

Kurze Wiederholung:

Ensemble $\hat{=}$ "Punktschwarm" im Phasenraum

Beachte:

Zahl der Phasenpunkte

Zur Zeit t im Volumenelement $d\Gamma$: $dZ = \tilde{\rho}(\Gamma, t) d\Gamma$
 \hookrightarrow unnormiert

Gesamtzahl : $Z = \int dZ = \int \tilde{\rho}(\Gamma, t) d\Gamma$
 \rightarrow muss erhalten bleiben!

$\Rightarrow \tilde{\rho}(\Gamma, t)$ genügt einer Kontinuitätsgleichung!

\Rightarrow Gilt für jedes Subvolumen, also :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\Gamma, t) + \nabla \cdot (\tilde{\rho} \underline{v}) = 0} \quad \underline{j} = \tilde{\rho} \underline{v}$$

\Rightarrow Gilt auch für die normierte Verteilung.

Folgerungen:

Zunächst umschreiben (benutze : $\underline{v} = \dot{\Gamma} = (\dot{q}^N, \dot{p}^N)$)

$$\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rho(\Gamma, t) + \underbrace{\sum_{k=1}^f \left[\frac{\partial}{\partial q_k} (\rho \dot{q}_k) + \frac{\partial}{\partial p_k} (\rho \dot{p}_k) \right]}_{\text{Divergenz}} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \underbrace{- \sum_{k=1}^f \left(\dot{q}_k \frac{\partial \rho}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \right)}_{\underline{v} \cdot \nabla \rho} - \underbrace{\rho \sum_{k=1}^f \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right)}_{\rho \nabla \cdot \underline{v}}$$

$$= - \dot{\Gamma}(t) \nabla \rho(\Gamma, t) - \rho(\Gamma, t) \nabla \cdot \dot{\Gamma}(t)$$

Benutze Hamilton'sche BNGL

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = - \frac{\partial H}{\partial q_k}$$

$$\Rightarrow 2. \text{ Term: } \nabla \cdot \dot{\Gamma} = \nabla \cdot \underline{v} = \sum_{k=1}^f \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) = 0$$

("inkompressible Strömung")

Damit:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{S}(\Gamma, t) = - \dot{\Gamma} \cdot \nabla \mathcal{S}(\Gamma, t) \quad (\text{Skalarprodukt})$$

$$= - \sum_{k=1}^f \left(\dot{q}_k \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial q_k} + \dot{p}_k \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial p_k} \right)$$

$$\text{H-BWGL} \quad \underline{=} - \sum_{k=1}^f \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial q_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial p_k} \right)$$

$$= - \{ \mathcal{S}, H \} = \{ H, \mathcal{S} \}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{S}(\Gamma, t) = \{ H, \mathcal{S} \}} \quad \text{"Liouville-Gleichung"}$$

Bemerkungen und Folgerungen:

(i) Totale Zeitableitung:

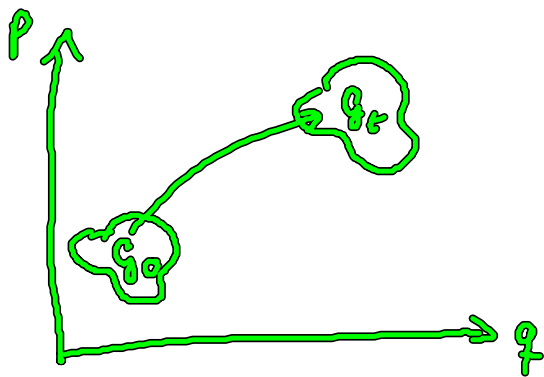
$$\frac{d}{dt} \mathcal{S} = \sum_{k=1}^f \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) + \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t}$$

$$= \{ \mathcal{S}, H \} + \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial t} = \{ \mathcal{S}, H \} + \{ H, \mathcal{S} \} = 0 !$$

Interpretation: Ein in der Strömung mitbewegter Beobachter sieht immer dieselbe Dichte von Phasenpunkten!

(ii) Veranschaulichung im Phasenraum:

G_0 : Gebiet mit Volumen Γ_0 , in dem sich die Phasenpunkte bei $t=0$ befinden



G_t : ... zum Zeitpunkt $t > 0$

Liouville $\Rightarrow \Gamma_t = \Gamma_0!$

(iii) Systeme im thermodynamischem Gleichgewicht (GG) (auch: statist. GG) werden durch stationäre Verteilungen beschrieben, also:

$$\frac{\partial \rho(\Gamma, t)}{\partial t} = 0 \stackrel{\text{Liouville}}{=} \{H, \rho\}$$

(Beachte: Damit folgt auch, dass

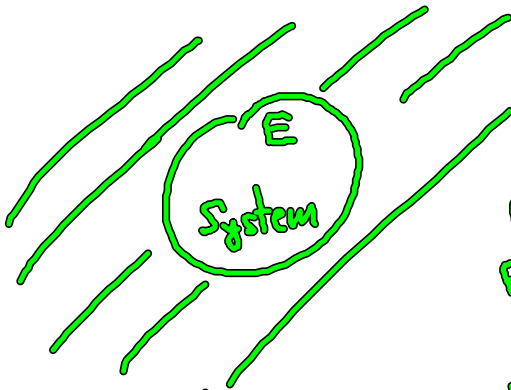
$\langle A \rangle = \int d\Gamma \rho(\Gamma) A(\Gamma)$ zeitunabhängig ist, falls A nicht explizit von t abhängt!)

