
Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut
Bayerische Akademie der Wissenschaften
und
Lehrstuhl für Technische Physik (E23)
Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8
D-85748 Garching
Rudolf.Gross@wmi.badw.de

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	xiii
I Physik der Atome und Moleküle	1
1 Einführung in die Quantenphysik	3
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes	4
1.1.2 Dualismus der Materie	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen	10
1.2.1 Wellenpakete	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation	13
1.2.3 Messprozess und Observable	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen	22
1.3.2 Operatoren	29
1.3.3 Erwartungswerte	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen	34
1.3.5 Zulässige Operatoren	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation	38
1.3.8 Anwendungen	40
1.4 Ununterscheidbarkeit	41
1.5 Fermionen und Bosonen	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik	52
2	Aufbau der Atome	57
2.1	Historisches	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen	63
2.3.1	Größe von Atomen	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse	65
2.4	Die Struktur von Atomen	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten	71
3	Das Einelektronenatom	81
3.1	Experimentelle Grundlagen	82
3.1.1	Spektralanalyse	82
3.1.2	Anregung von Atomen	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit	98
3.3.4	Der Drehimpuls	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit	113
3.3.6	Quantenzahlen	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten	122
3.4	Der Elektronenspin	125
3.4.1	Experimentelle Fakten	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins	127

4	Das Wasserstoffatom	135
4.1	Experimentelle Befunde	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom	145
4.4	Die Lamb-Shift	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt	172
4.8	Der Stark-Effekt	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms	176
4.10	Vertiefungsthemen	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip	180
5	Wasserstoffähnliche Systeme	185
5.1	He^+ , Li^{++} und Be^{+++}	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope	187
5.3	Rydbergatome	188
5.4	Exotische Atome	191
5.4.1	Myonische Atome	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff	193
5.4.3	Positronium	194
5.5	Quarkonium	196
5.6	Exzitonen	196

6	Übergänge zwischen Energieniveaus	199
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung	211
6.3.3	Stoßverbreiterung	213
6.4	Übergangsmatrixelemente	217
6.4.1	Parität	219
6.4.2	Auswahlregeln	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen	234
7	Mehrelektronenatome	237
7.1	Das Heliumatom	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls	252
7.3.1	Die L-S - oder Russel-Saunders-Kopplung	252
7.3.2	Die j-j -Kopplung	253
7.3.3	Termschema bei L-S-Kopplung	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundzsche Regeln	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms	273
7.7.2	Alkalimetalle	275
7.7.3	Erdalkalimetalle	278
8	Angeregte Atomzustände	281
8.1	Einfachanregungen	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation	286
8.2.2	Innerschalenanregungen	287
8.3	Röntgenstrahlung	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung	308
9	Moleküle	313
9.1	Das Einelektronen-Molekül — H_2^+ -Molekülion	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — H_2 -Molekül	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen	332
9.2.4	Die Molekülbindung	334
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle	336
9.4	Die Kernbewegung	340
9.4.1	Der starre Rotator	340
9.4.2	Molekülschwingungen	343
II	Wärme-statistik	349
10	Grundlagen der Wärmelehre	351
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht	352
10.1.1	Systeme	352
10.1.2	Phasen	352
10.1.3	Gleichgewicht	353
10.2	Zustandsgrößen	355
10.2.1	Definitionen	355
10.2.2	Die Temperatur	357
10.2.3	Der Druck	357
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl	358
10.2.5	Die Entropie	359
10.3	Die thermodynamischen Potenziale	360
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie	360
10.3.2	Innere Energie als Potenzial	360
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial	361
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial	361
10.3.5	Die Enthalpie	362
10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial	363
10.3.7	Die Maxwell-Relationen	364
10.3.8	Thermodynamische Stabilität	365
10.4	Die kinetische Gastheorie	367
10.4.1	Druck und Temperatur	367
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung	368
10.4.3	Freiheitsgrade	369
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz	370

