4. Kinetische Theorie der Gase

4.1 Der Liouvillesche Satz und Implikationen

- Dynamik: $$\boxed{\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{aligned}} \quad (4.1)$$

- Problem: Größe des Systems: $N \overset{\text{z.B.}}{=} 1\,\text{Mol} = 6 \cdot 10^{23}$

  $\longrightarrow$ statistische / Wahrscheinlichkeits-Aussagen

- Führe ein:

  Ensemble von Mikrozuständen mit Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(p,p,t)$ in Γ

  $\rho(q,p,t)\,d\Gamma$ ... Wahrscheinlichkeit, Ensemblemitglied im Zustand aus $d\Gamma = \prod_i d^3q_i\, d^3p_i$ um $\{q,p\}$ (4.2)

  $\int \rho(q,p,t)\,d\Gamma = 1$ ... Normierung

- Mittelwert für (makroskopische) Observable $A(q,p)$

$$\boxed{\langle A \rangle = \int d\Gamma\, \rho(q,p,t)\, A(q,p)} \quad (4.3)$$

• Wahrscheinlichkeit ist Erhaltungsgröße:

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}\Big[\underbrace{\rho \begin{pmatrix} \dot q \\ \dot p \end{pmatrix}}_{=\vec{j}\ \ldots\ \text{Wahrscheinlichkeits-stromdichte}}\Big] = 0} \qquad (4.4)$$

... Kontinuitätsgleichung für ρ

„Beweis": Betrachte $\frac{d}{dt}\int\limits_{\Delta V} \rho \, d\Gamma$ ... Übungen

• Folgerung:

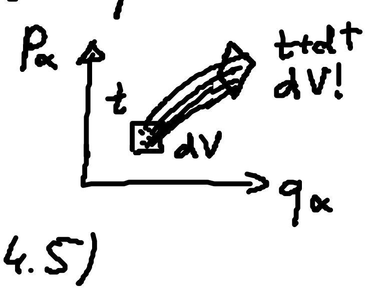
$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}\Big[\rho \begin{pmatrix} \dot q \\ \dot p \end{pmatrix}\Big] \quad \text{mit } \operatorname{div} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q} \\ \frac{\partial}{\partial p} \end{pmatrix} \cdot$$

$$= \underbrace{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_\alpha} \dot q_\alpha + \frac{\partial \rho}{\partial p_\alpha} \dot p_\alpha}_{\frac{d\rho}{dt}} + \underbrace{\rho \Big(\frac{\partial}{\partial q_\alpha} \underbrace{\dot q_\alpha}_{=\frac{\partial H}{\partial p_\alpha}} + \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \underbrace{\dot p_\alpha}_{=-\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}} \Big)}_{=0}$$

$\rho(q, p, t)$

$$\dot q_\alpha \rightarrow \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \qquad \dot p_\alpha \rightarrow -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha}$$

(1) $\frac{d\rho}{dt} = 0$ ... Ensemble = inkompressible Flüssigkeit



(2) $$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0} \qquad (4.5)$$

... Liouvillesche Satz

$$\text{mit } \{A, B\} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \Big(\frac{\partial A}{\partial q_\alpha}\frac{\partial B}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial A}{\partial p_\alpha}\frac{\partial B}{\partial q_\alpha} \Big) \qquad (4.6)$$

... Poisson Klammer

- Konsequenzen:

(i) Zeitumkehr: $(q,p,t) \longrightarrow (q,-p,-t)$

also $\{\ldots,H\} = -\{\ldots,H\}$, $\frac{\partial}{\partial t} \to -\frac{\partial}{\partial t}$

also: $\rho(q,p,t) = \underbrace{\rho(q,-p,-t)}$

umgekehrte Zeitentwicklung ist auch Lösung! kein Zeitpfeil!

(ii) Zeitentwicklung von $\langle A \rangle$:

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \langle \{A,H\} \rangle} \quad (4.7)$$

Beweis: Übungen

(iii) Makroskopischer Zustand im Gleichgewicht:

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = 0 ! \longleftrightarrow \frac{\partial}{\partial t}\rho_{eq} = 0 \longleftrightarrow \{\rho_{eq},H\} = 0$$

z.B. erfüllt durch: $\rho_{eq} = \rho_{eq}(H)$, da $\{\rho(H),H\} = 0$

$$= \frac{\partial \rho}{\partial H}\{H,H\} = 0$$

Stat. Mech: mikrokanonisches Ensemble: $E = H =$ konstant

mit Postulat: alle Mikrozustände sind gleich-wahrscheinlich ($\rho_{eq} =$ konstant)

