

### 3. Der klassische Grenzfall

#### 3.1 Zustandssummen in klassischer Näherung

$\Delta x_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij}$  vernachlässigbar, wenn

$\bar{d} \bar{p} \gg \hbar$  ( $\bar{d}, \bar{p}$  mittl. Teilchenabstand bzw. -impuls)

$$\bar{p} = \sqrt{2m\bar{E}} \sim \sqrt{mkT}, \text{ da } \bar{E} = \frac{U}{N} \approx \frac{1}{N} \cdot NkT = kT$$

$$\Rightarrow \bar{d} \gg \frac{\hbar}{\bar{p}} \sim \lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}} \text{ thermische Wellenlänge}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \lambda \quad \text{Bedingung f. klassisches Verhalten}$$

$$\lambda = 0,71 \text{ Å} \cdot \sqrt{\frac{m_{H_2}}{m} \cdot \frac{300 \text{ K}}{T}}$$

$$\text{vgl. } \frac{V}{N} = \frac{kT}{p} = (33 \text{ Å})^3 \text{ bei } T = 300 \text{ K, } p = 1 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow \frac{V}{N\lambda^3} \sim 10^5 \text{ f. H}_2 \rightarrow \text{klassische Näherung sehr gut, noch besser f. schwerere Moleküle}$$

Elektronengas in Metall:  $\frac{V}{N\lambda^3} \sim 10^{-4} \rightarrow$  klassische Näherung auch bei sehr hohen  $T$  ungültig

Kontinuumsnäherung im Impulsräum

Nichtw. Teilchen im Kasten: Energieniveaus  $E_{\vec{n}}$

Wann ist in  $Z_1 \Sigma$  durch  $\int d^3 p$  ersetzbar? Bedingung:

$$|e^{-\beta E_{\vec{n}} + \Delta_{\vec{n}}} - e^{-\beta E_{\vec{n}}}| \approx |\Delta_{\vec{n}} \frac{\partial}{\partial n_i} e^{-\beta E_{\vec{n}}}| \ll e^{-\beta E_{\vec{n}}} \quad \text{f. } \Delta_{\vec{n}} = 1$$

oder  $\beta \frac{\hbar^2 n^2}{m} \frac{\bar{n}_i}{L_i^2} \ll 1$ , wo  $\bar{n}_i$  eine mittlere Quantenzahl

$$\bar{p}_i = \frac{\hbar \tau \bar{n}_i}{L_i} \sim \sqrt{mkT} \Rightarrow \frac{\hbar \tau}{\sqrt{mkT} L_i} \ll 1 \quad \text{od. } \tau \ll L_i, \quad i=1,2,3$$

viel schwächer als  $\tau \ll \frac{L_i}{N^{1/3}}$ , i.e. auch f. Quantengare erfüllt!

$$\Rightarrow \sum_{\vec{n}} \approx \sum_{\substack{n_i \geq 0 \\ p_i \geq 0}} d^3 n = \int d^3 p \frac{L_1 L_2 L_3}{(n \tau h)^3} = \frac{V}{(c \tau h)^3} \cdot \frac{1}{8} \int d^3 p = \frac{V}{h^3} \int d^3 p$$

Berechnung v.  $Z_1 = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_1}$ :

wähle Basis f. periodische Randbed.

$$g_{\vec{n}} = \prod_{j=1}^3 \frac{1}{\sqrt{L_j}} e^{2\pi i n_j x_j / L_j} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{p}_{\vec{n}} \cdot \vec{x} / \hbar}$$

( $\vec{n} \in \mathbb{Z}^3$ ; diese Basis ist im Sinn der punktweisen Konvergenz nicht äquivalent zur Basis  $\psi_{\vec{n}}$  mit  $\psi_{\vec{n}} = 0$  am Rand, wohl aber im Sinn d. Konvergenz bez. der  $L^2$ -Norm)

$$\Rightarrow Z_1 = \sum_{\vec{n}} \langle g_{\vec{n}} | e^{-\beta \hat{H}_1} | g_{\vec{n}} \rangle = \sum_{\vec{n}} \int d^3 x g_{\vec{n}}^*(\vec{x}) (e^{-\beta \hat{H}_1} g_{\vec{n}})(\vec{x})$$

