Statistische Beschreibung der Mikrozustände $\xi(t)$

Wahrscheinl. verteil. $\varrho(\xi)$ $\longrightarrow$ Kenntnis des Beobachters

bedingte Wahrscheinl. $P(\xi_t \mid \xi_{t=0})$ $\quad t > 0$

Info über den Mikrozustand:

$$I(t_1) \geq I(t_2) \qquad t_1 < t_2$$

obwohl die mikroskop. Dynamik reversibel ist

$\Longrightarrow$ makroskop. Irreversibilität

P.T. Landsberg: The Enigma of Time
(Problem der Irreversibilität)

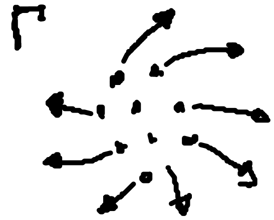
2.2. Klass.-mechan. Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Prinzip der vorurteilsfreien Schätzung $\to$ N Teilchen
(z.B. Moleküle eines Gases, $3N$ Freiheitsgrade

Voraussetzung: gleiche a-priori Wahrscheinl. der Mikrozustände $\xi = (q_1 \cdots q_{3N}, p_1 \cdots p_{3N}) \in \Gamma$

(Γ Phasenraum der kanon. konjug. Orte q_k und Impulse p_k)

Begründung: <u>Liouville-Theorem</u>



Hamilton'sche Fkt. $H(\xi) = H(q_1 \dots p_{3N})$

Hamilton'sche Gln. $\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$

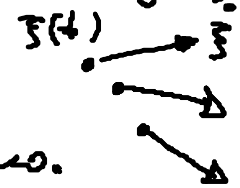
Lösung: $\xi(t)$ Trajektorie im Phasenraum Γ
(Euklid. Metrik)
geg. durch 6N-dim. Vektorfeld

$$\dot{\xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_{3N}}, -\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, -\frac{\partial H}{\partial q_{3N}} \right)$$

$\varrho(\xi)$ = Dichte der Phasenpunkte im Phasenraum für ein Ensemble äquivalenter Systeme

⇒ <u>Erhaltungssatz</u> (Kontinuitätsgl.)

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho \dot{\xi}) = 0$$



Phasenfluss: $\dot{\xi}$ = Geschw.
$\varrho \dot{\xi}$ = Stromdichte

Änderung der Dichte im mit dem Fluss mitbewegten lokalen Koordinatensystem (substanzielle Ableitung)

$$\frac{d\varrho(\xi, t)}{dt} = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_k \left(\frac{\partial \varrho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \varrho}{\partial p_k} \dot{p}_k \right)$$

$$\operatorname{div} \dot{\xi} = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) = \sum_k \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) = 0$$

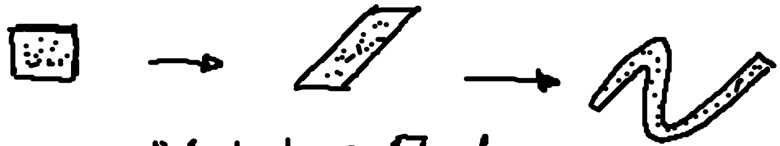
Kontin. gl.

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\underline{\varrho}\, \dot{\xi}) = \underbrace{\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_k \left(\frac{\partial \varrho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \varrho}{\partial p_k} \dot{p}_k \right)} + \varrho \underbrace{\operatorname{div} \dot{\xi}}_{0}$$

$$= \boxed{\frac{d}{dt}\rho = 0}$$ Liouville-Theorem

Dichte ändert sich nicht im bewegten System

Phasenfluss ist „inkompressible Flüssigkeit"



Erg.: Metrik in Γ kann so gewählt werden, dass gleiche Phasenraumvolumina gleiche a-priori Wahrscheinlichkeiten haben für alle t behalten

Konstruktion der Gleichgewichtsverteilung

Thermodyn. Zustand geg. Mittelwerte von Phasenraumfkt.en:

$$\langle M^\nu \rangle = \int d\xi\, \rho(\xi)\, M^\nu(\xi) \qquad \nu = 1, \ldots, m$$

Ensemble-Mittelwerte (m unabhängige Obs.)

Prinzip der vorurteilsfreien Schätzung:

$$\boxed{\rho(\xi) = \exp\left(\psi - \lambda_\nu M^\nu(\xi)\right)}$$

Beispiele

(Annahme: unterscheidbare Teilchen, sonst $\frac{1}{N!}$)

(i) kanon. Verteilung

$m = 1$: $\quad M^1(\xi) = H(\xi)$ Hamiltonfkt. als Zufallsfkt.

$\lambda_1 = \beta = \frac{1}{kT}$ (s. später) thermodyn. konjugiert intensive

$\langle M^1 \rangle = U$ innere Energie

$e^{-\Psi} = Z = \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi \; e^{-\beta H(\xi)}$

kanon. Zustandssumme

(partition function)

$$\boxed{\rho(\xi) = Z^{-1} e^{-\beta H(\xi)}}$$

(ii) großkanonische Verteilung

$m = 2$: zusätzliche $M^2(\xi) = N$ variable Teilchenzahl als Zufallsgröße

$\lambda_2 = -\beta\mu$ (Konvention)

$\langle M^2 \rangle = \bar{N}$ mittlere Teilchenzahl

$e^{-\Psi} = \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \exp -\beta\left[H(\xi_N) - \mu N\right]$

großkanon. Zustandssumme

(grand partition fct.)

Phasenraum : $\xi \in \Gamma = \bigcup_{N=1}^{\infty} \mathbb{R}^{6N}$, $\xi_N \in \mathbb{R}^{6N}$

$$\boxed{\rho(\xi) = \Xi^{-1} e^{-\beta(H - \mu N)}}$$

Mittelwertbildung :

$$\langle M \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \; M(\xi_N) \underbrace{\Xi^{-1} e^{-\beta[H(\xi_N) - \mu N]}}_{\rho}$$

mittlere Teilchenzahl :

$$\bar{N} = \langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \, \rho(\xi_N)}_{} N$$

P_N = Wahrscheinl., dass N Teilchen vorhanden sind

= Marginalverteilung von $\rho(\xi_N)$ bzgl. N

Also : $\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N P_N$ mit $P_N = \Xi^{-1} e^{\beta\mu N} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N \, e^{-\beta H}}_{}$

Normierung : $\sum_{N=0}^{\infty} P_N = 1$

Beispiel : klass. ideales Gas (ohne WW)

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