10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze	371
10.5.1	Energieformen	371
10.5.2	Energieumwandlung	373
10.5.3	Die Wärmekapazität	374
10.5.4	Zustandsänderungen	375
11	Statistische Beschreibung	377
11.1	Grundbegriffe der Statistik	379
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten	379
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung	380
11.2	Phasenraum und Verteilungen	382
11.2.1	Mikro- und Makrozustände	382
11.2.2	Der Phasenraum	382
11.2.3	Verteilungen	383
11.3	Das Spin-1/2 System	386
11.3.1	Die Magnetisierung	387
11.3.2	Entartung der Zustände	388
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung	390
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N	392
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems	393
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik	394
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel	396
11.5	Systeme in thermischem Kontakt	399
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial	406
11.6.1	Entropie	406
11.6.2	Statistische Definition der Temperatur	408
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potenzials	408
11.6.4	Der 3. Hauptsatz	409
11.6.5	Der 2. Hauptsatz	409
11.6.6	Wärmefluss	410
11.6.7	Teilchenfluss	411
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen	412
11.7	Der Zeitpfeil	415
11.8	Magnetische Kühlung	416

12 Verteilungsfunktionen	423
12.1 Repräsentative Ensemble	424
12.1.1 Abgeschlossenes System	424
12.1.2 System in Kontakt mit einem Wärmereservoir	424
12.1.3 System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir	425
12.2 Gibbs- und Boltzmann-Faktoren	426
12.2.1 Der Gibbs-Faktor	428
12.2.2 Der Boltzmann-Faktor	428
12.3 Zustandssummen und Mittelwerte	431
12.3.1 Große Zustandssumme	431
12.3.2 Mittelwerte	431
12.3.3 Zustandssumme	433
12.3.4 Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften	436
12.4 Anwendungen der Verteilungsfunktionen	438
12.4.1 Das ideale einatomige Gas	438
12.4.2 Gültigkeit der klassischen Näherung	441
12.4.3 Der Gleichverteilungssatz	442
12.5 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	446
12.5.1 Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages	448
12.5.2 Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente	451
12.5.3 Die barometrische Höhenformel	453
12.5.4 Thermalisierung	454
13 Quantenstatistik	461
13.1 Identische Teilchen	462
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik	462
13.1.2 Quantenmechanischer Fall	462
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen	465
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung	465
13.2.2 Photonen-Statistik	468
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik	469
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik	472
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall	473
13.3 Die Zustandsdichte	477

13.3.1	Das freie Elektronengas	480
13.3.2	Das Photonengas	484
13.4	Vertiefungsthema:	
	Die Bose-Einstein Kondensation	487
13.4.1	Historische Entwicklung	487
13.4.2	Temperatur der Bose-Einstein Kondensation	488
13.4.3	Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats	494
13.4.4	Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation	498
13.4.5	Atomlaser und Kohärenz	500
III	Anhang	505
A	Rutherfordsche Streuformel	507
B	Krummlinige Koordinaten	512
C	\hat{L}_i, \hat{L}^2 in Kugelkoordinaten	518
D	Vertauschungsrelationen \hat{L}_i, \hat{L}^2	520
E	Heliumatom	522
F	Literatur	525
G	SI-Einheiten	527
G.1	Geschichte des SI Systems	527
G.2	Die SI Basiseinheiten	529
G.3	Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten	530
G.4	Vorsätze	532
G.5	Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren	533
H	Physikalische Konstanten	537

