4.3 Die Boltzmann-Gleichung

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{m}\,\underline{p}\cdot\underline{\nabla}_q + \underline{F}\cdot\underline{\nabla}_p\right) f(\underline{q},\underline{p},t) = \left.\frac{df}{dt}\right|_{\text{Stoß}} \qquad (4.17)$$

mit $\left.\frac{df}{dt}\right|_{\text{Stoß}} = \int d^3p_2\, d^3p_3\, d^3p_4\; K(\underline{p},\underline{p}_2;\underline{p}_3,\underline{p}_4)\left[f_3 f_4 - f f_2\right]$

4.3.2 Das H-Theorem

- Theorem

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{Falls } f(\underline{q},\underline{p},t) \text{ die Boltzmann-Gleichung erfüllt, gilt} \\ \text{für } H(t) = \int d^3q\, d^3p\; f(\underline{q},\underline{p},t)\ln f(\underline{q},\underline{p},t), \\ \text{daß } \frac{dH}{dt} \le 0.\end{array}} \qquad (4.25)$$

$\longrightarrow$ Boltzmann Gl. beschreibt irreversible Vorgänge, obwohl die zugrunde liegenden mikroskopischen Gln. reversible Prozesse beschreiben!

- Beweis:

$$\frac{dH}{dt} = \int dV \left(\frac{\partial f}{\partial t}\ln f + f\,\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t}\right)$$

$$= \int dV\, \frac{\partial f}{\partial t}(1+\ln f)$$

$$\overset{(4.17)}{=} -\int dV\,(1+\ln f)\left(\frac{1}{m}\,\underline{p}\cdot\underline{\nabla}_q + \underline{F}\cdot\underline{\nabla}_p\right) f + \int dV \left.\frac{df}{dt}\right|_{\text{Stoß}}(1+\ln f)$$

$$= -\int dV \left(\frac{1}{m}\,\underline{p}\cdot\underline{\nabla}_q + \underline{F}\cdot\underline{\nabla}_p\right) f\ln f \;+ \quad " \qquad "$$

Oberflächenterm $= 0$

da $f\ln f \to 0$ für $f \to 0$

$$\longrightarrow \frac{dH}{dt} \underset{\substack{f=f_1\\ q=q_1\\ p=p_1}}{\overset{(4.17)}{=}} - \int d^3q_1\, d^3p_1\, d^3p_2\, d^3p_3\, d^3p_4\; K(p_1,p_2;p_3,p_4)\,[f_1f_2 - f_3f_4](1+\ln f_1)$$

K invariant unter $\begin{matrix}1\leftrightarrow 2\\ 3\leftrightarrow 4\end{matrix}$ und $\begin{matrix}1\leftrightarrow 3\\ 2\leftrightarrow 4\end{matrix}$

$$\begin{pmatrix} f_2f_1 - f_4f_3 \\ f_3f_4 - f_1f_2 \\ f_4f_3 - f_2f_1 \end{pmatrix}$$

$$\longrightarrow \boxed{\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4}\int d^3q_1\, d^3p_1 \cdots \underbrace{K(p_1,p_2;p_3,p_4)}_{\geq 0}\underbrace{(f_1f_2 - f_3f_4)\ln\frac{f_1f_2}{f_3f_4}}_{\geq 0}} \quad (4.26)$$

$$\longrightarrow \frac{dH}{dt} \leq 0 \quad \text{qed}$$

- Bemerkungen

(i) $-H \sim$ Informationsentropie
$-H \sim$ Boltzmann-Entropie für $f =$ konst. (s. Kap. 5.1)
} H-Theorem ist Bsp. für Entropiezuwachs!

(ii) Grund für Irreversibilität:
(1) Annahme des molekularen Chaos
(2) „Vergröberung" der Längen- und Zeitskala
} Verlust an Information über System

4.3.3 Gleichgewichtseigenschaften

(i) Gleichgewichtsverteilungen:

- Gas im Gleichgewicht, falls $\frac{dH}{dt} = 0$

$$\xrightarrow{(4.26)} f_1f_2 = f_3f_4 \longrightarrow \underbrace{\ln f_1 + \ln f_2}_{\substack{\text{vor}\\ \text{nach}}} = \underbrace{\ln f_3 + \ln f_4}_{\substack{\text{nach}\\ \text{vor}}} \quad \text{Stoß}$$

erfüllt durch additive Größen, die bei Stoß erhalten bleiben:

