Zweiter Teil des Skriptes "Theorie der Wärme SoSe 2001" von Felix v. Oppen

II. KINETISCHE GASTHEORIE

1 Die Boltzmann-Gleichung

1.1 Einleitung

Die bisherige Diskussion der Thermodynamik beruht auf dem ersten und dem zweiten Hauptsatz, die wir beide ohne Rückgriff auf mikroskopische Vorstellungen vom atomaren Aufbau der Materie formuliert haben. Trotz seiner Schönheit ist dieser Zugang natürlich vom modernen Standpunkt aus gesehen nicht vollständig zufriedenstellend. Daher wollen wir nun mit dem Programm beginnen, die Resultate der Thermodynamik ausgehend von einer mikroskopischen Beschreibung zu gewinnen. Tatsächlich wollen wir nicht nur die mikroskopische Grundlage der Hauptsätze klären, sondern auch die Zustandsgleichung und andere in die Thermodynamik eingehende empirische Größen aus der mikroskopischen Dynamik des Systems herleiten.

Diese mikroskopische Herleitung wollen wir zunächst für ein verdünntes Gas von N Molekülen in einem Container mit Volumen V durchführen. Wir werden sehen, dass in diesem Spezialfall die Thermodynamik praktisch von "first principles" ausgehend begründet werden kann. Außerdem werden wir so recht natürlich zu den allgemeinen Postulaten der Statistischen Mechanik hingeführt. Schließlich werden wir in diesem Zusammenhang die Boltzmann-Gleichung kennenlernen, mit deren Hilfe man häufig Nichtgleichgewichtssituationen beschreibt. Man sollte nämlich nicht aus den Augen verlieren, dass zwar Thermodynamik und Statistische Mechanik Aussagen (hauptsächlich) zu Gleichgewichtssituationen machen, man es in der Natur aber sehr häufig mit Nichtgleichgewichtsprozessen zu tun hat.

Die kinetische Gastheorie geht auf L. Boltzmann zurück und damit auf die Zeit vor der Entwicklung der Quantenmechanik. Auch hier werden wir uns auf ein klassisches Gas beschränken, d.h. wir werden die Gasmoleküle im Rahmen der klassischen Mechanik beschreiben. Dies sollte dann eine gute Näherung sein, wenn die de-Broglie-Wellenlänge der Gasmoleküle klein ist gegenüber ihrem mittleren Abstand. Wir werden noch sehen, dass die typische (kinetische) Energie eines Gasteilchens von der Größenordnung $k_B T$ ist, so dass die Bedingung die Form

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2m\ k_B T}} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \ll 1 \tag{1}$$

annimmt. Die klassische Beschreibung ist also gut bei hohen Temperaturen in verdünnten Systemen.

Wir bemerken, dass wir für eine komplett klassische Beschreibung auch noch fordern müssen, dass die de-Broglie-Wellenlänge klein gegenüber der Ausdehnung der Moleküle sei. Andernfalls müssen wir nämlich zumindest die Streuung (den Zusammenstoß) zweier oder mehrerer Moleküle aneinander quantenmechanisch behandeln. Wir werden sehen, dass die konkrete Formulierung der Boltzmann-Gleichung problemlos sowohl die klassische als auch die quantenmechanische Behandlung von Stößen akkomodiert.

1.2 Die Verteilungsfunktion

In der Thermodynamik haben wir es typischerweise mit einem System mit 10^{23} Teilchen zu tun. In der Mechanik würden wir ein solches System durch die Angabe der $3N$ Impulse beschreiben. Der Zustand des Systems wird also durch einen Punkt im $6N$ dimensionalen Phasenraum beschrieben, dessen Achsen durch alle Koordinaten und Impulse gegeben sind.

Hier sind wir nicht an einer derart detaillierten Beschreibung interessiert, sondern nur an der Verteilungsfunktion $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Diese Verteilungsfunktion gibt die Dichte der Moleküle mit Impuls $\mathbf{p}$ am Ort $\mathbf{r}$ an. Genauer sei

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) d^3p d^3r \tag{2}$$

die Anzahl der Moleküle zur Zeit t im Volumen d^3p im Impulsraum um den Impuls $\mathbf{p}$ und im Volumen d^3r im Ortsraum um den Ort $\mathbf{r}$. Hierbei soll das Volumen d^3pd^3r genügend gross sein, dass in ihm viele Moleküle sind, es aber auf der anderen Seite als makroskopisch klein gelten kann.

Da die Anzahl der Teilchen gleich N ist, muss die Verteilungsfunktion die Normierungsbedingung

$$\int d^3p d^3r\, f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = N \tag{3}$$

erfüllen. Sind die Moleküle homogen im Raum verteilt, so gilt ausserdem

$$\int d^3p\, f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \frac{N}{V}. \tag{4}$$

Das Ziel der kinetischen Theorie ist es nun, die Verteilungsfunktion f für eine gegebene molekulare Wechselwirkung zu finden. Experimentell wissen wir, dass ein System, überlässt man es ausreichend lange sich selbst, einen Gleichgewichtszustand annimmt. Dieser sollte also dann durch die Verteilungsfunktion im Limes $t \to \infty$ beschrieben werden.[1]

[1] In der Praxis berechnet man allerdings, wie wir weiter unten sehen werden, die Gleichgewichtsverteilung aus der Forderung, dass sie unabhängig von der Zeit t sein soll.