Bemerkung:

GG heißt nicht, dass sich "gar nichts" mehr bewegt: Mikrozustände ändern sich laufend, aber ihre Verteilung im Ensemble wird zeitunabhängig!

II. 4. Mikrokkanonische Verteilung und Entropie:

Betrachte ein isoliertes System:



Umgebung \Leftrightarrow Kein Energieaustausch mit der Umgebung
 \rightarrow Gesamtenergie E ist konst.

Beachte: Typischerweise kann man die Energie nur bis auf kleine Meßunsicherheit $\Delta E \ll E$ angeben.

Grund: Aus mikroskopischer Sicht gibt es immer einige Teilchen im System (z.B. am Rand), die mit der Umgebung wechselwirken \rightarrow "Isoliertes System" gilt nur auf makroskopischer Ebene!

\Rightarrow Im isolierten System gilt:

$$E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E$$

Außerdem: Volumen V konst.
Teilchenzahl N "

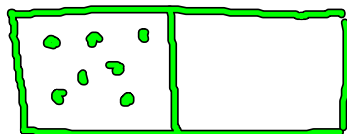
Mikrokkanonische
Situation

Frage: Was ist das zugehörige statist. Ensemble im \mathcal{E} ?

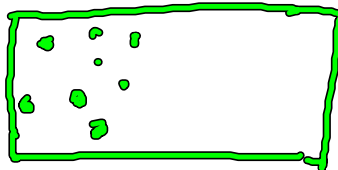
Postulat: Befindet sich ein isoliertes System im \mathcal{E} , so ist jeder Mikrozustand mit einer Energie $H(\Gamma)$ zwischen E und $E + \Delta E$ gleichwahrscheinlich.

(Postulat der gleichen a-priori-Wahrscheinlichkeiten)

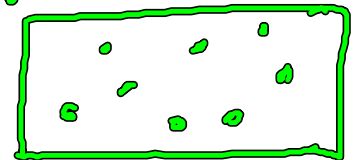
Veranschaulichung (Gas im Kasten):



Ausgangssituation (\mathcal{E})
Teilchen homogen verteilt
 \Leftrightarrow jede Position gleichwahrscheinlich (Ausnahme: Wände)



Inhomogene
Verteilung
 \Rightarrow Nicht- \mathcal{E}



Ende: Wieder
 \mathcal{E}

\mathcal{E} im \mathcal{E}

⇒ Postulat ist vernünftig!

⇒ Ansatz für die mikrokanon. Verteilung

$$\rho_{\text{MK}}(\Gamma) = \begin{cases} \frac{1}{c} & , \text{ falls } E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E \\ 0 & , \text{ sonst.} \end{cases}$$

c wird so gewählt, dass $\int d\Gamma \rho_{\text{MK}}(\Gamma) \stackrel{!}{=} 1$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{c} \int_{E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E} d\Gamma \stackrel{!}{=} 1$$

⇒ $c = \int_{E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E} d\Gamma \rightarrow$ Maß für die Zahl der Mikrozustände in der "Energieschale" der Dicke ΔE

Beachte: $c = c(E, V, N, \Delta E)$

↑
Abhängigkeit vernachlässigbar für $\frac{\Delta E}{E}$ klein

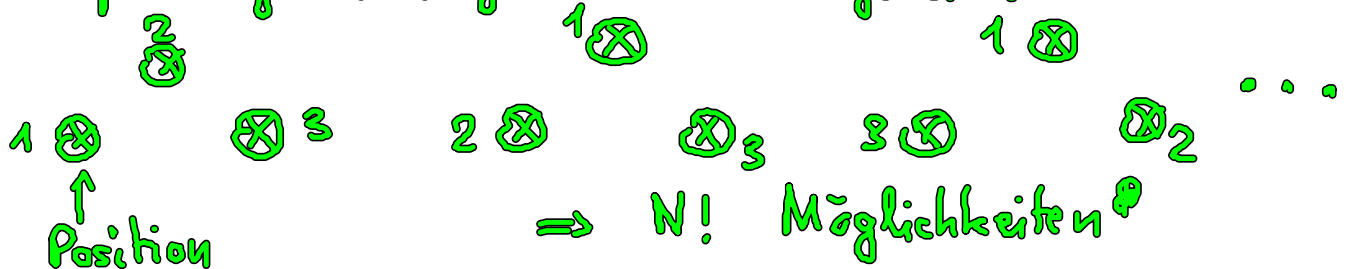
Bei dieser Definition von c gibt es noch zwei "Schönheitsfehler":

(i) c besitzt Dimension, nämlich

$$(q \cdot p)^N = \left(\frac{\text{kgm}^2}{\text{s}}\right)^N = (\text{J} \cdot \text{s})^N$$

= (Wirkung)^N → Unerwünscht.

(ii) In c werden auch solche Mikrozustände gezählt, die sich durch Vertauschung der Koordinaten und Impulse gleichartiger Teilchen ergeben:



⇒ Definiere stattdessen :

$$\Omega(E, V, N, \Delta E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E} d\Gamma$$

mit h : Planck'sches Wirkungsquantum

$\Delta x \cdot \Delta p \sim h$
(Heisenberg)