✓ ... Quader mit Kantenlängen  $L_i$

$$\text{Sei } I_\beta(\vec{x}, \vec{p}_n) = g_n^*(\vec{x}) (e^{-\beta \hat{H}_1} g_n)(\vec{x})$$

$$V g_n(\vec{x}) g_n^*(\vec{x}) = 1 \Rightarrow$$

$$\frac{\partial I_\beta}{\partial \beta} = - g_n^*(\vec{x}) (\hat{H}_1 e^{-\beta \hat{H}_1} g_n)(\vec{x}) = - V g_n^*(\vec{x}) (\hat{H}_1 (g_n I_\beta))(\vec{x})$$

$$1 = V g_n(\vec{x}) g_n^*(\vec{x})$$

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{x}), \quad \hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial I_\beta}{\partial \beta} = - H_d(\vec{x}, \vec{p}_n) I_\beta + \frac{i\hbar}{m} \vec{p}_n \cdot \vec{\nabla} I_\beta + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta I_\beta$$

$$\text{von } \hat{H}_1 g_n, \quad V g_n^*(\vec{x}) g_n(\vec{x}) = 1 \quad I_\beta \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \frac{1}{V}$$

$$\text{klassischer Limes } \hbar \rightarrow 0 : I_\beta = \frac{1}{V} e^{-\beta H_d} \Rightarrow Z_1 = \int d^3x \int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta H_d(\vec{x}, \vec{p})}$$

N ununterscheidbare Teilchen (mit Wechselwirkung):

$$Z_d(T, V, N) = \frac{1}{N!} \int d^3x_1 \cdots \int d^3x_N \int \frac{d^3p_1}{h^3} \cdots \int \frac{d^3p_N}{h^3} e^{-\beta H_d(\vec{x}_1, \vec{p}_1)}$$

$$\Xi_d(T, V, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta \mu n} Z_d(T, V, n)$$

$$R_d = \frac{1}{N!} \int d^3x_1 \cdots \int d^3x_N \int \frac{d^3p_1}{(2h)^3} \cdots \int \frac{d^3p_N}{(2h)^3}.$$

$$\cdot [\Theta(U - H_d) - \Theta(U - \Delta U - H_d)]$$

$$*) \text{ weil } Z_1 = \sum_n \int d^3x I_\beta(\vec{x}, \vec{p}_n) \rightarrow V \int \frac{d^3p}{h^3} \int d^3x I_\beta(\vec{x}, \vec{p})$$

Ebenso wie  $Z_d$  erhält man für  $\hat{A} = f(\hat{x}_1, \dots, \hat{p}_N)$

$$\langle \hat{A} \rangle_c = \text{Tr}(\hat{A} g_c) \simeq \frac{1}{N! Z_d} \int d^3x_1 \dots d^3x_N \int \frac{d^3 p_1}{h^3} \dots \int \frac{d^3 p_N}{h^3} \cdot f_{cl}(\vec{x}_1, \dots, \vec{p}_N) e^{-\beta H_d(\vec{x}_1, \dots, \vec{p}_N)}$$

$$\Rightarrow g_c(\vec{x}_1, \dots, \vec{p}_N) = \frac{e^{-\beta H_d}}{N! Z_d} \quad \text{ist die Dichtefkt. im Phasenraum}$$

bez. d. ausgerechneten Integrationsmaßen  $\frac{d^{3N}x \times d^{3N}p}{h^{3N}}$

Im Gegensatz zur klass. Mechanik liegt der klassische Limes d. QM des Phasenraumvolumen eindeutig fest. Daher ist auch die statistische Entropie  $S[g]$ , „absolut“.

### Beispiel: 1-atomiges Gas

nur Translationsfreiheitsgrade  $\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} Z_{tr}^N$

$$H_d = \frac{\vec{p}^2}{2m}, \quad \frac{1}{h^3} \int d^3p e^{-\beta \vec{p}^2/2m} = \frac{1}{\lambda^3} \quad (\lambda = \sqrt{\frac{h}{2\pi m kT}})$$

$$\Rightarrow Z_{tr} = \frac{V}{\lambda^3} \Rightarrow Z_d = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}}, \quad \ln \frac{1}{N!} \approx N \ln \frac{e}{N}$$

$$\Rightarrow F(T, V, N) = -kT \ln Z = -NkT \left( \ln \frac{V}{N\lambda^3} + 1 \right)$$

$$\Xi_d = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta \mu n} Z_d(T, V, n) = \exp\left(\frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda^3}\right)$$

$$\Rightarrow J(T, V, \mu) = -kT \ln \Xi = -kT \frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda^3}$$

