

# 9. Verteilungen in klassischen Gasen

Klein Dichte, hohe Temperatur (klassische Grenzfall)

## 9.1. Maxwell-Boltzmann Verteilung

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

$$p_n = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(\epsilon_n - \mu N_n)} \quad \begin{array}{l} N_n: \text{Teilchenzahl in } |n\rangle \\ \epsilon_n: \text{Energie von } |n\rangle \end{array}$$

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

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

noch allgemeiner: gilt aber klassisch:

kein Symmetrisierung aber unterscheidbare Teilchen

Ziel: mittlere Teilchenzahl in einem Einzelteilchenzustand

$\epsilon_i$    $f_{\epsilon_i}$  mittlere Teilchenzahl in diesem Zustand

dazu: Mittelwert d. Teilzahl auf  $\rho_i$  nehmen  
 um Energie  $\epsilon_i$  festzulegen

$$f_{\epsilon} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z_{gk}} \sum_{N_i=0}^{\infty} N_i \frac{e^{\beta \mu N_i}}{N_i!} \left( \sum_{n(1)=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i(1)} \cdot \sum_{n(2)=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i(2)} \dots \sum_{n(N_i)=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i(N_i)} \right)$$

Mittl. über Teilzahl
 $\frac{1}{N_i!}$  für un-  
unterschiedl.

Teilchenindex ist egal

$$\epsilon_{n_i}(1) = \epsilon(1) = \epsilon$$

Wahrscheinlichkeitsverf. f. andere

Teilchen

$$= Z_{gk}^{-1} e^{-\beta \epsilon} \sum_{N_i=1}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N_i}}{(N_i-1)!} Z_1^{N_i-1}$$

Summe kann bis 1 begonnen werden

Summe  $N_i \rightarrow N_i + 1$

$$= Z_{gk}^{-1} e^{-\beta \epsilon} \sum_{N_i=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu (N_i+1)}}{N_i!} Z_1^{N_i}$$

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

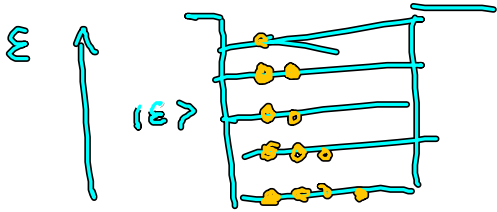
$$f_{\epsilon}^{MB} = e^{-\beta \epsilon} e^{\beta \mu}$$

Maxwell-Boltzmannverteilung

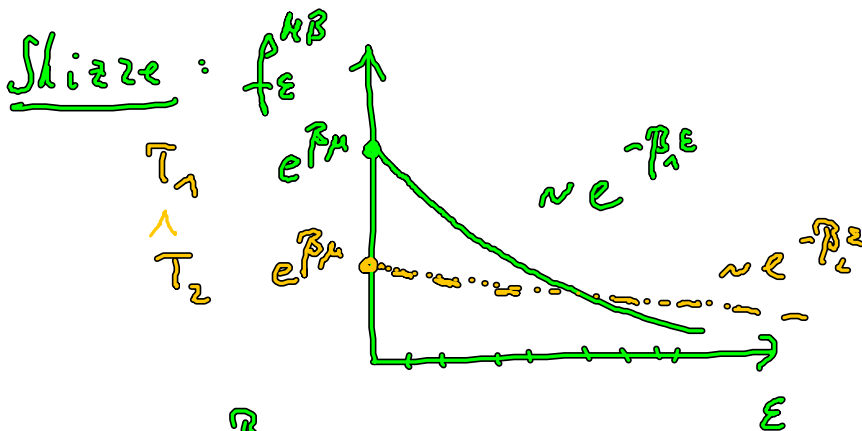
Mittler Teilchenzahl unter der Bedingung diese

bei Energie  $\epsilon$  vorzufinden

4 mittlerer Teilchenzahl im  $\epsilon$ -Bildzustand ( $\epsilon$ ):



Skizze ist direkt für  $f_{\epsilon}^{MB} \ll 1$



- Achtung  $e^{-\beta \mu}$  ist klein  $\ll 1$   
 $\mu \rightarrow -\infty$  (klassische Limit)
- da  $f_{\epsilon}^{MB} \ll 1$  : Quanteneffekte spielen keine Rolle
- exponentiell Abfall und Konstante  $\beta = \frac{1}{kT}$

## 9.2. Verschiedene Darstellungen der MB-Verteilung

Klassisch:  $\epsilon_h = \frac{f^2 \bar{v}^2}{2mL^3} (4x^2 + 4y^2 + 4z^2)$

alternativ: Wellenvektor  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  mit  $k_i = \frac{2\pi u_i}{L}$   
 Impulsvektor  $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$  mit  $p_i = \hbar k_i$   
 Geschwindigkeit  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$  mit  $v_i = \frac{p_i}{m}$

z.B. mit Hilfe Fermi-Kugelzahl

$$\bar{N} = N = \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^{MB} = \sum_{\vec{k}} e^{\beta \mu} e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}$$

