# 4. Kinetische Theorie der Gase

- Studium der makroskopische Eigenschaften einer großen Zahl von Teilchen, ausgehend von (klassischen) Bewegungsgleichungen.
- Ziele: (i) Einführung der Boltzmann Gl.
  (ii) Herleitung makroskopische Bew. gln.
  (iii) Motivation des zentralen Postulats der Stat. Mechanik zur Entropie
  (iv) Diskussion von Irreversibilität anhand der Boltzmann-Gl. und H-Theorem

## 4.1. Der Liouvillesche Satz und Implikationen

- System von $N$ wechselwirkenden Teilchen

Mechanik: dessen Mikrozustand eindeutig bestimmt durch

Orte $q \equiv \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$ und

Impulse $p \equiv \{p_1, \dots, p_N\}$

$\{q, p\}$ = Punkt im $6N$-dim. Phasenraum $\Gamma$

- Dynamik: Hamiltonsche Bewgln.

$$\boxed{\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad H \dots \text{Hamiltonoperator}} \tag{4.1}$$

Zeitumkehrsymmetrie:

$$t \to -t, \quad p_i \to -p_i, \quad H(q,p) = H(q,-p)$$

$\Longrightarrow$ (4.1) ist zeitumkehrinvariant

$\longrightarrow$ zeitumgekehrte Bahnen $q(-t)$ sind auch Lsgn. von (4.1)

also: (4.1) beschreiben reversible Vorgänge

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

$\longrightarrow$ statistische / Wahrscheinlichkeits-Aussagen

- <u>Führe ein:</u>

Ensemble von Mikrozuständen mit Wahrscheinlichkeitsdichte $\varrho(q,p,t)$ in $\Gamma$

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

$\int \varrho(q,p,t)\,d\Gamma = 1$ … Normierung!

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

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

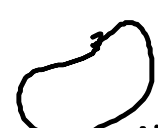
- Wahrscheinlichkeit ist Erhaltungsgröße

$$\longrightarrow \quad \boxed{\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}\Big[\underbrace{\varrho \begin{pmatrix} \dot q \\ \dot p \end{pmatrix}}_{=j}\Big] = 0} \qquad (4.4)$$

$= j$ … Wahrscheinlichkeitsstromdichte

… Kontinuitätsgl. für $\varrho$

Beweis: Betrachte $\frac{d}{dt}\int_{\Delta V} \varrho\, d\Gamma$ … Übungen



$\Delta V$

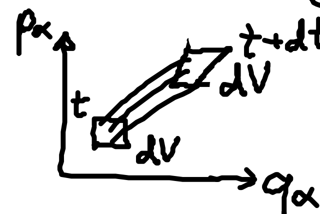
• Folgerung:

$$0 = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}\left[\rho\begin{pmatrix}\dot q\\ \dot p\end{pmatrix}\right] \qquad \text{mit } \operatorname{div} = \begin{pmatrix}\frac{\partial}{\partial q}\\ \frac{\partial}{\partial p}\end{pmatrix}.$$

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

$$\dot q_\alpha \longrightarrow \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \qquad \dot p_\alpha \longrightarrow -\frac{\partial H}{q_\alpha} \Bigg\} \longrightarrow (2)$$

(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

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

... Poissonklammer

• <u>Konsequenzen</u>:

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

also: $\{\rho, H\} \longrightarrow -\{\rho, H\}$ , $\frac{\partial\rho}{\partial t} \longrightarrow -\frac{\partial\rho}{\partial t}$

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

umgekehrte Zeitentwicklung auch Lösung! <u>kein</u> Zeitpfeil

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

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

Beweis: Übungen

(iii) Makroskopischer Zustand im Gleichgewicht:

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = 0! \longleftrightarrow \frac{\partial}{\partial t}\rho_{eq} = 0 \overset{(4.5)}{\longleftrightarrow} \{\rho_{eq}, H\} = 0$$

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

vgl. Stat. Mech.

1. mikrokanonische Ensemble: $E = H = $ konst.
   mit Postulat: alle Mikrozustände sind gleichwahrscheinlich
   ($\rho_{eq} = $ konstant für $E = H = $ konstant)

2. kanonisches Ensemble: $\rho = \frac{1}{Z}e^{-\beta H}$

## 4.2 Die Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon Hierarchie (BBGKY-Hierarchie)

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

führe ein: s-Teilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\boxed{\rho_s(q_1, p_1, \ldots, q_s, p_s, t) = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \; \rho(q_1, p_1, \ldots, q_{s+1}, p_{s+1}, \ldots, q_N, p_N, t) \quad \text{mit } dV_i = d^3q_i\, d^3p_i}$$

bzw: s-Teilchendichte

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

Bsp: (1) $f_1(q_1, p_1, t) = N\rho_1(q_1, p_1, t)$
... Ein-Teilchendichte

(2) $f_2$: $N(N-1)$ ... Faktor

• Bewegungsgl. für $f_s$ bzw $\varrho_s$:

(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: $H = H_s + H_{N-s} + H'$

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

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

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

(ii) Bewgl.:

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

① ———

② ——— ———

③ ——— ———

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

$$② = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \; \{\varrho, H_{N-s}\} = 0!$$

$$\sum_{j=s+1}^{N} \Big( \underbrace{\frac{\partial \varrho}{\partial q_j} \cdot \frac{p_j}{m}}_{\text{Oberflächenterme}=0} - \underbrace{\frac{\partial \varrho}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial H_{N-s}}{\partial q_j}}_{\text{Oberflächenterm}=0}$$

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

$$③ = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \underbrace{\sum_{j=1}^{N} \Big( \frac{\partial \varrho}{\partial q_j} \cdot \underbrace{\frac{\partial H'}{\partial p_j}}_{=0} - \frac{\partial \varrho}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial H'}{\partial q_j} \Big)}$$

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

$$- \sum_{j=1}^{s} \frac{\partial \varrho}{\partial p_j} \cdot \underbrace{\sum_{m=s+1}^{N} \frac{\partial V(q_j - q_m)}{\partial q_j}}_{(N-s)\frac{\partial V(q_j - q_{s+1})}{\partial q_j}} - \sum_{j=s+1}^{N} \underbrace{\frac{\partial \varrho}{\partial p_j}}_{\text{Oberflächenterm}=0} \cdot \sum_{n=1}^{s} \cdots$$

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

$-(①+②+③)$ Vorzeichen!

$\{\varrho_s, H\} = -\{H, \varrho_s\}$

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

bzw: $(4.11) \frac{N!}{(N-s)!} \longrightarrow$

$$\boxed{\underbrace{\frac{\partial f_s}{\partial t} - \{H_s, f_s\}}_{\text{Strömungsterm [„Liouville"]}} = \underbrace{\sum_{n=1}^{s} \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial f_{s+1}}{\partial p_n}}_{\text{„Stoßterm" der s Teilchen mit restlichen N-s Teilchen}}} \quad (4.12)$$

$\longrightarrow$ Hierarchie von Gln.

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

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

$$\vdots$$

$\longrightarrow$ Zur Behandlung ist Abbruch-bedingung nötig