9. Verteilungen in klassischen Gasen

Kleine Dichte, hohe Temperatur (klassischer Grenzfall)

9.1. Maxwell-Boltzmann Verteilung

Wahrscheinlichkeit ρ_n, System in $|n\rangle$ zu finden:

$$\rho_n = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$$

N_n: Teilchenzahl in $|n\rangle$

E_n: Energie von $|n\rangle$

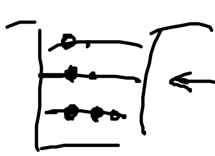
$$= \frac{1}{Z_{gk}} e^{\beta\mu N_n - \beta \sum_{i=1}^{N_n} \varepsilon_n(i)}$$

$$= \frac{1}{Z_{gk}} \left(e^{\beta\mu N_n} e^{-\beta \varepsilon_n(1)} e^{-\beta\varepsilon_n(2)} \cdots e^{-\beta\varepsilon_n(N_n)} \right)$$

noch allgemein: jetzt aber klassisch:

keine Symmetrisierung aber ununterscheidbare Teilchen

<u>Ziel</u>: mittlere Teilchenzahl in einem Einteilchenzustand

ε_i  $\leftarrow f_{\varepsilon_i}$ mittlere Teilchenzahl in diesem Zustand dazu: Mittelwert d. Teilchenzahl mit ρ_L nehmen

und Energie ε_i festhalten

$$f_\varepsilon = \frac{e^{-\beta\varepsilon_u(1)}}{Z_{gk}} \underbrace{\sum_{N_u=0}^{\infty} N_u}_{\text{Mittlg. über Teilchenzahl}} \underbrace{\frac{e^{\beta\mu N_u}}{N_u!}}_{\frac{1}{N_u!}\text{ für Un-unterscheidbarkeit}} \underbrace{\left(\sum_{u(2)=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_u(2)} \sum_{u(3)=1} e^{-\beta\varepsilon_u(3)} \cdots \sum_{u(N_u)=1} e^{-\beta\varepsilon_u(N_u)}\right)}_{\text{Wahrscheinlichkeitsverteilg. f. andere Einteilchenzuständen}}$$

Teilchenindex ist egal

$\varepsilon_u(1) = \varepsilon(1) \equiv \varepsilon$

$$= Z_{gk}^{-1}\, e^{-\beta\varepsilon} \sum_{N_u=\cancel{0}\,1}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N_u}}{(N_u-1)!}\, Z_1^{N_u-1}$$

Summe kann bei 1 begonnen werden

Summe $N_u \to N_u + 1$

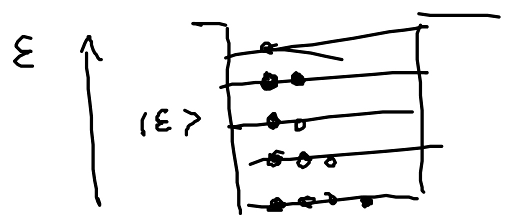
$$= Z_{gk}^{-1}\, e^{-\beta\varepsilon} \underbrace{\sum_{N_u=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu(N_u+1)}}{N_u!}\, Z_1^{N_u}}$$

$$= e^{-\beta\varepsilon} e^{\beta\mu}\, Z_{gk}^{-1} \cdot Z_{gk}$$

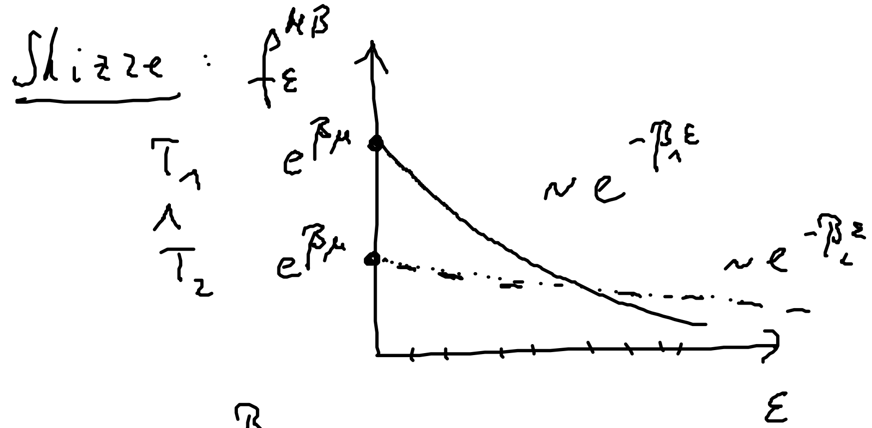
$$\leadsto \boxed{f_\varepsilon^{MB} = e^{-\beta\varepsilon}\, e^{\beta\mu}}$$ Maxwell-Boltzmannverteilung