$\left\{ \vec{k} \right\}$   $\left\{ \mu \right\}$   
 $\nearrow$   $\leftarrow$   
 Summe über alle Zustände

erst VL,  
 dann VL  
 $L \rightarrow \infty$

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

...  $\hat{=}$  Wellenzustandsverteilung  $f_{\vec{k}}^{MB} = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} e^{\beta \mu}$

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

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

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

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

$f_v^{MB} = \text{Geschwindigkeitsverteilung}$

### 9.3. Maxwell sch. Geschwindigkeitsverteilung

ausg. zu  $\bar{N}$  kann auch auf Mittelwert ausrechnen

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

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

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

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

über die Maxwell-Gleichung:

$$\text{mit } \frac{L^3}{\bar{N}} = n_0^{-1} \text{ folgt} \quad = n_0 \cdot \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m k T} \right)^{3/2}$$

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

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

Max well sehr ferdmündig  $kT$  Verteilung

mit Teil v. Teil  $mv^2$  bezog auf Kugelkoordinat ( $\sim v^2$ )

Beweis:

a)  $f^{\text{Max}}$  kann zu Bereich von Mittelwert

herangezogen werden  $\langle A \rangle$

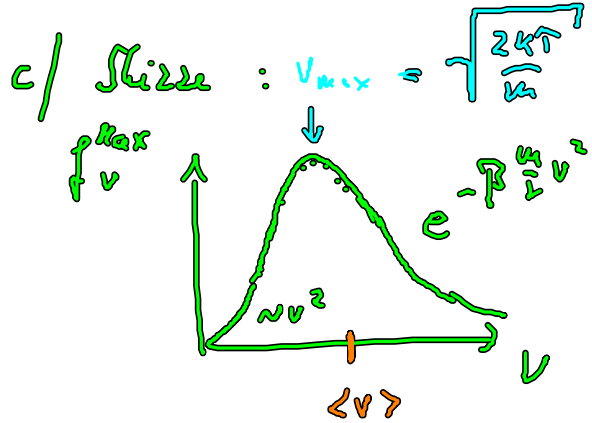
b) Beispiel  $\langle v \rangle = \int_0^{\infty} dv f^{\text{Max}}(v) v$

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

mit Geschwindigkeit  $\sim \sqrt{T}$

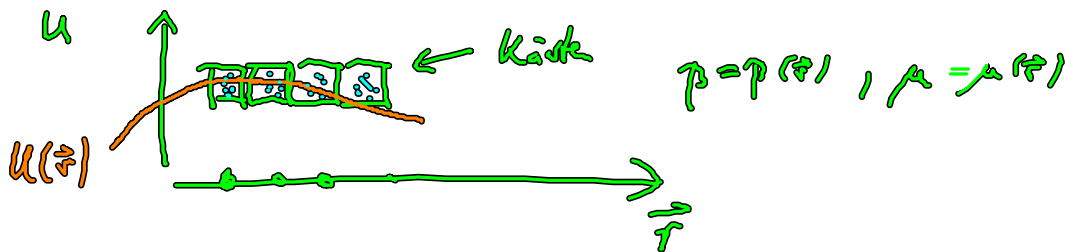
$$20^\circ, \quad kT = \frac{1}{40} \text{ eV}$$

$$O_2 \text{ Masse: } \approx 100 \frac{u}{5} \quad f. \langle v \rangle$$



## 9.4 Externes Potential

betrachte schwach veränderlich Potential



$U(\vec{r})$  ist in jeder Kiste f. icht fest in der Zuhilfenahme geht konstant

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

$$\begin{aligned}
 H(\vec{r}) &= \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} + \text{Kontinuität} \right) + \sum_i U(\vec{r}_i) \\
 \uparrow & \qquad \qquad \qquad \underbrace{\hspace{10em}} \\
 \text{an jedem Plz } \vec{r} & \qquad \text{als Teilchen an Ort } \vec{r} \qquad \qquad \qquad \underbrace{\hspace{10em}} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{an jedem Teilchen} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{ist Potential } U \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \underbrace{\hspace{10em}} \\
 & \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \approx \sum_i U(\vec{r}_i) = N(\vec{r}) U(\vec{r})
 \end{aligned}$$

Wie sieht Pot. teil of Zustandssumme?

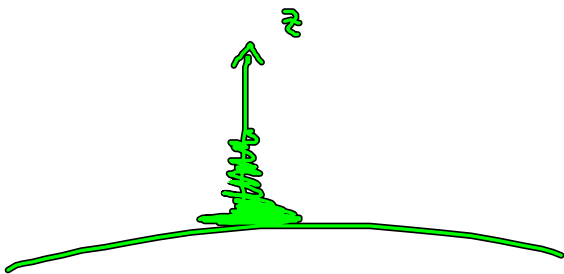
$$Z_{gk}(\bar{r}) = \sum_{\epsilon, N_k} e^{-\beta(\epsilon_k - \mu(\bar{r}) N_k(\bar{r}) + \underbrace{U(\bar{r}) N_k(\bar{r})}_{\text{Zustats}})}$$

$$= \sum_{\epsilon, N_k} e^{-\beta(\epsilon_k - [\mu(\bar{r}) - U(\bar{r})] N_k(\bar{r}))}$$

in all Formel  $\mu$   $\rightarrow$   $\mu - U$  geht über.

