Satz von Liouville und die kanonischen Gesamtheit

1. **Liouville-Gleichung**

   Man betrachtet ein Volumen $V(t)$ in einem n-dimensionalen Raum zu einem Zeitpunkt t, i.e. $V(t) = \int_\Gamma d^n x(t)$ mit $\vec{x}(t) \in \Re^n$. Ein anschauliches Bild dafür ist eine Flüssigkeit, in der $\vec{x}(t)$ der Ort eines Flüssigkeitteilchens und Γ ein zusammenhängendes Ensemble von Teilchen ist. Nun können sich die Flüssigkeitsteilchen in einer Zeit τ nach $\vec{x}(t+\tau) = \vec{g}(x(t), \tau)$ bewegen. Hierbei bestimmt $\vec{g}$ die Dynamik eines Teilchens.

   (a) Zeigen Sie, dass nach der Zeit τ ist das neue Volumen

   $$V(t+\tau) = \int_\Gamma d^n x(t+\tau) = \int_\Gamma d^n x(t) D(t,\tau) \ , \ D(t,\tau) = \det\left(\frac{\partial g_i(x(t),\tau)}{\partial x_j(t)}\right).$$

   Begründen Sie, dass dann gilt

   $$\frac{dV(t)}{dt} = \int_\Gamma d^n x(t) \frac{\partial D(t,\tau)}{\partial \tau}|_{\tau=0}.$$

   (b) Weiterhin nimmt man an, dass die zeitliche Dynamik der Flüssigkeitsteilchen gegeben ist durch $d\vec{x}(t)/dt = \vec{F}(x(t), t)$. Um nun die Dynamik des Volumens zu bestimmen, muss man $\partial D/\partial\tau$ berechnen. Hierzu bestimmt man zuerst $\partial g_i/\partial x_j$ und erhält mit den bisherigen Resultaten

   $$\frac{\partial g_i}{\partial x_j} = \delta_{ij} + \frac{\partial F_i}{\partial x_j}\tau + O(\tau^2).$$

   Zeigen Sie dies. Erläutern Sie dann, wieso hieraus folgt

   $$D(t,\tau) = 1 + \tau \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial F_i}{\partial x_i} + O(\tau^2) \ .$$

   Das bedeutet, dass $\dot{D} = \frac{\partial D}{\partial \tau}|_{\tau=0} = div\vec{F}$. Welche anschauliche Bedeutung hat $\dot{D}$?

   (c) Nehmen Sie dann an, dass der n-dimensionale Raum der Phasenraum ist und das betrachtete System den Hamilton-Gleichungen folgt. Dann ist der Fluss im Phasenraum divergenzfrei (Satz von Liouville). Beweisen Sie diesen Satz anhand der obigen Resultate.

   (d) Zeigen Sie, dass aus dem Satz von Liouville folgt

   $$\frac{d\rho}{dt} = \{\rho, H\} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

   mit der Hamiltonfunktion H, der Phasenraumdichte ρ und der Poisson-Klammer $\{f, g\}$.

   (16 Punkte)

2. **Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung**

   Die Anzahl der Geschwindigkeitszustände eines freien Teilchens in einem infinitesimalen Volumen sei gegeben durch: $dK(\vec{v}) \propto \rho(\vec{v})\, dv_x dv_y dv_z$.

   Leiten Sie die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung ab:

$$\rho(\vec{v})d^3v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right] d^3v$$

   (a) Zeigen Sie: $f(x+y) = f(x)f(y) \;\Rightarrow\; f(x) \propto e^{\alpha x}$.

   (b) Begründen Sie nun zunächst, dass gilt: $\rho(\vec{v}) = \rho(|\vec{v}|) = \rho(v_x^2)\rho(v_y^2)\rho(v_z^2)$.
   Benutzen Sie den Zusammenhang aus (a) und geben Sie $\rho(v_i^2)$ an, $i = x, y, z$. Diskutieren Sie dass Vorzeichen von α im Hinblick auf die Eigenschaften von ρ als Wahrscheinlickeitsverteilung.

   (c) Um den verbleibenden Parameter α festzulegen, nehmen wir an, dass es sich um ein ideales Gas handelt. In diesem Fall können wir ansetzen, dass für die mittlere kinetische Energie eines Teilchens im thermischen Gleichgewicht gilt: $\langle E_{kin}\rangle = 3/2\, k_B T$

(6 Punkte)

3. **Kanonische Gesamtheit**

   Die Entropie eines Systems mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung p_n ist gegeben durch $S = -k_B \sum_{n=1}^{N} p_n \ln p_n$. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird den Wert von S maximiert, dies soll unter der Nebenbedingung der Normiertheit von p_n erfolgen: $\sum_n p_n = 1$. Misst man in diesem System noch zusätzlich den Mittelwert $\bar{f} = \sum_n f_n p_n$, so gilt

$$\frac{S}{K} + \lambda\left(\sum_{n=1}^{N} p_n - 1\right) + \lambda_f\left(\sum_{n=1}^{N} f_n p_n - \bar{f}\right) = \text{extremal !}$$

   mit den Lagrangeparametern λ und λ_f.

   (a) Zeigen Sie mittels Variation, dass unter diesen Bedingungen

$$p_n = \frac{e^{\lambda_f f_n}}{Z}$$

   gilt, mit der Zustandssumme $Z = \sum_n e^{\lambda_f f_n}$. Bestimmen Sie $\bar{\lambda} = 1 - \lambda$. Zeigen Sie, dass für den Mittelwert $\bar{f} = \partial\bar{\lambda}/\partial\lambda_f$ gilt.

   (b) Zeigen Sie, dass die extremale Entropie $S = k_B S(\bar{\lambda}, \lambda_f, \bar{f})$ ist gegebn durch

$$S = k_B(\ln Z - \lambda_f \bar{f}).$$

   (c) Ein System, das nur gegenüber Teilchenaustausch abgeschlossen ist, befindet sich nun in einem Wärmebad der Temperatur T, das die mittlere Energie E des System bestimmt. Geben Sie die Verteilungsfunktion der Energiezustände des Systems an, wenn das System und das Wärmebad im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Nehmen Sie hierzu $\lambda_f = -1/k_B T$ an. Zeigen Sie, dass die freie Energie gegeben ist durch $F = -k_B \ln Z$.

(d) Die mittlere Energie eines kanonischen Systems mit N gleichen Teilchen sei $U = H(q,p) = \sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i^2/2m$. Geben Sie die Phasenraumdichte $\rho(H)$ an. Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(p)$, ein einzelnes Teilchen mit Impuls $p = |\vec{p}|$ anzutreffen. Ergebnis:

$$P(p) = \frac{4\pi p^2 e^{-p^2/2mk_BT}}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \ .$$

Hinweise. (i) Es kann über alle Teilchen, die nicht betrachtet werden, integriert werden. (ii) Verwenden Sie Kugelkoordinaten.

(e) Zeigen Sie, dass die mittlere kinetische Energie dieses Teilchens gleich $E_{kin} = \frac{3}{2}k_BT$ ist.

(15 Punkte)