$\longrightarrow$ Stoßinvarianten:

$$\boxed{\begin{aligned} \chi^i &= p_i, \quad i = 1,2,3 && \text{... Impuls}\\ \chi^4 &= \frac{p^2}{2m} && \text{... kinetische Energie}\\ \chi^5 &= 1 && \text{... Teilchenzahl}\end{aligned}} \quad (4.27)$$

$$\longrightarrow \quad \ln f = a(q) + \underline{\alpha}(q)\cdot p - \beta(q)\frac{p^2}{2m}$$

$$\longrightarrow \quad f(q,p) = \underbrace{N(q)}_{e^{a(q)}} \exp\left[\underline{\alpha}(q)\cdot p - \beta(q)\frac{p^2}{2m}\right] \qquad (4.28)$$

• lokales Gleichgewicht:

Normierung: $\int d^3p\, f(q,p) = n(q,t)$ ... Teilchenzahldichte

$$n \overset{(4.28)}{=} N(q)\prod_{i=1}^{3}\int dp_i \exp\left(\alpha_i p_i - \beta\frac{p_i^2}{2m}\right)$$ $i=1,2,3$, keine Einstein-summenkonvention

$$= N(q)\prod_{i=1}^{3}\int dp_i \; \exp\left\{-\frac{\beta}{2m}\left(p_i - \frac{m\alpha_i}{\beta}\right)^2 + \frac{m\alpha_i^2}{2\beta}\right\} \quad (*)$$

$$= N(q)\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\exp\left(\frac{m\alpha^2}{2\beta}\right) \qquad (4.28a)$$

$\xrightarrow{(4.28a)\text{ in }(4.28)}$ & Umbenennung

$$\boxed{f(q,p,t) = n(q,t)\frac{1}{[2\pi m k_B T(q,t)]^{3/2}}\exp\left[-\frac{(p - m\underline{u}(q,t))^2}{2m k_B T(q,t)}\right]}$$

mit $n(q,t)$ ... Teilchenzahldichte

$k_B T(q,t) = \beta^{-1}$ ... lokale Temperatur (s.u.)

$m\underline{u}(q,t) = \langle p\rangle = \frac{m\alpha}{\beta}$ ... lokaler mittlerer Impuls

(4.29)

... lokale Maxwell-Verteilung

" Gleichgewichtsverteilung

bis jetzt: $\left.\frac{df}{dt}\right|_{Stoß} = 0$

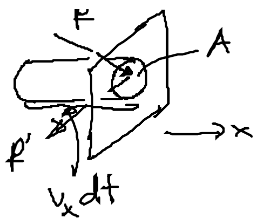
• globales Gleichgewicht: $\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \wedge \{H_1, f\} = 0$

für Gas im Volumen V mit $U=0$ (äußeres Potential)
$$\begin{cases} n = \frac{N}{V} = \text{konstant} \\ T = \quad " \\ \underline{u} = \quad 0 \end{cases}$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{f(q,p) = \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}}\exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right)} \qquad (4.30)$$

(ii) <u>Zustandsgleichung</u>: für Gas mit N Teilchen in Vol. V

• Druck $\hat{=}$ Kraft auf Wand von reflektierten Teilchen



Zahl der Teilchen mit p, die A treffen in dt: $dN(p) = \underbrace{f(p)\, d^3p}_{\text{Dichte}} \; \underbrace{A\, v_x\, dt}_{\text{Volumen von Teilchen die A treffen}}$

$$\longrightarrow \quad F = \int_0^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z \; f(p) \left(A \frac{p_x}{m} dt\right) \frac{2p_x}{dt}$$

$\left(F = \frac{dp}{dt}\right)$

$$\longrightarrow \quad P = \frac{F}{A} = \int d^3p \; f(p) \frac{p_x^2}{m} \overset{(4.30)}{=} \frac{n}{\beta} \longleftarrow (k_B T)^{-1}$$

$$\xrightarrow[n = \frac{N}{V}]{} \quad \boxed{pV = N k_B T \quad , \text{ falls } \beta = \frac{1}{k_B T}} \quad (4.31)$$

Identifikation von T über ideale Gasgleichung!

4.4 Hydrodynamische Bewegungsgleichungen