### Beispiel barometrisch Höheformel

$$U(\bar{r}) = m g z \quad \text{fraktionales pot. teil}$$



ohne Pot. teil lautet chem. Zustandsgl:

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

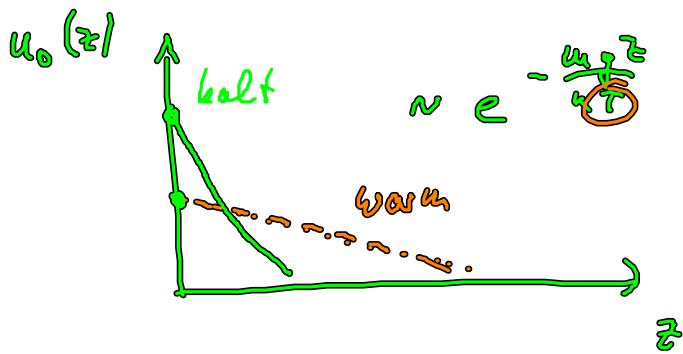
mit Pot. teil lautet chem. Zustandsgl:

$$\underline{n_0(z)} = \frac{e^{\beta(\mu - U)}}{\lambda_{th}^3} = \underline{n_0} e^{-\frac{m g z}{k T}}$$

(siehe Bild)



barometrische Höhenformel mit  $u_0 = u_0(z=0)$



## 9.5. Virialsatz u. mittl. Energie pro Teilchen

Motivation: ideal gas:  $E = \frac{3}{2} N k T$

leichter: Energie pro Freiheitsgrad ist  $\frac{1}{2} k T$

(3 Freiheitsgrade bei ideal gas:  $p_x, p_y, p_z$  in  $\mathbb{R}^3$ )

Gleichverteilungssatz f. klassisches System:

Jede skalare Variable (Lage o. Impulsvariable)

die quadratisch in die klassische Hamiltonfunktion eingeht

liefert ein Betr.  $\frac{kT}{2}$  zu mittl. Gesamtenergie  $E$ .

Beispiel 1: ideal gas  $H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}^2(i)}{2m}$

3 Impuls koord.  $p_x^2, p_y^2, p_z^2$  f.  $N$  Teilch.

$$\rightarrow E = \frac{1}{2} k T \cdot \underbrace{3 \cdot N}_{\text{Zahl Freiheitsgrade}} = \frac{3}{2} N k T$$

$3 \cdot N$

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

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

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

### Beweis skizze

a) mittl.  $\bar{E}$  pro Teilchen

$$\frac{\langle E \rangle_{\text{klass.}}}{\langle N \rangle} = \frac{\sum_n \epsilon_n e^{-\beta \epsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta \epsilon_n}} = \frac{-\partial_p \sum_n e^{-\beta \epsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta \epsilon_n}}$$

quadratisch e. Freiheitsgrade bedingt Oszillatoren

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

$$= \frac{-\partial_p \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)}} = \frac{-\partial_p \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right)}{1} \quad \begin{array}{l} \text{geometrische} \\ \text{Reihe} \end{array}$$

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

mittl.  $\bar{E}$  pro d. klass. Oszillatoren ist durch  $kT$  gegeben,

beinhaltet potentiell und kinetisch Energie.

Aufteilg zueinander beide? siehe b.

b) Quantenmechanisch Virial Satz:

kinetisch Energie ist darstellbar durch:

$$2\bar{E}_{kin} = \langle \psi | x \partial_x V(x) | \psi \rangle$$

1dimensional Koordinate  $x$ , Betrag d. Teilchen in  $V(x)$ .

und  $V(x) = k_0 x^2$  wählen quadratisch

$$\downarrow 2\bar{E}_{kin} = \langle \psi | 2V(x) | \psi \rangle = 2\bar{E}_{pot}$$

$\bar{E}_{kin} = \bar{E}_{pot}$  im Mittel f. harmonische Oszillatoren

diese Formel überträgt sich auf Anharmonizität

$$\langle \bar{E}_{pot} \rangle = \frac{1}{Z_{gr}} \sum_k e^{-\beta(E_k - \mu N_k)} \langle \psi | V(x) | \psi \rangle$$

auf f.  $\langle \bar{E}_{kin} \rangle$

$$\Rightarrow \bar{E}_{kin} = \frac{1}{2} kT, \quad \bar{E}_{pot} = \frac{1}{2} kT$$

f. je line Oszillat freib grad.