Um dieses Ziel zu erreichen, müssen wir eine Bewegungsgleichung für f ableiten. Die Verteilungsfunktion ändert sich mit der Zeit, weil

1. ein Teilchen mit Koordinaten $\mathbf{p}, \mathbf{r}$ zur Zeit t sich zur Zeit $t + \delta t$ bei $\mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, \mathbf{r} + \mathbf{p}\delta t/m$ befindet, wobei $\mathbf{F}$ eine externe, auf die Teilchen wirkende Kraft ist (z.B. aufgrund eines angelegten Magnet- oder elektrischen Feldes).

2. Teilchen aufgrund von Stössen ihren Impuls ändern können. Die Dichte der Teilchen bei $\mathbf{p}, \mathbf{r}$ wird im Zeitintervall δt durch Stösse verkleinert, da Teilchen von $\mathbf{p}$ zu anderen Impulsen $\mathbf{p}'$ streuen, und erhöht, da Teilchen von anderen Impulsen $\mathbf{p}'$ nach $\mathbf{p}$ streuen. Die Gesamtrate dieser Änderungen werden wir mit $S_\mathbf{p}$ bezeichnen, dem sogenannten Stossintegral; es ist im allgemeinen ein Funktional der Verteilungsfunktion selbst. Genau sei

$$S_\mathbf{p} d^3p d^3r \delta t \tag{5}$$

die Änderung in der Zeit δt der Anzahl der Moleküle mit Impulsen in d^3p um $\mathbf{p}$ und Orten in d^3r um $\mathbf{r}$.

Damit finden wir die folgende Gleichung für die Verteilungsfunktion

$$f(\mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, \mathbf{r} + \mathbf{p}\delta t/m, t + \delta t) d^3p' d^3r' = f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) d^3p d^3r + S_p[f] d^3p d^3r \delta t. \tag{6}$$

Hierbei bezeichnet $d^3p'd^3r'$ das durch die Bewegung der Teilchen (in Abwesenheit von Stössen) während des Zeitintervalls δt deformierte Volumenelement d^3pd^3r.

Wir werden nun zeigen, dass zu linearer Ordnung in dem Zeitintervall δt die Gleichung $d^3p'd^3r' = d^3pd^3r$ gilt. Dazu gehen wir von den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik aus,

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{p}}{dt} &= -\nabla_\mathbf{r} H & (7) \\ \frac{d\mathbf{r}}{dt} &= \nabla_\mathbf{p} H, & (8) \end{aligned}$$

wobei H die Hamilton-Funktion des Systems ist (ohne die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, aber inklusive der äusseren Kraft $\mathbf{F}$). Daher gilt, wenn gestrichene (ungestrichene) Grössen zur Zeit $t + \delta t$ (t) gehören, dass

$$\begin{aligned} \mathbf{p}' &= \mathbf{p} - \nabla_\mathbf{r} H \delta t & (9) \\ \mathbf{r}' &= \mathbf{r} + \nabla_\mathbf{p} H \delta t. & (10) \end{aligned}$$

Die Volumenänderung ist wie üblich durch eine entsprechende Jacobi-Determinante gegeben. Beschränken wir uns auf die Koordinaten p_i, r_i, so erhalten wir

$$dp_i' dr_i' = \left| \frac{\partial(p_i', r_i')}{\partial(p_i, r_i)} \right| dp_i dr_i \tag{11}$$

$$= \begin{vmatrix} 1 - \nabla_{p_i}\nabla_{r_i} H\delta t & -\nabla^2_{r_i} H\delta t \\ \nabla^2_{p_i} H\delta t & 1 + \nabla_{r_i}\nabla_{p_i} H\delta t \end{vmatrix} dp_i dr_i \tag{12}$$

$$= [1 + \mathcal{O}(\delta t^2)] dp_i dr_i. \tag{13}$$

Und damit ist zu linearer Ordnung in δt

$$d^3p' d^3r = \prod_i dp'_i dr'_i = \prod_i dp_i dr_i = d^3p d^3r, \tag{14}$$

wie angekündigt.[2]

Setzen wir dies nun in die Gleichung für f ein und entwickeln bis zur ersten Ordnung in δt, so erhalten wir die gewünschte Bewegungsgleichung für die Verteilungsfunktion,

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right\} f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = S_{\mathbf{p}}[f]. \tag{15}$$

Dies ist die Boltzmann-Gleichung in allgemeiner Form, wobei wir angedeutet haben, dass das Stossintegral $S_{\mathbf{p}}$ noch von der Verteilungsfunktion abhängt.

1.3 Das Stossintegral

Um die Boltzmann-Gleichung zu komplettieren, müssen wir uns also das Stossintegral $S_{\mathbf{p}}$ etwas genauer ansehen. Wir werden annehmen, dass das Gas derart verdünnt ist, dass wir nur paarweise Stösse berücksichtigen müssen.