Im mikrokanonischen Ensemble hatten wir bereits

$$S(T, V, N) = kN \left( \ln \frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2} \right)$$

### Äquivalenz d. Ensembles?

Thermische Zustandsgl. aus  $J$ :

Das ideale Gas erfüllt die Voraussetzungen d. Additivität u. Homogenität  $\Rightarrow$  alle im weiteren Sinn extensiven Größen sind auch thermodynamisch extensiv, insbesondere  $J \Rightarrow$

$$J(T, \lambda V, \mu) = \lambda J(T, V, \mu) \quad \left| \frac{d}{d\lambda} \right|_{\lambda=1}$$

$$\Rightarrow V \frac{\partial J}{\partial V} = J$$

$$\frac{\partial J}{\partial V} = -p \Rightarrow J(T, V, \mu) = -V p(T, \mu)$$

(insbesondere ist  $p$  durch  $T$  u.  $\mu$  bestimmt  $\Rightarrow$  die intensiven Größen sind nicht unabhängig!)

$$N = - \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mu} = \frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda^3} = - \frac{\mathcal{J}}{kT} \Rightarrow pV = NkT \quad \checkmark$$

Legendre-Tr. v.  $\mathcal{J}$  bez.  $\mu$ :

$$\mathcal{J} + \mu N = \underbrace{-NkT}_{\mathcal{J}} + \underbrace{kT \ln \frac{N\lambda^3}{V} \cdot N}_{\mu} = F \quad \checkmark \text{ wie oben kanonisch berechnet}$$

$$S(T, V, N) = - \frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left( \ln \frac{V}{N\lambda^3} + 1 \right) - NkT \cdot \frac{3}{\lambda} \frac{d\lambda}{dT}$$

$$\frac{d\lambda}{dT} = - \frac{\lambda}{2T} \Rightarrow S = Nk \left[ \ln \frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2} \right] \quad \checkmark \text{ wie mikrokanonisch berechnet}$$

### 3.2 Einige Anwendungen

#### Geschwindigkeitsverteilung eines idealen Gases

Greifen 1 Teilchen heraus, die anderen bilden das Wärmebad

$Z = Z_{tr} Z_{int}$ , da Translationsfrh. grade u.a. v. den inneren Translationsfreiheitsgrade:

$$H_d(\vec{x}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{x}), \quad \vec{x}, \vec{p} \dots \text{Schwerpt. koord. d. Teilchens}$$

$U \dots \text{äußeres Potenzial}$

Aufenthaltswahrsch. im Phasenraumvolumen  $d^3x d^3p$  um  $(\vec{x}, \vec{p})$ :

$$g(\vec{x}, \vec{p}) d^3x d^3p = \frac{e^{-\beta H_d}}{Z_{tr}} \frac{d^3x d^3p}{h^3}, \quad Z_{tr} = \frac{1}{h^3} \int d^3x e^{-\beta U(x)}$$

$$\Rightarrow g(\vec{x}, \vec{p}) = g_x(\vec{x}) g_p(\vec{p}) \text{ mit } g_p = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\beta \vec{p}^2/2m}$$

$$g_p(\vec{p}) d^3p \xrightarrow{\int d\Omega} g_{\vec{p}} \cdot 4\pi p^2 dp = g_{\vec{p}} \cdot 4\pi m^3 v^2 dv = f_M(v) dv$$

$$\Rightarrow f_M(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad \underline{\text{Maxwell'sche}}$$

Geschwindigkeitsverteilung

$$\Rightarrow \int_0^\infty dv f_M(v) = 1$$

gilt u.a. v. d. inneren Freiheitsgraden d. Gasmoleküle

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty dv v^2 f_M(v) = \frac{3kT}{m} \Rightarrow \langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

vgl. 1-atomiges Gas:  $U = N \langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} N k T$

$$\underline{\text{Max v. f}_M \text{ bei } v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}$$