mittlere Teilchenzahl unter der Bedingung diese bei Energie ε vorzufinden

$\hookrightarrow$ mittlere Teilchenzahl im Einteilchenzustand $|\varepsilon\rangle$:



Skizze ist deshalb richtig wegen $f_\varepsilon^{MB} \ll 1$



- <u>Achtung</u> $e^{\beta\mu}$ ist klein $\ll 1$

  $\mu \to -\infty$ (klassischer Limit)

- da f_ε^{MB} klein: Quanteneffekte spielen keine Rolle

- exponentieller Abfall mit Konstanter $\beta = \frac{1}{kT}$

9.2. Verschiedene Darstellungen der MB-Verteilung

<u>Kastenzustände</u>: $\varepsilon_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$

alternativ: Wellenvektor $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$ mit $k_i = \frac{\pi n_i}{L}$

Impulsvektor $\vec{p} = (p_1, p_2, p_3)$ mit $p_i = \hbar k_i$

Geschwindigkeit $\vec{v} = (v_1, v_2, v_3)$ mit $v_i = \frac{p_i}{m}$

z.B. mittlere Gesamtteilchenzahl

$$\bar{N} = N = \sum_{\{n\}} f^{MB}_{\varepsilon_n} \; --- = \sum_{\{n\}} e^{\beta\mu} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}}$$

Summe über alle Kastenzustände

erste VL, letzte VL $L \to \infty$

$$= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int d^3k \; e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} e^{\beta\mu}$$

$$--- \mathrel{\hat{=}} \text{Wellenzahlverteilung } f_k^{MB} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} e^{\beta\mu}$$

oder bzgl. Impuls: $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

$$\bar{N} = \int d^3p \underbrace{\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} e^{\beta\mu}}_{f_p^{MB} \mathrel{\hat{=}} \text{Impulsverteilung}}$$

oder bzgl. Geschwindigkeit: $\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$

$$\bar{N} = \int d^3v \underbrace{\left(\frac{L}{2\pi\hbar} m\right)^3 e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} e^{\beta\mu}}_{f_v^{MB} \;=\; \text{Geschwindigkeitsverteilung}}$$

9.3. Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

analog zu $\bar{N}$ kann auch and Mittelwerte ausrechnen

$$\langle A \rangle = \int d^3v \, f_v \, A(v) \, \frac{1}{\bar{N}}$$

Mittelwert pro Teilchen $\left(\frac{1}{\bar{N}}\right)$
der Größe A

wenn $A(|\vec{v}|)$ dann Kugelkoordinaten

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\bar{N}} \int_0^\infty dv \, v^2 \, 4\pi \left(\frac{mL}{2\pi\hbar}\right)^3 e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} \underbrace{e^{\beta\mu}}_{} A(|\vec{v}|)$$

über chemisch Zustandsgleichg.:

$$= n_0 \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}$$

mit $\frac{L^3}{\bar{N}} = n_0^{-1}$ folgt

$$= \int dv \, f^{Max}(v) \, A(v)$$

$$f^{Max}(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

mittlere Zahl v. Teilchen mit $|\vec{v}|$ bezogen auf Kugelkoordinaten ($\sim v^2$)

