Prof. C. Greiner, Dr. H. van Hees **Wintersemester 2015/2016**

Übungen zur Nichtgleichgewichtsthermodynamik – Blatt 5 – Lösungen

---

Aufgabe: Entropie und H-Theorem

Betrachten Sie ein ideales Quantengas in einem großen aber endlichen Würfel mit der Kantenlänge l.

(a) Lösen Sie das Eigenwertproblem für den Impulsoperator[1] $\vec{\mathbf{p}} = -\mathrm{i}\vec{\nabla}$ für ein Teilchen. Nehmen Sie dazu periodische Randbedingungen für die Wellenfunktionen $\psi(\vec{x} + l\vec{e}_j) = \psi(\vec{x})$ für $j \in \{1,2,3\}$ ($\vec{e}_j$: kartesische Basis) an.

Lösung: Die Eigenwertgleichung

$$\vec{\mathbf{p}} u_{\vec{p}}(\vec{x}) = -\mathrm{i}\vec{\nabla} u_{\vec{p}}(\vec{x}) = \vec{p}\, u_{\vec{p}}(\vec{x}) \tag{1}$$

besitzt offenbar die Lösung

$$u_{\vec{p}}(\vec{x}) = N \exp(\mathrm{i}\vec{p}\cdot\vec{x}). \tag{2}$$

Damit die periodischen Randbedingungen erfüllt sind, muß

$$p_j l = 2\pi n_j, \quad n_j \in \mathbb{Z} \tag{3}$$

gelten. Es ist also $\vec{p} \in 2\pi/l\mathbb{Z}$. Wir normieren die Lösungen gemäß

$$\left\langle u_{\vec{p}} \middle| u_{\vec{p}} \right\rangle = \int_Q \mathrm{d}^3\vec{x} \left|u_{\vec{p}}(\vec{x})\right|^2 = l^3 |N|^1 \stackrel{!}{=} 1 \Rightarrow N = \frac{1}{l^{3/2}}. \tag{4}$$

(b) Wieviele Einteilchenzustände G_j kommen auf ein Phasenraumvolumen $l^3\Delta^3\vec{p}$ in der Umgebung eines Impulswertes $\vec{p}_j$?

Lösung: Machen wir $l^3\Delta^3\vec{p} \gg 1$, so fallen auf dieses Phasenraumelement offenbar ungefähr

$$G_j = \frac{l^3\Delta^3\vec{p}}{(2\pi)^3} \tag{5}$$

Zustände[2]

(c) Berechnen Sie nun das statistische Gewicht Γ_j für den Vielteilchenzustand von ununterscheidbaren Bosonen bzw. Fermionen, der durch die Besetzungszahlen N_j charakterisiert ist.

Hinweis: Die Lösungen sind

$$\Gamma_j = \binom{G_j}{N_j} \quad \text{für Fermionen,} \tag{6}$$

$$\Gamma_j = \binom{G_j + N_j - 1}{N_j} \quad \text{für Bosonen.} \tag{7}$$

---

[1] Wir rechnen in „natürlichen Einheiten" mit $\hbar = k_{\mathrm{B}} = 1$.

[2] Hätten wir $\hbar$ nicht 1 gesetzt, ergäbe sich $G_j = l^3\Delta^3\vec{p}/(2\pi\hbar)^3 = l^3\Delta^3\vec{p}/h^3$. Damit liefert die Quantentheorie mit der Planck-Konstante $h = 2\pi\hbar$ ein natürliches Phasenraummaß, das es in der klassischen Mechanik naturgemäß nicht gibt.

Im folgenden gehen wir davon aus, daß die Phasenraumzellen „mikroskopisch“ groß sind, d.h. die G_j große Zahlen sind (ebenso die N_j), so daß bei den weiteren Rechnungen für die Fakultäten die Sterling-Formel

$$\ln N! \underset{N \to \infty}{\cong} N(\ln N - 1) \tag{8}$$

verwendet werden kann.

Lösung: Im Fall von **Fermionen** kann jeder der G_j Zustände höchstens ein Teilchen enthalten. Das statistische Gewicht ergibt sich somit als die Anzahl der Möglichkeiten $N_j < G_j$ Teilchen auf G_j Plätze zu verteilen, wobei die Teilchen ununterscheidbar sind, d.h. es kommt nicht darauf an, welches individuelle Teilchen welchen Zustand besitzt. Wir können dies auch so betrachten, daß wir N_j-mal einen der Zustände G_j auswählen, wobei jeder Zustand nur einmal ausgewählt werden darf. Demnach gilt für Fermionen in der Tat (6).

Ebenso können wir für **Bosonen** argumentieren, nur daß jetzt jeder Zustand beliebig oft ausgewählt werden kann. Die Anzahl der entsprechenden Kombinationen ist durch (7) gegeben.