Luft:  $m_{O_2} \approx 32 \text{ amu}$ ,  $m_{N_2} \approx 28 \text{ amu}$

$$\Rightarrow m \sim \frac{30 \text{ GeV}}{c^2}, kT \sim \frac{1}{40} \text{ eV} \Rightarrow v_{\max} \sim \sqrt{\frac{1}{20 \cdot 30 \cdot 10^9}} c$$

$$\sim \sqrt{1,6 \cdot 10^{-12}} c \sim 1,3 \cdot 10^{-6} c \sim 400 \text{ m/s}$$

### Banometrische Höhenformel

idealer Gas im Gravitationsfeld nahe Erdoberfl.

$$H_d = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \underbrace{mgz}_{U(\vec{z})} \Rightarrow g_x(\vec{z}) \propto e^{-\beta U(\vec{z})}$$

$$\Rightarrow \text{Teildichtenzahlendichte } n(z) = n(0) e^{\frac{m g z}{k T}} = \frac{m g z}{k T}$$

ideale Gasgl.  $p = nkT \Rightarrow$

$$\underline{p(z) = p(0) e^{-\frac{m g z}{k T}}} \quad \text{banometrische Höhenformel}$$

Gilt nur f. thermisches Gleichgewicht durch alle Höhenschichten

Tatsächlich nimmt T mit z ab, aber von d. Erdoberfl. nur

Tropopause nur um ca. 20%  $\rightarrow$  verwende mittlere Temperatur

$$\Rightarrow p(z) \approx p(0) e^{-z/h_s}, \quad h_s \approx 8 \text{ km} \dots \text{ Skalenhöhe}$$

## Der Gleichverteilungssatz

Moleköl aus  $n$  Atomen:  $H_d (q_1, \dots, q_{3n}, p_1, \dots, p_{3n})$

verallgemeinerte Koordinaten

$$\langle p_i \frac{\partial H_d}{\partial p_i} \rangle = \frac{1}{Z_d h^{3n}} \int dq_1 \dots dq_{3n} \int dp_1 \dots dp_{3n} p_i \frac{\partial H_d}{\partial p_i} e^{-\beta H_d}$$

$$= - \frac{kT}{Z_d h^{3n}} \int d^{3n}q d^{3n}p p_i \frac{\partial}{\partial p_i} e^{-\beta H_d} = \underbrace{\frac{kT}{Z_d}}_{\text{R}} \cdot Z_d$$

Falls  $\lim_{p_i \rightarrow \pm \infty} p_i e^{-\beta H_d} = 0$  (sehr realistisch) liefert partielle Int.

$$\langle p_i \frac{\partial H_d}{\partial p_i} \rangle = kT, \quad \langle q_i \frac{\partial H_d}{\partial q_i} \rangle = kT$$

Die zweite Gl. setzt voraus  $q_i e^{-\beta H_d} \Big|_{\text{Rand}} = 0$ , s. unten

## Anwendung: Wärmekapazität

1-atomiger Gas:  $H_d = \frac{\vec{p}^2}{2m} \Rightarrow \sum_{i=1}^3 p_i \frac{\partial H_d}{\partial p_i} = 2H_d$

$$\Rightarrow \langle H_d \rangle = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \text{Wärmekapazität pro Teilchen } c_v = \frac{3}{2} k$$

2-abhängiger Gas: 2 Atome mit Massen  $m_1, m_2$  an Orten  $\vec{x}_1, \vec{x}_2$

$$\text{reduzierte Masse } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \text{ Schwerpunkt. } \vec{x} = \frac{m_1 \vec{x}_1 + m_2 \vec{x}_2}{m_1 + m_2},$$

Relativkoordinaten  $\vec{\xi} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$ , Gesamtmasse  $M = m_1 + m_2$

$$\Rightarrow \vec{x}_1 = \vec{x} + \frac{m_2}{M} \vec{\xi}, \quad \vec{x}_2 = \vec{x} - \frac{m_1}{M} \vec{\xi},$$

Wechselwirkungspotential  $V$  hängt nur vom Abstand d. Atome ab

$$\Rightarrow L = \frac{1}{2} m_1 \dot{\vec{x}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\vec{x}}_2^2 - V(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) = \frac{1}{2} M \dot{\vec{x}}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{\xi}}^2 - V(|\vec{\xi}|)$$