Kapitel 12

Verteilungsfunktionen

Wir haben in Kapitel 11 Verteilungen und ihre Wahrscheinlichkeiten bzw. Entartungen diskutiert. Für das Spin-1/2-System mit N Spins war z.B. eine Verteilung oder Klasse durch einen bestimmten Spin-Überschuss m charakterisiert und die Entartung war durch $g(N, m)$ gegeben. Für viele physikalische Systeme ist es aber meistens nicht so einfach, die verschiedenen Verteilungen bzw. ihre Wahrscheinlichkeiten selbst bei festem Makrozustand anzugeben. Dazu müssten wir die Teilchendichte im Phasenraum für alle Zeiten kennen, was in der Regel nicht möglich ist. Bei der Lösung des Problems helfen uns zwei von **Ludwig Boltzmann** aufgestellte generelle Aussagen weiter, die wir in diesem Kapitel diskutieren wollen. Sie führen uns zu den so genannten Gibbs- und Boltzmann-Faktoren bzw. zu den makrokanonischen (Gibbs-) und kanonischen (Boltzmann-) Verteilungsfunktionen.

Mit der Ableitung der Verteilungsfunktionen werden wir uns ein äußerst wichtiges Hilfsmittel erwerben, mit dem wir die makroskopischen Eigenschaften eines Gleichgewichtssystems aus der Kenntnis seiner mikroskopischen Bestandteile berechnen können. Wir werden einige Beispiele für die Anwendung der Verteilungsfunktionen vorstellen. Insbesondere werden wir mit der kanonischen Verteilungsfunktion die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen eines idealen Gases ableiten.

12.1 Repräsentative Ensemble

Wir haben in Abschnitt 11.4 bereits diskutiert, dass es für Systeme im Gleichgewicht möglich ist, eine Zeitmittelung durch eine Ensemblemittelung zu ersetzen. Wollen wir ein System statistisch beschreiben, so besitzen wir üblicherweise immer einige Information über die zu betrachtende physikalische Situation. Wir können dann ein repräsentatives statistisches Ensemble so konstruieren, dass alle Systeme des Ensembles die Bedingungen erfüllen, die den Informationen zum ursprünglichen System entsprechen. Da es eine Menge verschiedener physikalischer Situationen gibt, müssen wir natürlich auch eine große Anzahl repräsentativer Ensemble betrachten. Wir werden im Folgenden aber nur die wichtigsten Fälle herausgreifen.

12.1.1 Abgeschlossenes System

Ein abgeschlossenes System ist von grundlegender Bedeutung. Betrachten wir nämlich ein System A , das mit einem System B in Kontakt steht und deshalb nicht abgeschlossen ist, so können wir aber dennoch das Gesamtsystem $A+B$ wiederum als abgeschlossen betrachten. Das heißt, der Fall der Wechselwirkung des Systems A mit dem System B lässt sich auf die Betrachtung eines abgeschlossenen Systems $A+B$ zurückführen.

Wir nehmen an, dass ein abgeschlossenes System aus N Teilchen besteht, die sich in einem Volumen V befinden. Die konstante Energie des Systems liege in dem Intervall $[\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon]$. Das grundlegende Postulat fordert nun, dass im Gleichgewicht alle zugänglichen Systeme des Systems mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen. Wird die Energie im Zustand k mit ε_k bezeichnet, so ist die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand k vorzufinden, gegeben durch

$$p(\varepsilon_k) = \begin{cases} C & \text{wenn } \varepsilon < \varepsilon_k < \varepsilon + \delta\varepsilon \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (12.1.1)$$

Dabei ist C eine Konstante, die aus der Normierungsbedingung

$$\sum_k p(\varepsilon_k) = 1$$

bestimmt werden kann, wobei k alle Zustände im Energieintervall $[\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon]$ durchläuft.

Wir machen nun folgende Definition:

Ein Ensemble, das ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht repräsentiert und somit entsprechend (12.1.1) über die Systemzustände verteilt ist, bezeichnen wir als mikrokanonisches Ensemble.