Wir betrachten die Wahrscheinlichkeit $w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4)$ dafür, dass ein Stoss $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \to \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4$ zweier Teilchen stattfindet. Genauer seien N_1 und N_2 die in einem Impulsraum-Volumenelement und einem Einheitsvolumen im Ortsraum enthaltenen Moleküle mit Impulsen $\mathbf{p}_1$ und $\mathbf{p_2}$ (d.h. $N_i = f(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}, t) d^3p_i$). Die Wahrscheinlichkeit ist nun dadurch definiert, dass nach einer Zeit δt in einem Volumenelement d^3r

$$\delta t N_1 N_2 w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) d^3p_3 d^3p_4 d^3r \tag{16}$$

Stösse stattgefunden haben, wobei ein Teilchen in ein Impulsraum-Volumenelement d^3p_3 um $\mathbf{p}_3$ und das andere in ein Volumenelement d^3p_4 um $\mathbf{p}_4$ gestreut wurde. Hier haben wir angenommen, dass die Wahrscheinlichkeiten dafür, ein Teilchen mit Impuls $\mathbf{p}_1$ oder ein Teilchen mit dem Impuls $\mathbf{p}_2$ im Volumen d^3r zu finden, unabhängig voneinander ist. Dies ist im Limes eines verdünnten, nur schwach wechselwirkenden Gases eine plausible Annahme.

Natürlich muss beim Stoss die Energie und der Impuls erhalten bleiben, so dass w entsprechende δ-Funktionen enthalten muss,

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) \sim \delta(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4)\delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4), \tag{17}$$

[2] Es sei noch darauf hingewiesen, dass man die quadratischen Terme in δt nicht ernst nehmen sollte, da Terme dieser Ordnung schon in der Bewegungsgleichung vernachlässigt wurden.

wobei ϵ_i die zum Impuls $\mathbf{p}_i$ gehörige Energie ist.

Die Wahrscheinlichkeit w hat eine Reihe wichtiger Symmetrien. Zunächst können wir die Bezeichnung der beiden Teilchen beliebig vertauschen, so dass

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) = w(\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1; \mathbf{p}_4, \mathbf{p}_3). \tag{18}$$

Ausserdem wollen wir nun die wichtige Relation

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) = w(\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \tag{19}$$

beweisen. Dazu beachten wir zunächst, dass die Anzahl der Stösse nicht vom Koordinatensystem abhängt. Insbesondere können wir also alle Impulse um einen festen Impuls $\mathbf{q}$ verschieben, wenn wir in ein bewegtes Bezugssystem gehen,

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) = w(\mathbf{p}_1 - \mathbf{q}, \mathbf{p}_2 - \mathbf{q}; \mathbf{p}_3 - \mathbf{q}, \mathbf{p}_4 - \mathbf{q}) \tag{20}$$

oder alle Impule um einen festen Winkel drehen, wenn wir in ein rotiertes Koordinatensystem übergehen,

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) = w(R\mathbf{p}_1, R\mathbf{p}_2; R\mathbf{p}_3, R\mathbf{p}_4), \tag{21}$$

wobei R die Rotation der Impulse um einen festen Winkel bezeichnet.

Um die gewünschte Relation zu zeigen, gehen wir zunächst in das Schwerpunktsystem des Stosses, indem wir $\mathbf{q} = (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)/2$ wählen. Dann laufen die Teilchen mit den Impulsen $\mathbf{P} = (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)/2$ und $-\mathbf{P}$ ein. Aufgrund der Impulserhaltung haben auch die auslaufenden Teilchen entgegengesetzte Impulse $\mathbf{P}' = (\mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4)/2$ und $-\mathbf{P}'$. Damit haben wir

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) = w(\mathbf{P}, -\mathbf{P}; \mathbf{P}', -\mathbf{P}'). \tag{22}$$

Drehen wir nun das Koordinatensystem um 180° um die Winkelhalbierende zwischen $\mathbf{P}$ und $\mathbf{P}'$ (s. Abbildung), so geht $\mathbf{P}$ in $-\mathbf{P}'$ über und umgekehrt, so dass

$$w(\mathbf{P}, -\mathbf{P}; \mathbf{P}', -\mathbf{P}') = w(-\mathbf{P}', \mathbf{P}'; -\mathbf{P}, \mathbf{P}). \tag{23}$$

Benutzen wir schliesslich die Eigenschaft (18) und machen wir die Verschiebung der Impulse um $\mathbf{q}$ rückgängig, so erhalten wir die gewünschte Relation (19).