$V$  habe Min. bei  $|\vec{\xi}| = R_0$ . Näherung d. kleinen Schwingungen:

$$V = V(R_0) + \frac{1}{2} V''(R_0) (|\vec{\xi}| - R_0)^2 + \dots$$

Übergang zu Polarkoord. mit  $\vartheta = \angle$  (z-Achse, Verbindungsgeraden):

$$\vec{\xi} = \underbrace{(R_0 + \xi)}_{> 0} \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix} \Rightarrow |\vec{\xi}| = R_0 + \xi$$

$$\Rightarrow \dot{\vec{\xi}}^2 = \dot{\xi}^2 + (R_0 + \xi)^2 (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2)$$

kleine Schwingungen:  $|\xi| \ll R_0$

$$\text{Trägheitsmoment } \Theta = \mu R_0^2, \quad V''(R_0) = \mu \omega^2$$

$$\Rightarrow L' \approx \frac{1}{2} M \dot{\vec{x}}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{\xi}}^2 + \frac{1}{2} \Theta (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2) - \frac{1}{2} \mu \omega^2 \xi^2$$

$$\Rightarrow \vec{p} = M \dot{\vec{x}}, \quad p_\xi = \mu \dot{\vec{\xi}}, \quad p_\vartheta = \Theta \dot{\vartheta} \vec{i}, \quad p_\varphi = \Theta \sin^2 \vartheta \dot{\varphi} \vec{j}$$

$$\Rightarrow H_d = \frac{\vec{p}^2}{2M} + \frac{p_\xi^2}{2\mu} + \frac{p_\vartheta^2}{2\Theta} + \frac{p_\varphi^2}{2\Theta \sin^2 \vartheta} + \frac{1}{2} \mu \omega^2 \xi^2$$

$$\text{Gleichverteilungssatz: } \left( \sum_{i=1}^3 p_i \frac{\partial}{\partial p_i} + p_S \frac{\partial}{\partial S} + p_V \frac{\partial}{\partial V} + p_g \frac{\partial}{\partial p_g} + g \frac{\partial}{\partial g} \right) H_d = 2H_d$$

$$\Rightarrow \langle H_d \rangle = \frac{7}{2} kT \quad (\text{da } H_d \text{ aus 7 quadrat. Termen})$$

n-atomiges Gas: direkte Verallg. d. 2-atomigen

effektive Zahl d. Freiheitsgrade  $f = 2f_t + f_r + 2f_v$

$f_t = 3$  ... Schwerpt. bew. (Translation), Beitrag  $\frac{1}{2} kT$  pro Freiheitgrad

$$f_r = \begin{cases} 2 \text{ lineares Molekül} & \rightarrow \\ 3 \text{ nichtlineares} & \rightarrow \end{cases} \quad \text{"}$$

$f_v = 3n - f_t - f_r$ , Beitrag  $kT$  pro Freiheitsgrad

$$\Rightarrow \langle H_d \rangle = \frac{1}{2} f kT$$

Zusammenfassung:		$f_t$	$f_r$	$f_v$	$f$
1 Atom		3	0	0	3
linear ( $n \geq 2$ )		3	2	$3n-5$	$6n-5$
nichtlinear ( $n \geq 3$ )		3	3	$3n-6$	$6n-6$

Widersprüche zum Gleichverteilungssatz:

2-atomige Gase sollten  $C_v = \frac{7}{2} Nk$  haben, tatsächlich gemessen  $\frac{5}{2} Nk$

Kristall = ges. der Molekül aus  $N$  Atomen,  $N \gg 1 \Rightarrow C_v = 3Nk$ :

(Regel v. Dulong-Petit), ist bei hohen Temperaturen verletzt

→ Kap. 4

Beobachtung zu  $q_i e^{-\beta H_{de}} \Big|_{\text{Rand}} = 0$ :

Rand  $\rightarrow$  große Auslenkung v. Molekülschwingungen

typische Werte:  $\hbar \omega \approx 0,1 \text{ eV}$ ,  $q_{\max} \approx 10^{-10} \text{ m}$ ,  $\mu \approx 0,5 \text{ GeV/c}^2$

Experiment

Atomabst.