12.1.2 System in Kontakt mit einem Wärmereservoir

Wir betrachten jetzt ein kleines System A , das mit einem Wärmereservoir $B \gg A$ in thermischer Wechselwirkung steht.¹ Wir müssen dann wieder die Frage beantworten, mit welcher Wahrscheinlichkeit $p(\varepsilon_k)$

¹Ein Beispiel dafür wäre z.B. eine Flasche Wein, die wir zum Kühlen in einen See eintauchen. Das System kann aber auch ein einzelnes Atom sein, das mit einem Festkörper als Wärmereservoir in Kontakt steht.

sich das System A in irgendeinem Mikrozustand k mit der Energie ε_k befindet. Diese Frage werden wir im Detail in Abschnitt 12.2 beantworten. Wir werden dort zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand k mit ε_k anzutreffen, durch

$$p(\varepsilon_k) = \frac{e^{-\varepsilon_k/\tau}}{\sum_N \sum_k e^{-\varepsilon_k/\tau}} \quad (12.1.2)$$

gegeben ist. Das heißt, die Wahrscheinlichkeit, das System in höheren Energien vorzufinden, nimmt außerordentlich schnell ab.

Entsprechend zum abgeschlossenen System machen wir folgende Definition:

Ein Ensemble aus Systemen im Gleichgewicht, die alle mit einem Wärmebad der Temperatur τ in Kontakt stehen und somit entsprechend (12.1.2) über die Systemzustände verteilt sind, bezeichnen wir als kanonisches Ensemble und die dazugehörige Verteilungsfunktion als kanonische Verteilung.

12.1.3 System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir

Wir betrachten jetzt ein kleines System A , das mit einem Reservoir $B \gg A$ in thermischem und diffusivem Kontakt steht.² Wir werden in Abschnitt 12.2 zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand k mit ε_k anzutreffen, durch

$$p(\varepsilon_k) = \frac{e^{-(\varepsilon_k - N\mu)/\tau}}{\sum_k e^{-(\varepsilon_k - N\mu)/\tau}} \quad (12.1.3)$$

gegeben ist, wobei μ das chemische Potenzial und N die Teilchenzahl des Systems ist.

Wir machen folgende Definition:

Ein Ensemble aus Systemen im Gleichgewicht, die alle mit einem Reservoir in thermischem und diffusivem Kontakt stehen und somit entsprechend (12.1.3) über die Systemzustände verteilt sind, bezeichnen wir als großkanonisches Ensemble und die dazugehörige Verteilungsfunktion als großkanonische Verteilung.

²Im Hinblick auf das oben erwähnte Beispiel der Flasche Wein in einem See würde der thermische und diffusive Kontakt bedeuten, dass nicht nur Energie ausgetauscht werden könnte (Kühlung), sondern durch den jetzt möglichen Teilchenaustausch auch eine Verdünnung des Weins eintreten würde.

12.2 Gibbs- und Boltzmann-Faktoren

Wir wollen nun die Überlegungen aus dem vorangegangenen Abschnitt vertiefen. Hierzu betrachten wir ein sehr großes Gesamtsystem mit konstanter innerer Energie U_0 und konstanter Teilchenzahl N_0 . Wir stellen uns vor, dass dieses System aus zwei Teilen besteht und zwar aus einem im Folgenden *System* genannten Teil und einem sehr viel größeren *Reservoir*. Das System und das Reservoir sollen in thermischem und diffusivem Kontakt stehen. Besitzt das System N Teilchen, so hat das Reservoir $N_0 - N$ Teilchen. Ist ε die innere Energie des Systems, so ist $U_0 - \varepsilon$ die Energie des Reservoirs.

Wir wollen nun die statistischen Eigenschaften des Systems ermitteln. Dazu müssen wir uns die Frage stellen, wie groß bei zu einem bestimmten Beobachtungszeitpunkt die Wahrscheinlichkeit dafür ist, das System in einem Zustand k mit Teilchenzahl N_k und Energie ε_k anzutreffen. Diese Wahrscheinlichkeit $p(N_k, \varepsilon_k)$ ist proportional zur Zahl möglicher Zustände des Reservoirs. Wenn wir nämlich den Zustand des Systems festlegen, so ist die Zahl der möglichen Zustände des ganzen Komplexes System plus Reservoir genau die Zahl der möglichen Zustände des Reservoirs. Das heißt, es gilt

$$g(\text{System} + \text{Reservoir}) = g(\text{Reservoir}) . \quad (12.2.1)$$

Die Zustände des Reservoirs haben hierbei $N_0 - N_k$ Teilchen und die Gesamtenergie $U_0 - \varepsilon_k$.

