren Zeiten der Dichteoperator ein Gemisch ist:

$$\rho(t) = \sum_i p_i U_i(t, 0) \rho_0 U_i(t, 0)^\dagger .$$

Wie hängen die Zeitevolutionsoperatoren U_i mit den Hamiltonoperatoren H_i zusammen?

- b) Zeigen Sie mit Aufgabe 55, dass

$$S'(t) = S'(\rho(t)) \geq S'(\rho_0) = S'(t = 0)$$

und

$$S'(t) \leq -k_B Sp\{\rho(t) \ln \rho_0\}$$

gilt, wobei S' die Informationsentropie ist.

- c) Diese Ergebnisse sollen nun angewendet werden auf folgenden Prozess. Zum Anfangszeitpunkt $t = 0$ sei das System aufgeteilt gewesen in zwei getrennte kanonische Subsysteme, die nicht im thermischen Kontakt waren, sondern Temperaturen T_a und T_b besaßen. Für $t > 0$ seien beide Subsysteme nun im thermischen Kontakt, so dass zu späten Zeiten das Gesamtsystem im thermischen Gleichgewicht vorliege. Die unbekannte (kleine) Kopplung beider Subsysteme soll im Hamiltonoperator nicht explizit auftauchen, sondern ist im vorliegenden Modell die Ursache für die Verteilung p_i ; sie führt zu einem Wärmeübertrag Q vom Subsystem b auf Subsystem a .
- i. Wie lautet ρ_0 ?
 - ii. Zeigen Sie, dass der Wärmegewinn im Subsystem a erfüllt

$$\left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \right) Q \geq 0 ,$$

also positiv ist, wenn $T_a < T_b$ vorlag.

58. Erhaltungsgleichung der Entropiedichte (6 Punkte)

In Aufgabe 51 wurde gezeigt, dass in einem homogenen und isotropen Gas oder einer solchen Flüssigkeit die Dichten der thermodynamischen Größen verknüpft sind über:

$$T ds = d\varepsilon - \mu d\rho - \mathbf{v} \cdot d\mathbf{g},$$

wobei $\rho = N/V$ die Teilchen-, $s = S/V$ die Entropie-, $\varepsilon = E/V$ die Energie- und $\mathbf{g} = \mathbf{G}/V$ die Impulsdichten sind. Zur Beschreibung von Transportprozessen auf makroskopischen Längenskalen verwendet man das Konzept des 'lokalen thermodynamischen Gleichgewichts', wonach kleine Subvolumina $V_{kl} \approx \xi^3$ (mit ξ einer Korrelationslänge) des Gases um den Ort \mathbf{r} zum Zeitpunkt t im thermischen Gleichgewicht vorliegen, aber makroskopisch getrennte Subvolumina $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \gg \xi$ nicht im gemeinsamen thermischen Gleichgewicht sind. Damit werden die Dichten Funktionen von Ort und Zeit, $\rho(\mathbf{r}, t)$ etc, und Transport- oder Ausgleichsprozesse über Längenskalen groß gegen ξ können beschrieben werden; dies führt auf die sogenannten hydrodynamischen Gleichungen.

a) Zeigen Sie zuerst, dass nach Gibbs–Duhem für das chemische Potential gilt:

$$\mu = \mu_0 - \frac{1}{2} \rho v^2$$

und

$$d\mu_0 = \frac{1}{\rho} dp - \frac{s}{\rho} dT$$

mit μ_0 dem chemischen Potential des Gases im mitbewegten Bezugssystem. Im folgenden sollen obige Gleichungen verwendet werden als Zusammenhänge zwischen den (partiellen) zeitlichen $ds \rightarrow \dot{s}$ und räumlichen Ableitungen $ds \rightarrow \nabla s$.

b) Begründen Sie, warum (zusätzlich) die folgenden Gleichungen gelten:

$$\begin{aligned} \dot{\rho} + \nabla \cdot \mathbf{j}_\rho &= 0, \\ \dot{\varepsilon} + \nabla \cdot \mathbf{j}_\varepsilon &= 0, \\ \dot{g}_i + \sum_j \nabla_j \tau_{ij} &= 0, \end{aligned}$$

wobei \mathbf{j}_ρ einen Teilchen- und \mathbf{j}_ε einen Energiestrom und der (symmetrische) Tensor zweiter Stufe τ Spannungen wiedergeben.

c) Zeigen Sie, dass es möglich ist, solange die Temperatur $T(\mathbf{r}, t)$, das chemische Potential $\mu(\mathbf{r}, t)$ und das Strömungsfeld $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ räumlich konstant sind, eine Erhaltungsgleichung für die Entropiedichte abzuleiten

$$\dot{s} + \nabla \cdot \mathbf{j}_s = 0,$$

und bestimmen Sie den Entropiestrom $\mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t)$. Was haben die angegebenen Bedingungen mit reversiblen Prozessen zu tun?