$H_2$ -Molekül

$$\Rightarrow \frac{\mu \omega^2 q_{\max}^2}{2} = \frac{\mu c^2}{2} \left( \frac{\hbar \omega q_{\max}}{\hbar c} \right)^2 \approx \frac{15}{18} \text{ eV}, \text{ weil } \hbar c \approx 200 \text{ MeV fm}$$

$$\text{Raumtemperatur: } \beta \approx 40 \text{ eV}^{-1} \Rightarrow e^{-\beta V} \Big|_{q_{\max}} \approx e^{-25}$$

$\Rightarrow$  Randbed. extrem gut erfüllt. Verletzung d. Gleichverteilungsrates kann nicht auf Randschw. d. partikulären Int. zurückgeführt werden

### Adiabatengleichung u. Schallgeschwindigkeit f. ideale Gase

adiabatischer Prozess: quasistatisch und wärmeisoliert  $\Rightarrow \Delta S = 0$

$$dS = \frac{1}{T} (dU + pdV) \Rightarrow C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = \text{ideales Gas (isentrop)} \frac{\frac{\partial U}{\partial T}}{\frac{\partial V}{\partial T}} = \frac{f}{2} Nk$$

$$C_P = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P = \frac{\partial U}{\partial T} + p \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = C_V + Nk = \frac{f+2}{2} Nk$$

$$\text{adiabatisch: } 0 = dU + pdV = C_V dT + pdV = C_V dT + \frac{NkT}{V} dV$$

$$\Rightarrow Nk \frac{dV}{V} + C_V \frac{dT}{T} = 0 \Rightarrow TV^{\frac{Nk}{C_V}} = \text{const}$$

$$\text{Def. Adiabatenexponent } \gamma := \frac{C_P}{C_V} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{const} \Rightarrow pV^\gamma = \text{const}$$

### Adiabatengleichung

Schall = Dichte- u. Druckschwankungen, die sich wellenförmig ausbreiten. Sind so schnell, dass trotz fehlender Isolation kein Wärmeaustausch mit dem umgebenden Gas; anderseits langsam genug f. quasistatische Näherung  $\Rightarrow$  adiabatisch  
Gas bestehe aus Teilchen d. Masse  $m$  mit mittlerer Geschw.  
 $\vec{v}(t, \vec{x})$ , mittlerer Teilchenzahlldichte  $n(t, \vec{x})$ .

(Mittelung um ein makroskopisch kleiner, ( $\ell \ll \vec{r}$ ), aber  
vielen Teilchen enthaltender Volumen um den Ort  $\vec{x}$  zur Zeit  $t$ )

Hydrodynamik (verwenden  $n$  statt d. Massendichte  $\rho = mn$ ):

$$\text{Kontinuitätsgl. } \frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n \vec{v}) = 0$$

$$\text{Euler-Gleichung } mn \left[ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right] = -\vec{\nabla}_p$$

$$\text{Dazu kommt die Adiabatengleichung } \frac{p}{n^\gamma} = \frac{p_0}{n_0^\gamma}$$

Dieses nichtlineare System v. Differentialgln. wird linear  
genähert mit dem Ansatz  $n = n_0 + n_1$ ,  $p = p_0 + p_1$ ,  $n_0, p_0$  konstant,  
 $n_1 \ll n_0$ ,  $p_1 \ll p_0$ . Außerdem sei  $|v| \ll \sqrt{\frac{p_0}{mn_0}}$  \*)

$$\Rightarrow \frac{\partial n_1}{\partial t} + n_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0, \quad mn_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\vec{\nabla}_{p_1}, \quad p_1 = \gamma \frac{p_0}{n_0} n_1$$

$$\left( \text{weil } p_0 + p_1 = \frac{p_0}{n_0^\gamma} (n_0 + n_1)^\gamma \approx \frac{p_0}{n_0^\gamma} n_0^\gamma \left(1 + \gamma \frac{n_1}{n_0}\right) \right)$$

---

\*) vgl.  $\bar{E} \cdot n = \frac{3}{2} p \Rightarrow \frac{mv^2}{2} \ll \bar{E}$  (thermische Energie eines Teilchens)

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 n_1}{\partial t^2} = -n_0 \vec{\nabla} \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -n_0 \vec{\nabla} \cdot \left( -\frac{1}{mn_0} \vec{\nabla}_{p_1} \right) = \frac{8P_0}{mn_0} \Delta n_1$$

$$\text{oder } \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 n_1}{\partial t^2} - \Delta n_1 = 0 \text{ mit } c_s = \sqrt{\frac{8P_0}{mn_0}} = \sqrt{\frac{8kT}{m}}$$