ABBILDUNG: STOSS IM SCHWERPUNKTSYSTEM

Damit können wir nun einen Ausdruck für das Stossintegral angeben. Das Stossintegral $S_{\mathbf{p}_1}$ enthält einen positiven Beitrag aufgrund von Stössen, bei denen ein Teilchen nach $\mathbf{p}_1$ gestreut wird, und einen negativen Beitrag aufgrund von Stössen, bei denen ein Teilchen aus $\mathbf{p}_1$ herausgestreut wird. Dabei müssen wir über alle Prozesse mit beliebigen $\mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4$ integrieren. Demnach haben wir für die Gesamtzahl der Stösse im Zeitintervall δt in d^3r um $\mathbf{r}$ und d^3p_1 um $\mathbf{p}_1$

$$\begin{aligned} d^3r d^3p_1 \delta t \int d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 [&w(\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) f(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_4, \mathbf{r}, t) \\ &- w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}, t)]. \end{aligned} \tag{24}$$

und durch Vergleich mit der Definition des Stossintegrals

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{p}_1} &= \int d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 [w(\mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) f(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_4, \mathbf{r}, t) \\ &\quad - w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}, t)]. \end{aligned} \tag{25}$$

Mit der Relation (19) finden wir schliesslich

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{p}_1} &= \int d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 w(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4) \\ &\quad [f(\mathbf{p}_3, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_4, \mathbf{r}, t) - f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}, t) f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}, t)]. \end{aligned} \tag{26}$$

Setzen wir diesen Ausdruck in die Boltzmann-Gleichung ein, so sehen wir, dass die Boltzmann-Gleichung eine Integro-Differential-Gleichung ist. Diese ist im allgemeinen recht schwer zu lösen. Wir werden aber sehen, dass gerade der uns interessierende Fall des Gleichgewichtszustandes relativ einfach wird. Insbesondere ist die Lösung in diesem Fall *unabhängig* von der speziellen Form der Streuwahrscheinlichkeiten w zwischen den Teilchen.

2 Der Gleichgewichtszustand eines verdünnten Gases

2.1 Das Boltzmann'sche H-Theorem[3]

Wir werden nun mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung die Verteilungsfunktion f_0 eines verdünnten Gases im *Gleichgewichtszustand* bestimmen. Dazu beschränken wir uns zunächst auf Systeme, auf die keine äussere Kraft $\mathbf{F}$ wirkt, so dass die Gleichgewichtsverteilungsfunktion f_0 weder von der Zeit noch vom Ort $\mathbf{r}$ abhängt. Die Boltzmann-Gleichung nimmt also die Gestalt $S_{\mathbf{p}} = 0$ an. Eine hinreichende Bedingung, um diese Gleichung zu erfüllen, ist sicherlich

$$f_0(\mathbf{p}_3) f_0(\mathbf{p}_4) - f_0(\mathbf{p}_1) f_0(\mathbf{p}_2) = 0, \tag{27}$$

für beliebige Stösse, wobei die Impulse über die Impuls- und Energieerhaltung miteinander verknüpft sind. Wir werden nun zeigen, dass dies auch eine notwendige Bedingung für die Gleichgewichtsverteilung ist.

Dazu definieren wir das von Boltzmann eingeführte Funktional $H(t)$ der Verteilungsfunktion (welche zwar nicht notwendigerweise im Gleichgewicht, aber unabhängig vom Ort sein soll)

$$H(t) = \int d^3p\, f(\mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{p}, t). \tag{28}$$

[3] H ist ein grosses griechisches eta!

Betrachten wir die Zeitableitung von H, so erhalten wir

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3p \, \frac{\partial f(\mathbf{p},t)}{\partial t}[1 + \ln f(\mathbf{p},t)]. \tag{29}$$

Wir sehen, dass $\partial f/\partial t = 0$ auch $dH/dt = 0$ impliziert, oder, anders herum ausgedrückt, dass $dH/dt = 0$ eine *notwendige* Bedingung dafür ist, dass $\partial f/\partial t = 0$. Die Bedingung $dH/dt = 0$ ist also notwendig dafür, dass f die Gleichgewichtsverteilung ist. Wir werden nun zeigen, dass dH/dt äquivalent ist mit der Bedingung (27). Daraus folgt dann schliesslich, dass wie angekündigt, die Gleichung (27) auch eine notwendige Bedingung für die Gleichgewichtsverteilung ist.

Die Äquivalenz von $dH/dt = 0$ mit Gleichung (27) ist ein Nebenprodukt des Boltzmann'schen H-Theorems: *Erfüllt ein räumlich konstantes f die Boltzmann-Gleichung, so gilt*

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0. \tag{30}$$

Zum Beweis bemerken wir, dass sich für die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{p},t)$ die Boltzmann-Gleichung auf

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{p}_1,t)}{\partial t} &= \int d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 w(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2;\mathbf{p}_3,\mathbf{p}_4)[f(\mathbf{p}_3,t)f(\mathbf{p}_4,t) - f(\mathbf{p}_1,t)f(\mathbf{p}_2,t)] \\ &= \int_{2,3,4} w(1,2;3,4)[f_3f_4 - f_1f_2] \end{aligned} \tag{31}$$

reduziert. Die zweite Zeile definiert hier auf offensichtliche Weise eine bequeme Kurzschreibweise. Damit gilt also

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int_{1,2,3,4} w(1,2;3,4)[f_3f_4 - f_1f_2][1 + \ln f_1]. \tag{32}$$

