4. Kinetische Theorie der Gase

4.1 Der Liouvillesche Satz und Implikationen

Orte $q \equiv \{q_1, q_2, \cdots, q_N\}$

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

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

· Dynamik: $\boxed{\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \ldots H \ldots \text{Hamiltonian}}$ (4.1)

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

$\longrightarrow$ statistische/Wahrscheinlichkeits-Aussagen

· Führe ein:

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

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

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

· Mittelwert für (makroskopische) Observable $A(q, p)$:

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

• Wahrscheinlichkeit ist Erhaltungsgröße:

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

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

• Folgerung:

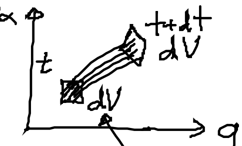
$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}\left[\rho \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix}\right] \quad \text{mit } \operatorname{div} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q} \\ \frac{\partial}{\partial p} \end{pmatrix} \cdot \; = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial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

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

$$\dot{q}_\alpha = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha}, \qquad \dot{p}_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial q_\alpha} \quad \rightarrow (2)$$

(... Änderung von ρ entlang der Phasenraumtrajektorie)

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



dV ... durch Ensemblemitglieder definiert

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

... Liouvillescher Satz

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

– Poissonklammer

- Konsequenzen:

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

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

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

umgekehrte Zeitentwicklung 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: Übung

(iii) Makroskopischer Zustand im Gleichgewicht:

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

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

vgl. Stat. Mech.:

1. mikrokanonisches Ensemble: $E = H =$ konst.
   mit Postulat: Alle Mikrozustände sind gleichwahrscheinlich ($\varrho_{eq} =$ konstant für $E = H =$ konstant)

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

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

- $\varrho(q, p, t)$ beinhaltet zu viele Informationen $\longrightarrow$

führe ein: s-Teilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\boxed{\varrho_s(q_1, p_1, \dots, q_s, p_s, t) = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \, \varrho(q_1, p_1, \dots q_{s+1}, p_{s+1}, \dots, q_N, p_N, t) \quad \text{mit } dV_i = d^3q_i \, d^3p_i} \quad (4.8)$$

bzw: s-Teilchendichte

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

Bsp: $f_1(q_1, p_1, t) = N \rho_1(q_1, p_1, t)$

... Ein-Teilchen-Dichte

$f_2: \longrightarrow N(N-1)$ ... Faktor

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

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

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

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

(ii) Bew.gln.:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \, \frac{\partial \rho}{\partial t} \underset{\text{Liouville}}{\overset{(4.5)}{=}} - \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \, \{\rho, H_s + H_{N-s} + H'\}$$

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

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

$$\sum_{j=s+1}^{N} \Big(\frac{\partial \rho}{\partial q_j} \cdot \underbrace{\frac{p_j}{m}}_{\text{kein } q!} - \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \cdot \underbrace{\frac{\partial H_{N-s}}{\partial q_j}}_{\textbf{keine } p\text{-Abl.}} \Big)$$

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

$\longrightarrow$ Oberflächen $= 0$

③ $= \int \prod_{i=s+1}^{N} dV_i \, \sum_{j=1}^{N} \Big(\frac{\partial \rho}{\partial q_j} \cdot \underbrace{\frac{\partial H'}{\partial p_j}}_{=0} - \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial H'}{\partial q_j} \Big)$ mit $H' = \sum_{n=1}^{s} \sum_{m=s+1}^{N} V(q_n - q_m)$

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

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

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

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

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