Bemerkungen:

a) f^{Max} kann zur Berechnung von Mittelwerten

herangezogen werden $\langle A \rangle$

b) Beispiel $\langle v \rangle = \int_0^\infty dv\, f^{Max}(v)\, v$

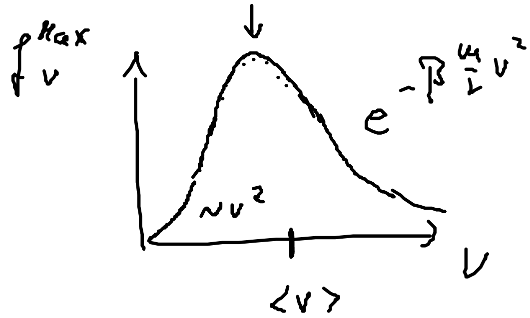
$$= 4\pi \int_0^\infty dv\, v^3 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\beta\frac{mv^2}{2}} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} \sim \sqrt{T}$$

mittlere Geschwindigkeit $\sim \sqrt{T}$

$20°$, $kT = \frac{1}{40}\, eV$

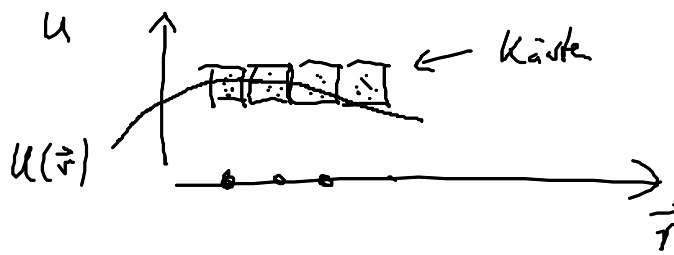
O_2 Masse: einige $100\ \frac{m}{s}$ f. $\langle v \rangle$

c/ Skizze : $v_{max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$



9.4 Externe Potentiale

betrachte schwach veränderliches Potential



$\beta = \beta(\vec{r})$, $\mu = \mu(\vec{r})$

$U(\vec{r})$ ist in jedem Kasten f. ideales Gas in der Zustandsgleichung gelte konstant

Ensemble ist Funktion von $\vec{r}$.

$$\underset{\uparrow}{H(\vec{r})} = \underbrace{\sum_i \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \text{Kontaktpotential} \right)}_{\text{alle Teilchen am Ort } \vec{r}} + \underbrace{\sum_i U(\vec{r}_i)}_{\text{auf jedes Teilchen wirkt Potential } U}$$

an jedem Platz $\vec{r}$

$$\approx \sum_i U(\vec{r}) = N(\vec{r})\, U(\vec{r})$$

wie wirkt Potential auf Zustandssumme?

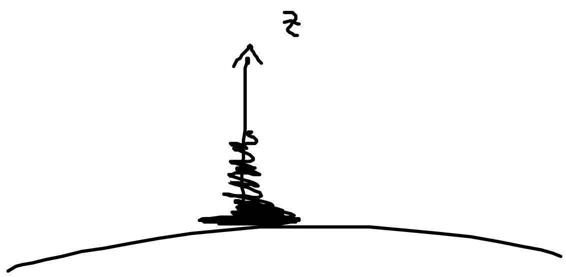
$$Z_{gk}(\vec{r}) = \sum_{k, N_k} e^{-\beta\left(\varepsilon_k - \mu(\vec{r}) N_k(\vec{r}) + \underbrace{U(\vec{r}) N_k(\vec{r})}_{\text{Zusatzterm}}\right)}$$

$$= \sum_{k, N_k} e^{-\beta\left(\varepsilon_k - \left[\underbrace{\mu(\vec{r}) - U(\vec{r})}\right] N_k(\vec{r})\right)}$$

in allen Formeln muß nur $\mu \to \mu - U$ gesetzt werden.