Durch Umbenennung der Integrationsvariablen und Ausnutzen der Symmetrie von w erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} &= \frac{1}{2}\int_{1,2,3,4} \{w(1,2;3,4)[f_3f_4 - f_1f_2][1 + \ln f_1] \\ &\qquad + w(2,1;4,3)[f_4f_3 - f_2f_1][1 + \ln f_2]\} \\ &= \frac{1}{2}\int_{1,2,3,4} w(1,2;3,4)[f_3f_4 - f_1f_2][2 + \ln(f_1f_2)]. \end{aligned} \tag{33}$$

Weitere Umbenennung von Integrationsvariablen und Symmetrien von w geben

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} &= \frac{1}{4}\int_{1,2,3,4} \{w(1,2;3,4)[f_3f_4 - f_1f_2][1 + \ln(f_1f_2)] \\ &\qquad + w(3,4;1,2)[f_1f_2 - f_3f_4][1 + \ln(f_3f_4)]\} \\ &= \frac{1}{4}\int_{1,2,3,4} w(1,2;3,4)[f_3f_4 - f_1f_2][\ln(f_1f_2) - \ln(f_3f_4)]. \end{aligned} \tag{34}$$

Der Integrand ist nun in dieser Form niemals positiv, was den Beweis des Theorems beendet.

Als Nebenprodukt können wir aus Gleichung (34) sofort wie gewünscht schliessen, dass $dH/dt = 0$ dann und nur dann, wenn $f_1 f_2 - f_3 f_4 = 0$. Da das Boltzmann'sche Funktional H von unten beschränkt ist, folgt auch, dass die Verteilungsfunktion im Limes $t \to \infty$ unabhängig von der Anfangsbedingung gegen die Gleichgewichtsverteilung strebt.

2.2 Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Eine sowohl hinreichende als auch notwendige Bedingung für die Gleichgewichtsverteilung ist also, dass für alle Stösse $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \to \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4$ die Relation

$$f_0(\mathbf{p}_1) f_0(\mathbf{p}_2) = f_0(\mathbf{p}_3) f_0(\mathbf{p}_4) \tag{35}$$

gilt. Nehmen wir den Logarithmus dieser Gleichung, so erhalten wir die Bedingung

$$\ln f_0(\mathbf{p}_1) + \ln f_0(\mathbf{p}_2) = \ln f_0(\mathbf{p}_3) + \ln f_0(\mathbf{p}_4). \tag{36}$$

Wir sehen also, dass $\ln f_0(\mathbf{p})$ eine additive Erhaltungsgrösse sein muss. Es muss daher eine Linearkombination aus der Energie $\epsilon_{\mathbf{p}}$, dem Impuls $\mathbf{p}$ und einer Konstanten sein. Da $\epsilon_{\mathbf{p}} = p^2/2m$ können wir schreiben

$$\ln f_0(\mathbf{p}) = -A(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2 + \ln C. \tag{37}$$

Explizit ergibt dies

$$f_0(\mathbf{p}) = C \exp[-A(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2]. \tag{38}$$

Die Gleichgewichtsverteilungsfunktion f_0 hängt demnach noch von den unbestimmten Konstanten A, C und $\mathbf{p}_0$ ab. Diese können wir auf die folgende Weise bestimmen. Zunächst bemerken wir, dass die Verteilungsfunktion auf die Teilchendichte n normiert sein muss,[4]

$$n \equiv \frac{N}{V} = \int d^3p\, f_0(\mathbf{p}). \tag{39}$$

Das Integral ist elementar und gibt[5]

$$\begin{aligned} n &= C \int d^3p \, \exp[-A(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2] \\ &= C \int d^3p \, \exp[-Ap^2] \\ &= 4\pi C \int_0^\infty dp\, p^2 \exp[-Ap^2] \end{aligned}$$

[4] Man beachte, dass hier und ab jetzt n die wirkliche Teilchendichte bezeichnet – und nicht wie bisher die Molzahl des Gases.

[5] Hier benutzen wir das Standard-Integral $\int_0^\infty dx \exp(-ax^2) = \sqrt{\pi/4a}$.

$$
\begin{aligned}
&= -4\pi C \frac{\partial}{\partial A} \int_0^\infty dp \exp[-Ap^2] \\
&= C(\pi/A)^{3/2}. \qquad (40)
\end{aligned}
$$

Der mittlere Impuls pro Teilchen ist gerade durch $\mathbf{p}_0$ gegeben, wie die folgende Rechnung zeigt

$$
\begin{aligned}
\langle \mathbf{p} \rangle &= \frac{\int d^3p\, \mathbf{p} f_0(\mathbf{p})}{\int d^3p\, f_0(\mathbf{p})} \\
&= \frac{C}{n} \int d^3p\, \mathbf{p} \exp[-A(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2] \\
&= \frac{C}{n} \int d^3p\, (\mathbf{p}+\mathbf{p}_0) \exp[-Ap^2] \\
&= \mathbf{p}_0. \qquad (41)
\end{aligned}
$$

