

Ihre Lösung ist bis zum 15.11.2017 um 12 Uhr in das Postfach von Prof. Dr. Heiko Rieger im Erdgeschoss von Gebäude E2 6 einzuwerfen.

1. [6 Punkte] Liouville-Gleichung

- 2 (a) Beweisen Sie für die Dichteverteilungsfunktion $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ im $2s$ -dimensionalen Phasenraum die Liouville-Gleichung

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^s \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial\rho}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) = 0$$

und erläutern Sie die Bedeutung der in ihr auftretenden Terme. Folgern Sie anschließend das Theorem von Liouville, welches besagt, dass das Volumen eines von Ensemble-Systemen besetzten Gebietes im Phasenraum unter Hamilton'scher Zeitentwicklung konstant bleibt.

Anleitung:

- Bestimmen Sie die Anzahl der pro Zeiteinheit durch die Oberfläche $S(G)$ eines beliebigen Gebietes G im Phasenraum strömenden Phasenpunkte. Nutzen Sie hierfür die Phasenraumstromdichte $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$ mit der $2s$ -dimensionalen Phasenraumgeschwindigkeit $\mathbf{v} = (\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{p}})$.
- Stellen Sie mithilfe der Quellen- und Senkenfreiheit des Phasenraums von Ensemble-Systemen einen Zusammenhang zwischen der zeitlichen Änderung der Anzahl der Phasenpunkte im Gebiet G und dem Fluss von Phasenpunkten durch $S(G)$ her.
- Schreiben Sie das Integral über $S(G)$ mithilfe des Gauß'schen Satzes in ein Volumenintegral um und folgern Sie eine Gleichheit der Integranden der beiden Volumenintegrale.
- Werten Sie nun die auftretende Divergenz aus und setzen Sie die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen ein, um die Liouville-Gleichung zu erhalten.
- Verwenden Sie zur Folgerung des Liouville-Theorems eine Analogiebetrachtung zu inkompressiblen Flüssigkeiten. Weshalb ist dies statthaft?

- 1 (b) Zeigen Sie die Äquivalenz folgender Formulierungen der Liouville-Gleichung zu der Formulierung aus Aufgabenteil (a):

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad , \\ \frac{d\rho}{dt} &= \frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla\rho = 0 \quad , \end{aligned}$$

wobei $\{\dots\}$ die Poisson-Klammer und H die Hamilton-Funktion bezeichnet.

- 1 (c) Zeigen Sie, dass für eine vorgegebene Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x)$ die Gibbs-Entropie $S_G = -k_B \int dx \rho(x) \ln(\rho(x))$ unter Hamilton'scher Zeitentwicklung eines klassischen Systems konstant bleibt.

- 1 (d) Leiten Sie nun eine quantenmechanische Formulierung der Liouville-Gleichung her und zeigen Sie für ein quantenmechanisches System, das durch den Dichteoperator $\hat{\rho}(x) = \sum_i p_i |x_i\rangle \langle x_i|$ mit $\{|x_i\rangle\}$ orthonormiert, aber nicht notwendigerweise eine Basis, beschrieben wird, dass die von Neumann-Entropie $S_{vN} = -Tr(\hat{\rho} \ln(\hat{\rho}))$ unter unitärer Zeitentwicklung konstant bleibt.

Hinweis: Nutzen Sie die Formulierung der Liouville-Gleichung mit der Poisson-Klammer aus Aufgabenteil (b) und wenden Sie das Korrespondenzprinzip an.

- 1 (e) Diskutieren Sie die Aufgabenteile (c) und (d) in Anbetracht des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik: „In einem geschlossenen adiabaten System kann die Entropie nicht abnehmen, sie nimmt in der Regel zu. Nur bei reversiblen Prozessen bleibt sie konstant.“

2. [2.5 Punkte] Gibbs-Entropie quantenmechanisch

Beweisen Sie für ein quantenmechanisches System mit diskreten Zuständen, dass für die Gibbs-Entropie gilt:

$$S_G = \langle S_B \rangle - \sum_i p_i \ln(p_i) \quad .$$

3. [4.5 Punkte] Thermodynamische Relationen als Differentialformen

Thermodynamische Relationen lassen sich besonders einfach durch Differentialformen ausdrücken. Der Differentialoperator d angewandt auf eine Funktion $f(x_1, x_2, \dots)$ liefert dabei einen Vektor mit den partiellen Ableitungen als Komponenten

$$df(x_1, x_2, \dots) = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots \quad (1)$$

Die Differentiale der Variablen dx_i stellen dabei die Einheitsvektoren im Raum der Differentialformen dar. Damit ist der Operator d linear und es gilt die Produktregel

$$d(\alpha f + \beta g) = \alpha df + \beta dg \quad (2)$$

Die Variablen x_i können auch implizit von anderen Variablen oder untereinander abhängen, daher gelten die Regeln (2) auch für $f, g = x_i$.

1.5 (a) Aus der Definition von Temperatur T , Druck p und chemischem Potential μ folgt nach (1) im Gleichgewichtsfall $dS(E, V, N) = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$. Nutzen Sie (2), um entsprechende Ausdrücke für die Differentiale der Energie $E(S, V, N)$, der freien Energie $F(T, V, N) = E - TS$ und des großkanonischen Potentials $\Omega(T, V, \mu) = E - TS - \mu N$ herzuleiten.

1.5 (b) Geben Sie in einer Tabelle die Größen S, V, N und T, p, μ als partielle Ableitungen der zum jeweiligen Ensemble (mikrokanonisch, kanonisch, großkanonisch) passenden thermodynamischen Potentiale an, sofern sie nicht die natürlichen Variablen des jeweiligen thermodynamischen Potentials darstellen. Welche dieser Werte sind exakt und welche sind nur Mittelwerte, die statistischen Schwankungen unterliegen?

1.5 (c) Für eine Funktion $F(X_1, X_2, \dots)$, die nur von extensiven Variablen X_1, X_2, \dots abhängt, gilt

$$F(X_1, X_2, \dots) = X_1 \frac{\partial F}{\partial X_1} + X_2 \frac{\partial F}{\partial X_2} + \dots \quad (3)$$

Zeigen Sie die Gibbs-Duhem-Relation $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$ sowie, dass sich das großkanonische Potential in der Form $\Omega = -pV$ schreiben lässt, indem Sie die Energie $E(S, V, N)$ in der Form (3) darstellen.

4. [4 Punkte] Enthalpie, Gibbs'sche freie Enthalpie und großkanonische Potential

Berechnen Sie die Enthalpie H , die Gibbs'sche freie Enthalpie G und das großkanonische Potential Ω für

2 (a) das klassische ideale Gas in $\alpha = 1, 2, 3$ Dimensionen mit N **ununterscheidbaren** Teilchen (vgl. 3. Übung, Aufgabe 2),

2 (b) Ising-Spins im Magnetfeld (vgl. 3. Übung, Aufgabe 5).

Hinweis: Die Zustandssumme für N ununterscheidbare Teilchen erhält man aus der Zustandssumme der unterscheidbaren Teilchen, in dem man durch den Faktor $N!$ dividiert: $Z_N = \frac{1}{N!} Z$