Bei Interesse ist es möglich, die Annahmen konstanter intensiver Felder fallen zu lassen, und eine Entropieproduktionsrate q zu bestimmen, die auf der rechten Seite der Entropieerhaltungsgleichung auftritt. (Dies führt auch zu einem weiteren Beitrag zum Entropiestrom.) Mit der Annahme, dass die verschiedenen Ströme \mathbf{j}_α der Erhaltungsgleichungen linear in den Gradienten der intensiven Felder sind (sogenannte 'konstituierende Gleichungen'), und dass die Entropieproduktionsrate positiv sein muss, erhält man schließlich die Navier–Stokes Gleichungen.

59. Jarzynski Relation (6 Punkte)

1997 fand Jarzynski eine Relation, die den zweiten Hauptsatz von einer Ungleichung in eine Gleichung umwandelte. Betrachtet werde ein System im thermischen Kontakt mit einem Wärmebad bei der Temperatur $T = 1/(k_B \beta)$. An dem System wird Arbeit W geleistet, um es von einem eingeschränkten Gleichgewicht zu einem anderen zu bringen. Die Differenz der Freien Energien zwischen den beiden Gleichgewichtszuständen sei $\Delta F = F_{\text{end}} - F_{\text{start}}$. Der zweite Hauptsatz besagt, dass $\langle W \rangle \geq \Delta F$, während Jarzynskis Relation präzisiert:

$$e^{-\beta \Delta F} = \langle e^{-\beta W} \rangle$$

Es werde ein klassisches System betrachtet, mit Phasenraumelement $d\Gamma_N$, und klassischen Mittelwerten in der kanonischen Gesamtheit, wie z.B.

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \int d\Gamma e^{-\beta W(t_s, \Gamma)} \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\Gamma)},$$

wobei H zum Ausgangszustand gehört und t_s die Prozessdauer angibt.

a) Am Ende des Prozesses laute der zeitabhängige Hamiltonoperator $H(t_s)$. Erklären Sie, dass die Abhängigkeit der Arbeit vom Phasenraumpunkt Γ gegeben ist durch:

$$W(t_s, \Gamma) = H(t_s, \Gamma(t_s)) - H(\Gamma),$$

und diskutieren Sie besonders den Zusammenhang zwischen $H(t_s, \Gamma(t_s))$ und Γ .

- b) Beweisen Sie hiermit und der Definition der Freien Energie über die Zustandssumme die Jarzynski Relation.
- c) Zeigen Sie, dass mit geeigneter Wahl eines Prozessparameters $\lambda(t)$ der Hamiltonoperator des Endzustandes geschrieben werden kann als:

$$H(t_s) = H + \int_0^{t_s} dt \dot{\lambda} \frac{\partial \Delta H}{\partial \lambda},$$

und geben Sie hiermit $\langle W \rangle$ explizit an.

Zeigen Sie, dass im Fall sehr schneller ('instantaner') Prozessführung, $\exp -\beta \Delta F = \langle \exp -\beta \Delta H \rangle$ gilt, während im Fall sehr langsamer ('reversibler' oder 'quasi-statischer') Prozessführung $\Delta F = \langle W \rangle$ folgt.

Hinweis: Im zweiten Fall können Sie die höheren Kumulanten abschätzen, da $\dot{\lambda} \ll 1$ gilt.

- d) Wenden Sie die Jarzynski Relation auf die isotherme Kompression eines idealen Gases an. Während sie hier also nicht sehr nützlich ist, erlaubt sie bei Systemen mit wenigen Freiheitsgraden eine Gleichgewichtsgröße, ΔF , mit einer Nichtgleichgewichtsgröße, der Arbeit bei irreversibler Prozessführung, zu verknüpfen.