Wir werden im folgenden ein Gas betrachten, das als Ganzes keine Translationsbewegung ausführt – daher ist $\mathbf{p}_0 = 0$. Um die letzte Konstante zu bestimmen, berechnen wir die mittlere Energie ϵ pro Teilchen,

$$
\begin{aligned}
\epsilon &= \frac{\int d^3p\, (p^2/2m) f_0(\mathbf{p})}{\int d^3p\, f_0(\mathbf{p})} \\
&= \frac{4\pi C}{2nm} \int_0^\infty dp\, p^4 \exp[-Ap^2] \\
&= \frac{4\pi C}{2nm} \frac{\partial^2}{\partial A^2} \int_0^\infty dp \exp[-Ap^2] \\
&= \frac{2\pi C}{nm} \frac{\partial^2}{\partial A^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \\
&= \frac{3\pi^{3/2} C}{4nmA^{5/2}} \\
&= \frac{3}{4mA}. \qquad (42)
\end{aligned}
$$

Daher erhalten wir für die Konstanten

$$A = \frac{3}{4m\epsilon} \qquad (43)$$

und

$$C = n\left(\frac{3}{4\pi m\epsilon}\right)^{3/2}. \qquad (44)$$

Damit haben wir die Gleichgewichtsverteilung eines verdünnten Gases vollständig bestimmt. Allerdings ist die mittlere Energie pro Teilchen keine einfach zu messende Grösse – im Anbetracht unseres Programmes, die Thermodynamik mikroskopisch abzuleiten, würden wir ϵ gerne durch eine thermodynamische Variable ersetzen.

2.3 Die Thermodynamik eines verdünnten Gases

Um den Zusammenhang zwischen Thermodynamik und kinetischer Theorie herzustellen, berechnen wir mit Hilfe der Verteilungsfunktion f_0 den Druck, den das Gas auf die Wand des Behälters ausübt. Das Resultat können wir dann mit der bekannten Zustandsgleichung eines idealen Gases vergleichen.

Nach Definition ist der Druck gerade die durch die reflektierten Gasteilchen auf die Wand ausgeübte Kraft pro Fläche. Wir nehmen der Einfachheit halber an, dass die Wand perfekt reflektiert. Die auf die Wand übertragene Kraft ist nach der Newton'schen Bewegungsgleichung $d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F}$ der auf die Wand übertragene Impuls pro Zeiteinheit. Die Anzahl der Teilchen, die eine Einheitsfläche der Wand pro Zeiteinheit mit Impulsen in d^3p um $\mathbf{p}$ treffen, ist

$$(p_n/m) f_0(\mathbf{p}) d^3p, \tag{45}$$

wobei p_n die Komponente des Impulses $\mathbf{p}$ normal zur Wand ist. Nur die Teilchen mit $p_n > 0$ treffen auf die Wand auf. Der Impulsübertrag pro Teilchen ist bei perfekter Reflexion gerade $2p_n$, so dass der Druck gegeben ist durch

$$\begin{aligned} P &= \int_{p_n>0} d^3p\, 2p_n (p_n/m) f_0(\mathbf{p}) \\ &= \frac{2}{3} \int_{p_n>0} d^3p\, (p^2/m) f_0(\mathbf{p}) \\ &= \frac{2}{3} 2 \int_{p_n>0} d^3p\, (p^2/2m) f_0(\mathbf{p}) \\ &= \frac{2}{3} \int d^3p\, (p^2/2m) f_0(\mathbf{p}) \\ &= \frac{2}{3} n\epsilon = \frac{2}{3} N\epsilon/V. \end{aligned} \tag{46}$$

Hier haben wir im zweiten Schritt ausgenutzt, dass die Normalenrichtung in Bezug auf die Gleichgewichtsverteilung f_0 äquivalent ist zu den beiden dazu senkrechten Richtungen. Vergleichen wir diese Gleichung mit der Zustandsgleichung für ideale Gase, $PV = Nk_BT$, so können wir den folgenden Zusammenhang zwischen mittlerer Energie pro Teilchen und der Temperatur herstellen:

$$\epsilon = \frac{3}{2} k_B T. \tag{47}$$

Damit nehmen die beiden in die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung eingehenden Konstanten A und C die Form

$$A = 1/(2mk_BT) \tag{48}$$

$$C = n(1/2\pi m k_B T)^{3/2} \tag{49}$$

an. Setzen wir dies in die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung ein, so erhalten wir schliesslich

$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp[-p^2/2mk_BT]. \tag{50}$$

Es sei noch einmal betont, dass diese Verteilung völlig unabhängig von der speziellen Natur der Stossprozesse ist, solange das Stossintegral von Null verschieden ist. In diesem Sinne ist die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung universell. Eine analoge Universalität für die Annäherung an den Gleichgewichtszustand gibt es nicht – denn diese muss ja zumindest von der Rate der Stossprozesse abhängen.

Aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung kann leicht die Verteilung $\mathcal{P}(p)$ des *Betrages* des Impulses gewonnen werden. Dazu bemerken wir, dass

$$d^3p\, f_0(\mathbf{p}) = d\cos\theta d\varphi dp p^2 f_0(\mathbf{p}). \tag{51}$$

Intergrieren wir über die Winkel so erhalten wir

$$\int_{\theta,\varphi} d\cos\theta d\varphi dp p^2 f_0(\mathbf{p}) = 4\pi dp\, p^2 f_0(p) \tag{52}$$

und damit

$$\mathcal{P}(p) = 4\pi p^2\, f_0(p). \tag{53}$$

Der Faktor p^2 spiegelt die Oberfläche einer Impulsraum-Schale mit Radius p wieder. Die Wahrscheinlichkeit $\mathcal{P}(p)$ hat, wie man sich leicht überzeugt, ein Maximum bei (s. Abbildung)

$$p_{\max} = \sqrt{2mk_BT} \tag{54}$$

und der typische Impuls $p_{\text{typ}} = (\langle p^2 \rangle)^{1/2}$ ist

$$p_{\text{typ}} = 2m\epsilon = \sqrt{3mk_BT}. \tag{55}$$

Für Sauerstoff bei Raumtemperatur entsprechen $p_{\max}$ und p_{typ} einer Geschwindigkeit von etwa 10^3m/s.

ABBILDUNG (a) IMPULSRAUMSCHALEN UND (b) $\mathcal{P}(p)$

Schliesslich wollen wir die Thermodynamik eines idealen Gases aus der kinetischen Gastheorie ableiten. Dazu bemerken wir, dass die innere Energie

$$U = N\epsilon = \frac{3}{2} N k_B T \tag{56}$$

ist. Dies ist offensichtlich nur eine Funktion der Temperatur, wie wir schon im Rahmen der Thermodynamik gesehen haben. Der erste Hauptsatz

$$dQ = dU + PdV \tag{57}$$

ist dann eine Definition der Wärmemenge. Für die Wärmekapazität bei konstantem Volumen folgt aus den letzten beiden Gleichungen

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B. \tag{58}$$

Dies ist nun ein Resultat, dass wir im Rahmen der Thermodynamik nicht auf theoretischem Wege haben ableiten können. Wir sehen, dass in diesem einfachen Fall die Wärmekapazität tatsächlich von der Temperatur unabhängig ist, wie wir an vielen Stellen im Rahmen der Thermodynamik angenommen haben.

Schliesslich müssen wir noch einen mikroskopischen Ausdruck für die Entropie angeben. Hierzu bemerken wir, dass die Funktion

$$-V k_B H \tag{59}$$

alle Eigenschaften der Entropie besitzt. Sie ist (1) per Konstruktion extensiv und (2) nimmt sie bei beliebigen Prozessen nicht ab. Eine explizite Rechnung ergibt für Gleichgewichtszustände

$$\begin{aligned} H_0 &= \int d^3p \, f_0(\mathbf{p}) \ln f_0(\mathbf{p}) \\ &= n \ln C - n(\epsilon / k_B T) \\ &= n \left\{ \ln \left[n \left(\frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\}. \end{aligned} \tag{60}$$

Und damit erhalten wir für

$$\begin{aligned} S &= -V k_B H = \frac{3}{2} N k_B \ln T - N k_B \ln n + \text{const} \\ &= C_V \ln T - N k_B \ln n + \text{const}, \end{aligned} \tag{61}$$

wobei const noch von N, aber nicht von T und V abhängen kann. Dies stimmt mit dem im Rahmen der Thermodynamik gewonnenen Ausdruck für die Entropie überein. Wir können also das Boltzmann-Funktional H bis auf Faktoren mit der Entropie identifizieren!

Einige elementare Prozesse der Thermodynamik finden im Rahmen der kinetischen Gastheorie eine einfache Interpretation. Z.B. hatten wir im Rahmen der Thermodynamik gefunden, dass die innere Energie eines idealen Gases nicht vom Volumen, sondern nur von der Temperatur abhängt. Dies hatten wir mit Hilfe des Joule'schen Versuches zur freien Expansion eines Gases in ein Vakuum gezeigt. Im Rahmen der kinetischen Gastheorie ist es klar, dass die in das Vakuum expandierenden Gasteilchen keinerlei Veranlassung haben, ihre Energie zu ändern. Die kinetische Interpretation adiabatischer Prozesse ist ein wenig aufwändiger. Betrachten wir einen durch einen beweglichen Kolben der Fläche A geschlossenen, insgesamt wärmeisolierten Behälter. Ziehen wir den Kolben mit der Geschwindigkeit v_K heraus, so werden die mit der Normalengeschwindigkeit v_n auftreffenden Gasmoleküle mit der Normalengeschwindigkeit $v_n - 2v_K$ reflektiert. (Die beiden Geschwindigkeitskomponenten parallel zur Kolbenfläche bleiben natürlich unverändert.) Die damit einhergehende Abnahme der kinetischen Energie des reflektierten Teilchens ist

$$\frac{m}{2}(v_n - 2v_K)^2 - \frac{m}{2}v_n^2 \simeq -2mv_nv_K, \tag{62}$$

wobei wir angenommen haben, dass die Kolbengeschwindigkeit klein ist im Vergleich zur typischen Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Wenn wir dies mit der schon berechneten Anzahl der Stösse multiplizieren, können wir die Gesamtänderung der inneren Energie des Gases berechnen,

$$\begin{aligned} \Delta U &= -\int_{p_n>0} \frac{p_n}{m} f_0(\mathbf{p}) d^3p\, \delta t A \times 2m\frac{p_n}{m} v_K \\ &= -v_K \delta t A \times \int_{p_n>0} d^3p\, 2p_n \frac{p_n}{m} f_0(\mathbf{p}) \\ &= -dVP. \end{aligned} \tag{63}$$

Hier haben wir den oben abgeleiteten Ausdruck für den vom Gas ausgeübten Druck eingesetzt. Die Abnahme der inneren Energie ist also gerade gleich der geleisteten Arbeit, wie für adiabatische Prozesse erwartet.