Die Wahrscheinlichkeit $p(N_k, \varepsilon_k)$ ist also proportional zur Zahl der möglichen Zustände des Reservoirs, d.h

$$\begin{aligned} p(N_k, \varepsilon_k) &\propto g(N_0 - N_k, U_0 - \varepsilon_k) \\ \text{oder} \quad p(N_k, \varepsilon_k) &= C g(N_0 - N_k, U_0 - \varepsilon_k) . \end{aligned} \quad (12.2.2)$$

Hierbei ist C ein von k unabhängiger Proportionalitätsfaktor, der aus der Normierungsbedingung $\sum_k p_k = 1$ folgt.

Die Beziehung (12.2.2) zeigt, dass $g(\text{Reservoir}) = g(N_0 - N_k, U_0 - \varepsilon_k)$ von der Teilchenzahl und der Energie des Reservoirs abhängt. Das bedeutet, dass bei der Diskussion des Systems offensichtlich der Zustand des Reservoirs entscheidend ist. Wir werden aber sehen, dass nur die Temperatur und das chemische Potenzial des Reservoirs entscheidend sind.

In Gleichung (12.2.2) haben wir die Proportionalitätskonstante nicht angegeben. Wir betrachten deshalb nur Verhältnisse von Wahrscheinlichkeiten für zwei Zustände 1 und 2 des Systems (siehe hierzu Abb. 12.1):

$$\frac{p(N_1, \varepsilon_1)}{p(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{g(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}{g(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)} . \quad (12.2.3)$$

Die Entartungen g sind sehr große Zahlen, weshalb wir $\ln g = \sigma$ verwenden wollen. Es gilt dann

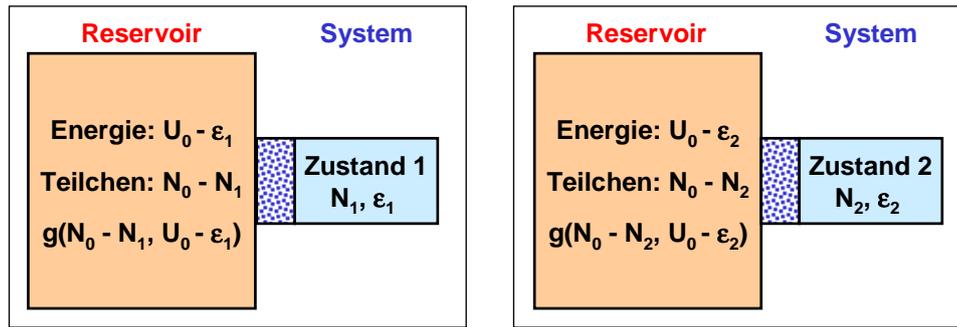


Abbildung 12.1: Das Reservoir steht mit dem System in thermischem und diffusivem Kontakt. Legt man den Zustand des Systems fest, so ist die Gesamtzahl der Zustände des Komplexes "System + Reservoir" durch die Zahl der möglichen Zustände des Reservoirs gegeben.

$$g(N_0, U_0) = e^{\sigma(N_0, U_0)}, \quad (12.2.4)$$

womit wir

$$\begin{aligned} \frac{p(N_1, \varepsilon_1)}{p(N_2, \varepsilon_2)} &= \frac{e^{\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}}{e^{\sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)}} \\ &= e^{\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)} \\ &= e^{\Delta\sigma} \end{aligned} \quad (12.2.5)$$

erhalten. Hierbei ist $\Delta\sigma$ die Entropiedifferenz

$$\Delta\sigma = \sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2). \quad (12.2.6)$$

