

4. Kinetische Theorie der Gase

4.1 Der Liouville'sche Satz und Implikationen

Orte $q = \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$

Impulse $p = \{p_1, p_2, \dots, p_N\}$

$\{q, p\}$ = Punkt im $6N$ dim. Phase von Γ

• Dynamik: $\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \dots H \dots$ Hamiltonian (4.1)

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

• Folgt ein:

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

$\rho(q, p, t) d\Gamma$... Wahrscheinlichkeit Ensemble-
mitglied in Zustand aus
 $d\Gamma = \prod d^3q_i d^3p_i$ um $\{q, p\}$
anzutreffen

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

• Mittelwert 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:

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

= j ... Wahrscheinlichkeitsstromdichte

Beweis: Betrachte $\frac{d}{dt} \int_{\Delta V} \rho \, dV$... Überlegen

• Folgerung:

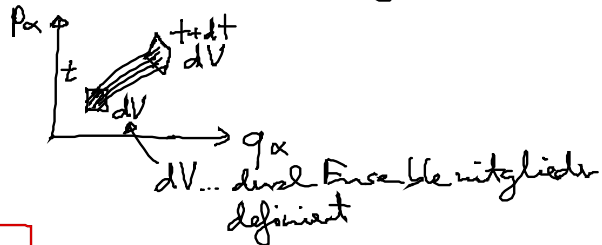
$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \left[\rho \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix} \right] \quad \text{mit } \operatorname{div} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q} \\ \frac{\partial}{\partial p} \end{pmatrix} \cdot = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial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

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

$\frac{d\rho}{dt} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \\ -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \end{array} \right\} \rightarrow (2) \quad = 0$

(... Änderung entlang der Phasenraumtrajektorie)

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



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

... Liouvillescher Satz

$$\text{mit } \{ A, B \} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_\alpha} \frac{\partial B}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial A}{\partial p_\alpha} \frac{\partial B}{\partial q_\alpha} \right) \dots (4.5)$$

- Poisson Klammern

• Konsequenzen:

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

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

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

umgekehrte Zeitentwicklung und Lösung! kein Zeitpfeil!

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

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

Beweis: Übung

(iii) Makroskopischer Zustand im Gleichgewicht:

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = 0! \xleftrightarrow{(4.3)} \frac{\partial}{\partial t} S_{eq} = 0 \xleftrightarrow{(4.5)} \{S_{eq}, H\} = 0$$

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

vgl. Stat. Mech:

1. mikrokanonisches Ensemble: $E = H = \text{konst.}$

mit Postulat: Alle Mikrozustände sind gleichwahrscheinlich ($S_{eq} = \text{konst.}$ für $E = H = \text{konst.}$)

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

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

$S(q, p, t)$ beinhaltet zu viel Informationen \rightarrow

führe ein: s -Teilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte

$$S_s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s, t) = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i S(q_1, p_1, \dots, q_{s+1}, p_{s+1}, \dots, q_N, p_N, t) \quad (4.8)$$

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

bzw: s -Teilchen dichte

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

Bsp: $f_1(q_1, p_1, t) = N g_1(q_1, p_1, t)$
 ... Ein-Teilchen-Dichte

$f_2 \rightarrow N(N-1)$... Faktor

• Bewegungsgleichung für f_s bzw g_s :

(i) Hamiltonoperator:

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

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

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

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

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

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

(ii) Bew. glm.:

$$\frac{\partial g_s}{\partial t} = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i; \frac{\partial g}{\partial t} \stackrel{\text{Liouville}}{=} - \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \{ g, H_s + H_{N-s} + H' \}$$

- ① _____
- ② _____
- ③ _____

$$\textcircled{1} = \left\{ \int \prod_{i=s+1}^N dV_i; g, H_s \right\} \stackrel{\text{(4.8)}}{=} \{ g_s, H_s \}$$

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

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

kein q !
keine p -Abh.

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

$$\textcircled{3} = \int \prod_{i=s+1}^N dV_i \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial g}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial H'}{\partial p_j} - \frac{\partial g}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial H'}{\partial q_j} \right) \text{ mit } H' = \sum_{n=1}^s \sum_{m=s+1}^N V(q_n - q_m)$$

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

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

 Oberflächennormale = 0

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

$$\xrightarrow{-\textcircled{1} + \textcircled{2} + \textcircled{3}} \boxed{\frac{\partial \mathcal{F}_s}{\partial t} - \{H_s, \mathcal{F}_s\} = (N-s) \sum_{n=1}^s \int dV_{st+1} \frac{\partial V(q_n - q_{st+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial \mathcal{F}_{st+1}}{\partial p_n}} \quad (4.11)$$

bzw: (4.11) $\frac{N!}{(N-s)!} \longrightarrow \left[\frac{N!}{(N-s)!} (N-s) = \frac{N!}{(N-s-1)!} \right]$

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{F}_s}{\partial t} - \{H_s, \mathcal{F}_s\} = \sum_{n=1}^s \int dV_{st+1} \frac{\partial V(q_n - q_{st+1})}{\partial q_n} \cdot \frac{\partial \mathcal{F}_{st+1}}{\partial p_n}} \quad (4.12)$$

Strömungsterm
"Liouville"
"Stoßterm"