(Schallgeschwindigkeit)

Spezielle Lösung (monochromatische ebene Welle):

$$n_1(t, \vec{x}) = n_{10} \sin(\omega t - \vec{k} \vec{x})$$

$$\Rightarrow p_1(t, \vec{x}) = \gamma \frac{P_0}{n_{10}} n_{10} \sin(\omega t - \vec{k} \vec{x}), \quad |\vec{k}| = \frac{\omega}{c_s}$$

$$\Rightarrow \vec{v}(t, \vec{x}) = \int dt' \left( -\frac{1}{mn_0} \vec{\nabla}_{p_1} \right) = \underbrace{\frac{1}{\omega} \frac{\vec{k}}{mn_0} \frac{8P_0}{n_0} n_{10}}_{\vec{k} \frac{c_s^2}{\omega} \frac{n_{10}}{n_0}} \sin(\omega t - \vec{k} \vec{x})$$

$$\vec{k} \frac{c_s^2}{\omega} \frac{n_{10}}{n_0} = \vec{n} c_s \frac{n_{10}}{n_0}, \quad \vec{n} = \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}$$

Diese Lösung ist konsistent mit den Annahmen d. Lösungsansatzes

$\Rightarrow$  Schallwellen sind longitudinal ( $\vec{v} \propto \vec{k}$ ) und dispersionsfrei ( $c_s$  u.a. v.  $\omega$ ). Außerdem hängt  $c_s$  bei geg. T nicht von Druck u. Dichte ab.

Voraussetzung  $n_{10} \ll n_0 \Rightarrow$  Schallschnelle  $|\vec{v}| \ll c_s$

Für ein Gemisch v. idealen Gasen mit Konzentrationen

$$c_j^i = \frac{n_j^i}{n} \text{ ist } m \text{ durch } \bar{m} = \sum_j m_j c_j \text{ und } \gamma \text{ durch } \bar{\gamma} = \frac{\bar{k}+2}{\bar{k}}$$

mit  $\bar{k} = \sum c_j f_j$  zu ersetzen.  $\Rightarrow$  Luft

$$\Rightarrow \text{Luft bei } 20^\circ \text{C: } c_s = 343 \text{ m/s} \quad (\rightarrow 0)$$

$$c_s = \sqrt{\frac{8kT}{m}} \sim \bar{v} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \text{ mittl. thermische Geschw.} \Rightarrow$$

$c_s$  von derselben Größenordnung wie  $\bar{v}$ , sogar kleiner:

Schallwellen nur möglich, wenn die mittlere freie Weglänge  $\ell$  eines Moleküls (Strecke zwischen 2 Stößen) so klein, dass es sich während  $\tau = \frac{2\ell}{\bar{v}}$  viel weniger weit als  $\lambda$  bewegt. Random walk: die Distanz vom Ausgangspunkt ist nach  $n$  Stößen im Mittel  $\ell\sqrt{n} \Rightarrow$  Bedingung  $\ell\sqrt{n} \ll \lambda$ , wo  $n$  mittl. Zahl d. Stöße während  $\tau$

$$n \sim \tau \bar{v} / \ell, c_s = \frac{\lambda}{\tau} \Rightarrow n \sim \frac{\lambda \bar{v}}{\ell c_s} \Rightarrow \sqrt{\ell} \sqrt{\frac{\bar{v}}{c_s}} \ll \sqrt{\lambda}$$

$$\Rightarrow \underline{\sqrt{\ell} \ll \sqrt{\lambda}}$$

$$\ell \sim \frac{1}{nd^2 n}, \quad d \text{ ... typischer Moleküldurchmesser}$$

$$\text{z.B. Luft: } n \sim 10^{25} \text{ m}^{-3}, \quad d \sim 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow \ell \sim 10^{-6} \text{ m}$$

$$\text{höchste hörbare Frequenz } v \sim 10^4 \text{ s}^{-1} \Rightarrow \lambda = \frac{c_s}{v} \sim 3 \text{ cm}$$

$\Rightarrow \ell \ll \lambda$  im hörbaren Bereich sehr gut erfüllt

Bem.: Aus  $c_s$  wird experimentell die Gaskonstante  $R$  bestimmt, u. zwar mit dem Edelgas Argon