Schliesslich soll noch kurz diskutiert werden, wie die Gleichgewichtsverteilung in einem äusseren konservativen Kraftfeld

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(\mathbf{r}) \tag{64}$$

aussieht. Wir geben hier die Lösung

$$f(\mathbf{p},\mathbf{r}) = f_0(\mathbf{p}) \exp[-\phi(\mathbf{r})/k_BT] \tag{65}$$

$$= \exp\{-[p^2/2m + \phi(\mathbf{r})]/k_BT\} \tag{66}$$

an und verifizieren, dass sie die Boltzmann-Gleichung erfüllt. Zunächst verschwindet das Stossintegral offensichtlich auch für diese ortsabhängige Verteilungsfunktion, da die Ortsabhängigkeit nur durch einen zusätzlichen, vom Impuls unabhängigen Faktor eingeht. Weiter ist offensichtlich $\partial f/\partial t = 0$, so dass wir nur prüfen müssen, ob

$$\left\{\frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} - (\nabla_{\mathbf{r}}\phi) \cdot \nabla_{\mathbf{p}}\right\} f(\mathbf{p},\mathbf{r}) = 0. \tag{67}$$

Dies bereitet keine Schwierigkeiten.

2.4 Bemerkungen zur Boltzmann-Gleichung und zum H-Theorem

Nachdem Boltzmann das H-Theorem veröffentlichte, wurden eine Reihe von Einwänden dagegen erhoben. Diese beruhten zum einen darauf, dass die klassische Mechanik zeitumkehrinvariant ist, während wir mit H eine Grösse gefunden haben, die eine Richtung der Zeit gegenüber der anderen auszeichnet. Zum anderen beruhten die Einwände auf dem Poincaré'schen Theorem, dass jedes mechanische System nach einer gewissen Zeit beliebig nah zu seinem Ausgangspunkt zurückkehrt. Beide Tatsachen scheinen im Widerspruch zum H-Theorem stehen.

In der Tat ist es so, dass für ein spezielles System die Kurve $H(t)$ nicht notwendigerweise monoton abfällt. Dies liegt daran, dass in die Boltzmann-Gleichung nur die Zahl der Stösse im statistischen Mittel eingeht. Die tatsächliche Anzahl der Stösse in einem bestimmten System wird aber um diesen Mittelwert herum schwanken. Diese Schwankungen führen auch zu Fluktuationen in H, so dass das "tatsächliche" H durchaus als Funktion der Zeit anwachsen kann.[6] Allerdings kann man im Rahmen der statistischen Mechanik zeigen, dass diese Schwankungen im allgemeinen sehr klein sind. Grössere Schwankungen treten nur auf Zeitskalen auf, die gross im Vergleich zum Alter des Universums sind. Treten also grosse Abweichungen vom Gleichgewicht auf, so kann man davon ausgehen, dass sie nicht durch statistische Schwankungen sondern auf vorhergehende äussere Eingriffe zurückgehen. Ausserdem folgt aus der Wahrscheinlichkeit grosser spontaner Fluktuationen, dass die durch äussere Eingriffe hergestellte Situation mit grosser Wahrscheinlickeit in unmittelbarer Nähe eines Maximums einer Fluktuation in H befindet. Damit nimmt aber H mit zunehmender Zeit ab, in Übereinstimmung mit dem Theorem.[7]

Im Hinblick auf das Poincaré'sche Theorem bemerken wir, dass mechanische Systeme zwar tatsächlich beliebig nah zu ihrem Anfangszustand zurückkehren, allerdings sind diese Wiederkehrzeiten, genau wie die Zeitskalen für grosse Fluktuationen, mehr als astronomisch.

Schliesslich soll noch darauf hingewiesen werden, dass die Boltzmann-Gleichung nicht auf klassische Gase beschränkt ist. Es stellt sich heraus, dass die Boltzmann-Gleichung auch die Dynamik von Anregungen in einem wechselwirkenden Fermi-System bei tiefen Temperaturen beschreibt,[8] also etwa von Helium 3[9] oder von Elektronen im Festkörper. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in einem Fermi-System bei tiefen Temperaturen nur wenige Anregungen über dem Fermi-See existieren, die man dann als verdünntes Gas auffassen kann.

---

[6] Die Berechnung dieser Schwankungen in einfachen Fällen ist Inhalt der sogenannten Boltzmann-Langevin Methode.

[7] Diese Überlegungen werden etwas quantitativer in Becker's "Theorie der Wärme" diskutiert.

[8] Wieder eine Theorie, die auf Landau zurückgeht – die Theorie der Fermiflüssigkeiten.

[9] Allerdings nicht bei zu tiefen Temperaturen, da Helium 3 hier suprafluid wird.