

4. Kinetische Theorie der Gase

- Studium der makroskopischen 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 Liouville'sche 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 Γ

- Dynamik: Hamilton'sche Bewgl.

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

Zeitumkehrsymmetrie:

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

\Rightarrow (4.1) ist zeitumkehrinvariant

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

also: (4.1) beschreiben reversible Vorgänge

• Problem: Größe des Systems: $N \stackrel{z.B.}{=} 1 \text{ Mol} = 6 \cdot 10^{23}$
 \rightarrow statistische / Wahrscheinlichkeits-Aussagen

• Future ein:

Ensemble von Mikrozuständen mit

Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(q, p, t)$ in Γ

$\rho(q, p, t) d\Gamma$... Wahrscheinlichkeit, Ensemblemitglied im Zustand aus

$$d\Gamma = \prod_i dq_i d^2 p_i \quad \text{um } \{q, p\}$$

(4.2)

$$\int \rho(q, p, t) d\Gamma = 1 \quad \dots \text{ Normierung!}$$

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

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

• Wahrscheinlichkeit ist Erhaltungsgröße

$$\rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \left[\rho \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix} \right] = 0 \quad (4.4)$$

$\underbrace{\quad}_{\dot{q}, \dot{p}}$... Wahrscheinlichkeitsstromdichte

... Kontinuitätsgln. für ρ

Beweis: betrachte $\frac{d}{dt} \int_{\Delta V} \rho d\Gamma$... Übungen



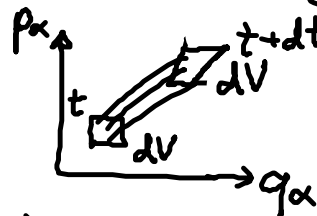
• Folgerung:

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}[\rho(\dot{q}, \dot{p})] \quad \text{mit } \text{div} = \left(\frac{\partial}{\partial q} \cdot \right)$$

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

$\left. \begin{array}{l} \frac{d\rho}{dt} \\ \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} \\ -\frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} \end{array} \right\} \rightarrow (2)$

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



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

... Liouville'sche Satz

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

... Poisson Klammer

• Konsequenzen:

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

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

also: $\rho(q, p, t) \rightarrow \rho(q, -p, -t)$

umgekehrte Zeitentwicklung auch Lösung! kein Zeitpfeil

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

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

Beweis: Übungen

(iii) Makroskopischer Zustand im Gleichgewicht:

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

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: $E = H = \text{konst.}$

mit Postulat: alle Mikrozustände sind gleichwahrscheinlich

($\rho_{eq} = \text{konst.}$ für $E = H = \text{konst.}$)

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 \rightarrow

führe ein: s -Teilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte

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

mit $dV_i = d^3 q_i d^3 p_i$

bzw: s -Teilchendichte

$$\rho_s = \frac{N!}{(N-s)!} \rho_s \quad (4.9)$$

$$\text{Bsp: (1) } f_1(q_1, p_1, t) = N \rho_1(q_1, p_1, t)$$

... Ein-Teilchendichte

$$(2) f_2: N(N-1) \dots \text{ Faktor}$$

• Bewegungsgl. für f_s bzw g_s :

(i) Hamiltonoperator

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

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

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

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

$$H_{N-s} = \sum_{i=s+1}^N \left[\dots \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=s+1}^N \dots$$

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

(ii) Bezieh.:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial t} = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} \Big|_{(q,s)} - \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \{ \mathcal{E}, H_s + H_{N-s} + H' \}$$

① _____

② _____

③ _____

$$\textcircled{1} = \left\{ \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \mathcal{E}, H_s \right\} = \{ \mathcal{E}_s, H_s \}$$

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

$$\sum_{j=s+1}^N \left(\frac{\partial g}{\partial q_j} \cdot \frac{p_j}{m} - \frac{\partial g}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial H_{N-s}}{\partial q_j} \right)$$

Oberflächintegral = 0

$$\int dq_n \frac{\partial g}{\partial q_n} = g \Big|_{-a}^a = 0$$

Oberflächintegral = 0

$$\textcircled{3} = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i; \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial g}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial H'}{\partial p_j} - \frac{\partial g}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial H'}{\partial q_j} \right)$$

[mit $H' = \sum_{n=1}^s \sum_{m=s+1}^N$ ↑

$$V(q_n - q_m)]$$

$$- \sum_{j=1}^s \frac{\partial g}{\partial p_j} \cdot \sum_{m=s+1}^N \frac{\partial V(q_j - q_m)}{\partial q_j} - \sum_{j=s+1}^N \frac{\partial g}{\partial p_j} \cdot \sum_{n=1}^s \dots$$

$$(N-s) \frac{\partial V(q_j - q_{s+1})}{\partial q_j}$$

Oberflächintegral = 0

$$[j \rightarrow n] = - (N-s) \sum_{n=1}^s \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial}{\partial p_n} \left[\int \prod_{i=s+2}^N dV_i; g \right]_{g_{s+1}} \quad (4.11)$$

$-(\textcircled{1} + \textcircled{2} + \textcircled{3})$
Vorsicht!
 $\{g, H\} = -\{H, g\}$

$$\frac{\partial g_s}{\partial t} - \{H_s, g_s\} = (N-s) \sum_{n=1}^s \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial}{\partial p_n} g_{s+1}$$

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

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} - \{H_s, f_s\} = \sum_{n=1}^s \int dV_{s+1} \frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial f_{s+1}}{\partial p_n} \quad (4.12)$$

Strömungssystem
[„Liouville“]

„Stoßsystem“
der s Teilchen mit restlichen N-s Teilchen

→ Hierarchie von Gln.

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

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

→ zur Behandly ist Abbruch-
bedingung nötig