4.2 Die Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon Hierarchie

- $\rho(q,p,t)$ beinhaltet zu viel Information $\longrightarrow$

führe ein: s-Teilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte (4.8)

$$\boxed{\rho_s(q_1,p_1,\ldots,q_s,p_s,t) = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \; \rho(q_1,p_1,\ldots,q_{s+1},p_{s+1},\ldots \ldots q_N,p_N,t)}$$

bzw: s-Teilchendichte

$$\boxed{f_s = \frac{N!}{(N-s)!}\varrho_s} \qquad (4.9)$$

Bsp: $f_1(q_1, p_1, t) = N \varrho_1(q_1, p_1, t)$ (4.10)

... Ein-Teilchen-Dichte

- Bewegungsgleichung für f_s bzw ϱ_s:

(i) Hamiltonoperator:

$$H(q,p) = \sum_{i=1}^{N}\Big[\frac{p_i^2}{2m} + \underbrace{U(q_i)}_{\text{externes Potential}}\Big] + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{(i,j)=1}^{N} V(q_i - q_j)}_{\text{2-Teilchen-Ww}}$$

verdünntes Gas: vernachlässige 3-, 4-, .. Teilchen-Ww

Schreibe:

$$H_s = \sum_{i=1}^{s}\Big[\frac{p_i^2}{2m} + U(q_i)\Big] + \frac{1}{2}\sum_{(i,j)=1}^{s} V(q_i - q_j)$$

$$H_{N-s} = \sum_{i=s+1}^{N}\Big[\quad " \quad\Big] + \frac{1}{2}\sum_{(i,j)=s+1}^{N} \quad "$$

$$H' = \sum_{n=1}^{s}\sum_{m=s+1}^{N} V(q_n - q_m)$$

(ii) Bewgln:

$$\frac{\partial \varrho_s}{\partial t} \underset{(4.8)}{=} \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \frac{\partial \varrho}{\partial t} \underset{(4.5)}{=} -\int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \;\{\varrho, H_s + H_{N-s} + H'\}$$

1

2

3

$$1 = \Big\{\int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \varrho, H_s\Big\} \underset{(4.8)}{=} \{\varrho_s, H_s\}$$

$$② = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \underbrace{\{\varrho, H_{N-s}\}}_{\sum_{j=s+1}^{N}\left(\frac{\partial \varrho}{\partial q_j}\cdot\frac{p_j}{m} - \frac{\partial \varrho}{\partial p_j}\cdot\frac{\partial H_{N-s}}{\partial q_j}\right)} = 0\,!$$

Oberflächenterm   Oberflächenterm = 0

$$\int dq_\alpha \frac{\partial \varrho}{\partial q_\alpha} = \varrho\Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$$

$$③ = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \underbrace{\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{\partial \varrho}{\partial q_j}\cdot\underbrace{\frac{\partial H'}{\partial p_j}}_{=0} - \frac{\partial \varrho}{\partial p_j}\cdot\frac{\partial H'}{\partial q_j}\right)}_{-\sum_{n=1}^{s}\frac{\partial \varrho}{\partial p_n}\cdot\underbrace{\sum_{m=s+1}^{N}\frac{\partial V(q_n-q_m)}{\partial q_n}}_{(N-s)\frac{\partial V(q_n-q_{s+1})}{\partial q_n}} - \sum_{m=s+1}^{N}\underbrace{\frac{\partial \varrho}{\partial p_m}}_{\text{Oberflächenterm}=0}\cdot\ldots} \quad \text{mit } H' = \sum_{n=1}^{s}\sum_{m=s+1}^{N} V(q_n-q_m)$$

$$= -(N-s)\sum_{n=1}^{s}\int dV_{s+1}\frac{\partial V(q_n-q_{s+1})}{\partial q_n}\cdot\frac{\partial}{\partial p_n}\underbrace{\left[\int\prod_{i=s+2}^{N} dV_i\,\varrho\right]}_{\varrho_{s+1}}$$

$$\xRightarrow{-(①+②+③)} \boxed{\frac{\partial \varrho_s}{\partial t} - \{H_s, \varrho_s\} = (N-s)\sum_{n=1}^{s}\int dV_{s+1}\frac{\partial V(q_n-q_{s+1})}{\partial q_n}\cdot\frac{\partial \varrho_{s+1}}{\partial p_n}} \quad (4.11)$$

bzw: $(4.11)\cdot\frac{N!}{(N-s)!} \xrightarrow{(4.9)}$

$$\boxed{\underbrace{\frac{\partial f_s}{\partial t} - \{H_s, f_s\}}_{\text{Strömungsterm}} = \underbrace{\sum_{n=1}^{s} \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial f_{s+1}}{\partial p_n}}_{\text{Stoßterm}}}$$

Stoßterm der s Teilchen mit restlichen N-s Teilchen

⟶ Hierarchie von Gln.

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} \ldots = \ldots\ldots f_2 \ldots$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} \ldots = \ldots\ldots f_3 \ldots$$

⟶ Zur Behandlung ist Abbruchbedingung nötig

⟶ 4.3 <u>Die Boltzmann-Gleichung</u>