Das kann man sich wie folgt klar machen: Man denkt sich eine Tabelle durch $G_j - 1$ Striche markiert und kann jede Verteilung von N_j Teilchen auf die G_j Zustände durch ein Muster wie $\cdots || \cdot | \cdot\cdot |$ eindeutig charakterisieren. Dabei gibt ein Punkt an, daß ein Teilchen den Zustand in der jeweiligen Spalte der Tabelle besetzt. In dem Beispiel haben wir $G_j = 5$ und $N_j = 6$ gewählt. Es besetzen dann gemäß des Musters aus Punkten und Strichen 3 Teilchen den Zustand 1, keines den Zustand 2, eines den Zustand 3, 2 den Zustand 4 und keines den Zustand 5. Wir müssen also die Anzahl der Anordnungen von $G_j - 1$ Strichen und N_j Punkten bestimmen, wobei weder die Striche noch die Punkte irgendwie voneinander unterscheidbar sind. Offenbar gibt es $(G_j - 1 + N_j)!$ Anordnungen. Allerdings ist die Reihenfolge der Punkte in jeder Spalte der Tabelle irrelevant. Ebenso ist die Reihenfolge der Striche, die die Spalten der Tabelle markieren, unerheblich. Wir haben also $(G_j - 1 + N_j)!/[N_j!(G_j - 1)!]$, aber dies ist definitionsgemäß genau der in (7) angegebene Binomialkoeffizient.

(d) Die Entropie des Systems ist dann durch

$$S = \sum_j \ln \Gamma_j \tag{9}$$

gegeben. Berechnen Sie die Entropie für Fermionen und Bosonen. Drücken Sie die entsprechenden Formeln durch die Phasenraumdichte

$$f(\vec{x}, \vec{p}) = \frac{N_j}{G_j} \tag{10}$$

aus, indem Sie zum Limes sehr großer l übergehen, so daß die Summen über die Impulse durch entsprechende Integrale ersetzt werden können.

Lösung: Für **Fermionen** ergibt (9) wegen (6)

$$S = \sum_j \left[\ln G_j! - \ln N_j! - \ln(G_j - N_j)! \right] \tag{11}$$

Nehmen wir nun an, daß alle vorkommenden Zahlen sehr groß sind, können wir die Sterling-Formel (8) verwenden. Nach einigen Umformungen gelangen wir zu

$$S = -\sum_j \left[G_j \ln\left(\frac{G_j - N_j}{G_j}\right) + N_j \ln\left(\frac{N_j}{G_j - N_j}\right) \right]. \tag{12}$$

Kürzen der Brüche innerhalb der Logarithmen mit G_j erhalten wir wegen $N_j = f_j G_j$ gemäß (10)

$$S = -\sum_j G_j \left[f_j \ln f_j + (1-f_j)\ln(1-f_j) \right] \quad \text{(Fermionen)} \tag{13}$$

bzw. wenn wir im Limes $l \to \infty$ die Summen durch Integrale ersetzen und dabei (11) berücksichtigen

$$S = -L^3 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}}{(2\pi)^3} [f \ln f + (1-f)\ln(1-f)] \quad \text{(Fermionen).} \tag{14}$$

Sehr ähnliche Manipulationen (wobei man auch $G_j - 1$ durch G_j ersetzt, was gerechtfertigt ist, da voraussetzungsgemäß $G_j \gg 1$ ist) führen für **Bosonen** auf

$$S = -\sum_j G_j \left[f_j \ln f_j - (1+f_j)\ln(1+f_j) \right] \quad \text{(Bosonen)} \tag{15}$$

bzw.

$$S = -L^3 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}}{(2\pi)^3} [f \ln f - (1+f)\ln(1+f)] \quad \text{(Bosonen).} \tag{16}$$

Wir können (14) und (16) zusammenfassen zu

$$S = -L^3 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}}{(2\pi)^3} [f \ln f \mp (1 \pm f)\ln(1 \pm f)], \tag{17}$$

wobei das obere (untere) Vorzeichen für Bosonen (Fermionen) gilt.

(e) Leiten Sie daraus die Gleichgewichtsverteilungen für Bosonen und Fermionen aus dem Prinzip der maximalen Entropie her.