Beispiel barometrische Höhenformel

$$U(\vec{r}) = m g z \qquad \text{Gravitationspotential}$$



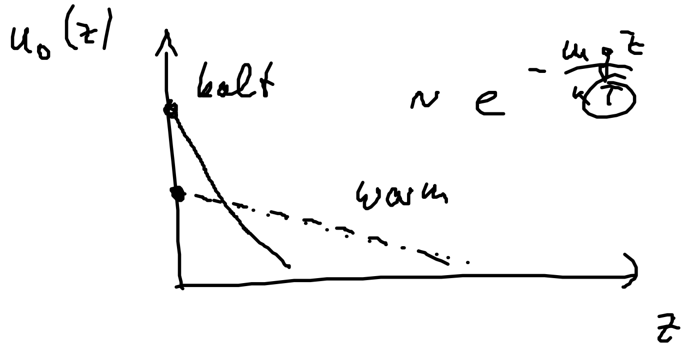
ohne Potential lautet chem. Zustandsgleichung:

$$\underline{\underline{n_0}} = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_{th}^3}$$

mit Potential lautet chem. Zustandsgl.:

$$n_0(z) = \frac{e^{\beta(\mu - U)}}{\lambda_{th}^3} = \underline{\underline{n_0}}\, e^{-\frac{mgz}{kT}} \qquad (\text{siehe Bild})$$

barometrische Höhenformel mit $\underline{n_0} = n_0(z=0)$



9.5. Virialsatz u. mittlere Energie pro Teilchen

<u>Motivation</u>: ideales Gas: $\bar{E} = \frac{3}{2} \bar{N} kT$

legt nahe: Energie pro Teilchenfreiheitsgrad ist $\frac{1}{2} kT$

(3 Freiheitsgrade bei idealem Gas: p_x, p_y, p_z in H)

Gleichverteilungssatz f. klassische Systeme:

Jede skalare Variable (Lage o. Impulsvariable)
die quadratisch in die klassische Hamiltonfunktion eingeht
liefert einen Beitrag $\frac{kT}{2}$ zu mittleren Gesamtenergie $\bar{E}$.

<u>Beispiel 1</u>: ideales Gas $H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}^{\,2}(i)}{2m}$

3 Impulskoordinaten p_x^2, p_y^2, p_z^2 f. N Teilchen

$$\rightarrow \bar{E} = \frac{1}{2} kT \cdot \underbrace{\text{Zahl Freiheitsgrade}}_{3 \cdot N} = \frac{3}{2} NkT$$

Beispiel 2: N Oszillatoren $H(\vec{p}_i, \vec{r}_i)$

6 Freiheitsgrade (3 f. $\vec{p}$, 3 f. $\vec{r}$)

$$E = \frac{1}{2} kT \cdot 6 \cdot N = 3NkT$$

Beweisskizze

a) mittl. Energie pro Teilchen

$$\frac{\langle E \rangle_{klass}}{\langle N \rangle} = \frac{\sum_n \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n} \cancel{e^{\beta\mu}}}{\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} \cancel{e^{\beta\mu}}} = \frac{-\partial_\beta \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}}$$

quadratische Freiheitsgrade bedeutet Oszillator

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$= \frac{-\partial_\beta \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n}} = \frac{-\partial_\beta \left(\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right)}{\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}}$$ geometrische Reihe

$$= \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \xrightarrow[\substack{T\to\infty \\ \beta \to 0}]{\text{klassisch}} \frac{\hbar\omega}{1 + \beta\hbar\omega - 1} = \beta^{-1} = kT$$

mittl. Energie d. klass. Oszillators ist durch kT gegeben, beinhaltet potentielle und kinetische Energie.

Aufteilung zwischen beiden? siehe 6.

6/ Quantenmechanischer Virialsatz:

kinetische Energie ist darstellbar durch:

$$2 E_{kin} = \langle n | x \partial_x V(x) | n \rangle$$

1 dimensionale Koordinate x, Bewegung d. Teilchens in V(x).

mit $V(x) = V_0 x^2$ wähle quadratisch

$$\downarrow \quad 2 E_{kin} = \langle n | 2 V(x) | n \rangle = 2 E_{pot}$$

$$E_{kin} = E_{pot}$$ im Mittel f. harmonischen Oszillator

diese Formel übertragen wir auf Quantenstatistik

$$\langle E_{pot} \rangle = \frac{1}{Z_{gk}} \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \langle n | V(x) | n \rangle$$

analog f. $\langle E_{kin} \rangle$

$$\Longrightarrow E_{kin} = \frac{1}{2} kT, \quad E_{pot} = \frac{1}{2} kT$$

f. jeden Oszillatorfreiheitsgrad.