Lösung: Wir müssen aus (17) diejenigen Verteilungen bestimmen, die die Entropie maximal machen, wobei allerdings die Erhaltungssätze zu berücksichtigen sind, d.h. wir betrachten ein abgeschlossenes System. Nehmen wir an, daß das Gas als ganzes ruht, müssen Energie- und Teilchenzahlerhaltung berücksichtigt werden, d.h. wir müssen die Nebenbedingungen

$$\begin{gathered} U = E_{\text{tot}} = L^3 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}}{(2\pi)^3} E(\vec{p}) f(\vec{p}), \quad E(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m}, \\ N = L^3 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}}{(2\pi)^3} f(\vec{p}), \end{gathered} \tag{18}$$

erfüllen. Wir können die Maximierungsaufgabe also als Variationsaufgabe mit Nebenbedingungen behandeln. Um die Nebenbedingungen zu erfüllen, führen wir Lagrange-Parameter β und α ein, d.h. wir verlangen, daß das Funktional

$$F[f] = -L^3 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}}{(2\pi)^3} \left[f \ln f \mp (1 \pm f)\ln(1 \pm f) + \beta E(\vec{p}) f + \alpha f \right] \tag{19}$$

stationär wird. Die Variation ergibt sich nach einiger Rechnung zu

$$\delta F = -L^3 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}}{(2\pi)^3} \delta f \left[\ln f - \ln(1 \pm f) + \beta E(\vec{p}) + \alpha \right] \stackrel{!}{=} 0. \tag{20}$$

Da dies für alle δf gelten soll, muß der Ausdruck in der Klammer unter dem Integral für alle $\vec{p}$ verschwinden. Dies ergibt

$$\ln\left(\frac{f}{1\pm f}\right) = -\beta E(\vec{p}) - \alpha. \tag{21}$$

Auflösen nach f ergibt die bekannten Bose- bzw. Fermi-Verteilungsfunktionen

$$f(\vec{p}) = \frac{1}{\exp[\alpha + \beta E(\vec{p})] \mp 1}. \tag{22}$$

Bemerkung: Setzt man $\alpha = -\mu/T$ und $\beta = 1/T$, erhält man die üblichere Form

$$f(\vec{p}) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E(\vec{p})-\mu}{T}\right] \mp 1}, \tag{23}$$

wobei T die Temperatur und μ das chemische Potential sind.

(f) Betrachten Sie nun die Boltzmann-Uehling-Uhlenbeck-Gleichung, die wir in der Vorlesung hergeleitet haben (oberes Vorzeichen für Bosonen, unteres für Fermionen):

$$\begin{aligned}\partial_t f(t,\vec{p}) = \int \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}\,'}{(2\pi)^3} \int \frac{\mathrm{d}^3\vec{q}}{(2\pi)^3} \left|\frac{\tilde{V}(\vec{q})}{2}\right|^2 2\pi\delta\left[\frac{1}{2m}[(\vec{p}+\vec{q})^2 + (\vec{p}\,'-\vec{q})^2 - \vec{p}^2 - \vec{p}\,'^2]\right] \\ \times \Bigg[f(t,\vec{p}+\vec{q}) f(t,\vec{p}\,'-\vec{q})[1\pm f(t,\vec{p})][1\pm f(t,\vec{p}\,')] \\ - f(t,\vec{p}) f(t,\vec{p}\,')[1\pm f(t,\vec{p}+\vec{q})][1\pm f(t,\vec{p}\,'-\vec{q})]\Bigg],\end{aligned} \tag{24}$$

wobei

$$\tilde{v}(\vec{q}) = \int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{d}^3\vec{x}\, v(\vec{x}) \exp(-\mathrm{i}\vec{q}\cdot\vec{x}) \tag{25}$$

die Fourier-Transformierte des Zweiteilchenwechselwirkungspotentials und $\vec{q} = \vec{k}_3 - \vec{k}_1$ den Impulsübertrag beim Zweiteilchenstoß bezeichnen.

Leiten Sie daraus aus den Ausdrücken für die jeweilige Gesamtentropie das Boltzmannsche H-Theorem her, d.h.

$$\dot{S}(t) \geq 0. \tag{26}$$

Hinweis: Die analoge Rechnung für klassische Teilchen finden Sie in Landau und Lifschitz, Theoretische Physik, Bd. X (Kinetik) oder in meinem Skript zur Transporttheorie:

http://fias.uni-frankfurt.de/ ~ hees/publ/kolkata.pdf

Lösung: Ableitung von (13) nach der Zeit ergibt

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -L^3 \int \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}_1}{(2\pi)^3} \dot{f}_1 \ln\left(\frac{f_1}{1\pm f_1}\right). \tag{27}$$

Ersetzen wir nun $\dot{f}$ mit Hilfe der BUU-Gleichung (24), wobei wir den Stoßterm durch drei Impulsintegrationen mit einer entsprechenden δ-Funktion für die Impulserhaltung für Zweierstöße

$(\vec{p}_1, \vec{p}_2) \longleftrightarrow (\vec{p}_3, \vec{p}_4)$ ergänzen, folgt

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -L^3 \int \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}\,'_1}{(2\pi)^3} \int \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}_2}{(2\pi)^3} \int \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}_3}{(2\pi)^3} \int \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}_4}{(2\pi)^3} \left|\frac{\tilde{V}(\vec{q})}{2}\right|^2 \\ \times 2\pi\delta(E_1+E_2-E_3-E_4)(2\pi)^3\delta^{(3)}(\vec{p}_1+\vec{p}_2-\vec{p}_3-\vec{p}_4) \\ \times [f_3 f_4(1\pm f_1)(1\pm f_2) - f_1 f_2(1\pm f_3)(1\pm f_4)] \\ \times \ln\left(\frac{f_1}{1\pm f_1}\right) = -L^3 \hat{C} \ln\left(\frac{f_1}{1\pm f_1}\right)\end{aligned} \tag{28}$$

Die ersten drei Zeilen, d.h. der „Stoßoperator" $\hat{C}$, sind symmetrisch unter Vertauschung von $\vec{p}_1$ mit $\vec{p}_2$, d.h. wir können auch

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -L^3 \hat{C} \ln\left(\frac{f_2}{1\pm f_2}\right) \tag{29}$$

schreiben. Weiter ist $\hat{C}$ auch antisymmetrisch unter Vertauschung der Paare $(1,2) \longleftrightarrow (3,4)$ bzw. $(1,2) \longleftrightarrow (4,3)$. Folglich gilt auch

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = L^3 \hat{C} \ln\left(\frac{f_3}{1\pm f_3}\right) = L^3 \hat{C} \ln\left(\frac{f_4}{1\pm f_4}\right). \tag{30}$$

Addiert man alle vier Ausdrücke für $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t$, erhält man

$$4\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = L^3 \hat{C} \left[\ln[f_3 f_4(1\pm f_1)(1\pm f_2)] - \ln[f_1 f_2(1\pm f_3)(1\pm f_4)]\right]. \tag{31}$$

Schreibt man dies wieder ausführlich hin, ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = L^3 - L^3 \int \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}\,'_1}{(2\pi)^3} \int \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}_2}{(2\pi)^3} \int \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}_3}{(2\pi)^3} \int \frac{\mathrm{d}^3\vec{p}_4}{(2\pi)^3} \left|\frac{\tilde{V}(\vec{q})}{2}\right|^2 \\ \times 2\pi\delta(E_1+E_2-E_3-E_4)(2\pi)^3\delta^{(3)}(\vec{p}_1+\vec{p}_2-\vec{p}_3-\vec{p}_4) \\ \times (X-Y)(\ln X - \ln Y)\end{aligned} \tag{32}$$

mit

$$X = f_3 f_4(1\pm f_1)(1\pm f_2), \quad Y = f_1 f_2(1\pm f_3)(1\pm f_4). \tag{33}$$

Da nun die Logarithmusfunktion echt monoton wachsend ist, ist $(X-Y)(\ln X - \ln Y) > 0$ falls $X \neq Y$ und $(X-Y)(\ln X - \ln Y) = 0$ dann (und nur dann!), wenn $X = Y$ gilt. Folglich ist

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} \geq 0, \tag{34}$$

d.h. die Entropie kann im Verlauf der Zeit nie abnehmen. Sie kann nur konstant bleiben, wenn sie ihr Maximum erreicht hat und $X = Y$ gilt.

(g) Zeigen Sie, daß für die oben gefundenen Gleichgewichtsverteilungen tatsächlich $\partial_t f = 0$ und $\dot{S} = 0$ gilt.

Lösung: Falls $\dot{S} = 0$ muß nach den obigen Überlegungen zwingend $X = Y$ sein. Man rechnet sofort nach, daß dies für die Gleichgewichtsverteilungen (23) wegen der Energieerhaltung bei elastischen

Zweierstößen tatsächlich der Fall ist. Schreiben wir zur Abkürzung $\zeta_j = \beta E_j + \alpha$, ergibt sich nämlich wegen der Energieerhaltung bei Zweierstößen $\zeta_1 + \zeta_2 = \zeta_3 + \zeta_4$ und damit schließlich in der Tat

$$\begin{aligned} X &= f_3 f_4 (1 \pm f_1)(1 \pm f_2) \\ &= \frac{\exp(\zeta_3 + \zeta_4)}{(\exp \zeta_2 \mp 1)(\exp \zeta_3 \mp 1)(\exp \zeta_4 \mp 1)(\exp \zeta_5 \mp 1)} \\ &= \frac{\exp(\zeta_1 + \zeta_2)}{(\exp \zeta_2 \mp 1)(\exp \zeta_3 \mp 1)(\exp \zeta_4 \mp 1)(\exp \zeta_5 \mp 1)} \\ &= f_1 f_2 (1 \pm f_3)(1 \pm f_4) = Y. \end{aligned} \tag{35}$$