Ein wesentliche Annahme, die wir gemacht haben, war, dass das System wesentlich kleiner als das Reservoir sein soll, d.h. $\varepsilon_i \ll U_0$ und $N_i \ll N_0$. Wir können deshalb $\Delta\sigma$ als ersten Term einer Potenzreihenentwicklung der Entropie angeben. Es gilt

$$\sigma(N_0 - N, U_0 - \varepsilon) = \sigma(N_0, U_0) - N \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} - \varepsilon \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0} + \dots, \quad (12.2.7)$$

womit wir für $\Delta\sigma$ bis zur ersten Ordnung in $N_1 - N_2$ und $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$

$$\Delta\sigma = -(N_1 - N_2) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0}, \quad (12.2.8)$$

erhalten.

Wir benutzen nun die Definitionen für die Temperatur τ und das chemische Potenzial μ

$$\frac{1}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N \quad - \frac{\mu}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_U, \quad (12.2.9)$$

um die Entropiedifferenz als

$$\Delta \sigma = \frac{(N_1 - N_2) \mu}{\tau} - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\tau} \quad (12.2.10)$$

zu schreiben. Wir weisen darauf hin, dass sich $\Delta \sigma$ auf das Reservoir, N_1, N_2, ε_1 und ε_2 jedoch auf das System beziehen. Das heißt, für die Entropiedifferenz sind nur das chemische Potenzial und die Temperatur des Reservoirs entscheidend.

12.2.1 Der Gibbs-Faktor

Mit unseren obigen Überlegungen erhalten wir ein für die Anwendung sehr wichtiges Ergebnis der statistischen Mechanik. Durch Kombination von (12.2.5) und (12.2.10) erhalten wir:

$$\frac{p(N_1, \varepsilon_1)}{p(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{e^{-(\varepsilon_1 - N_1 \mu)/\tau}}{e^{-(\varepsilon_2 - N_2 \mu)/\tau}} \quad (12.2.11)$$

Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten ist das Verhältnis zweier Exponentialfaktoren der Form

$$e^{-(\varepsilon - N\mu)/\tau} \quad \textbf{Gibbs-Faktor.}$$

Einen Term dieser Form bezeichnen wir als *Gibbs-Faktor*.³ Der Gibbs-Faktor ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass sich das System in einem Zustand k mit der Energie ε_k und der Teilchenzahl N befindet.

12.2.2 Der Boltzmann-Faktor

Hält man die Teilchenzahl im System fest, d.h. liegt nur ein thermischer und kein diffusiver Kontakt zwischen System und Reservoir vor, dann ist $N_1 = N_2$ und wir erhalten

$$\frac{p(\varepsilon_1)}{p(\varepsilon_2)} = \frac{e^{-\varepsilon_1/\tau}}{e^{-\varepsilon_2/\tau}}. \quad (12.2.12)$$

³J. W. Gibbs hat das Ergebnis (12.2.11) als erster angegeben und als die *makrokanonische Verteilung* bezeichnet.

Durch diesen Ausdruck wird das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten dafür angegeben, dass sich das System in einem Zustand der Energie ϵ_1 bzw. ϵ_2 befindet, während die Teilchenzahl N konstant bleibt. Einen Term der Form

$$e^{-\epsilon/\tau} \quad \text{Boltzmann-Faktor}$$

bezeichnen wir als *Boltzmann-Faktor*.⁴

Der Boltzmann-Faktor erlaubt es uns z.B., die relative Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Niveaus des Wasserstoffatoms bei einer gegebenen Temperatur τ zu berechnen. Indem wir die Verteilung experimentell bestimmen, können wir über den Vergleich mit der theoretischen Vorhersage die Temperatur τ festlegen. Misst man dann die thermodynamische Temperatur T des Systems, erhält man durch Vergleich die Boltzmann-Konstante k_B . Der schon angedeutete Umweg über einen Carnot-Prozess ist zur Bestimmung von k_B also nicht unbedingt nötig.

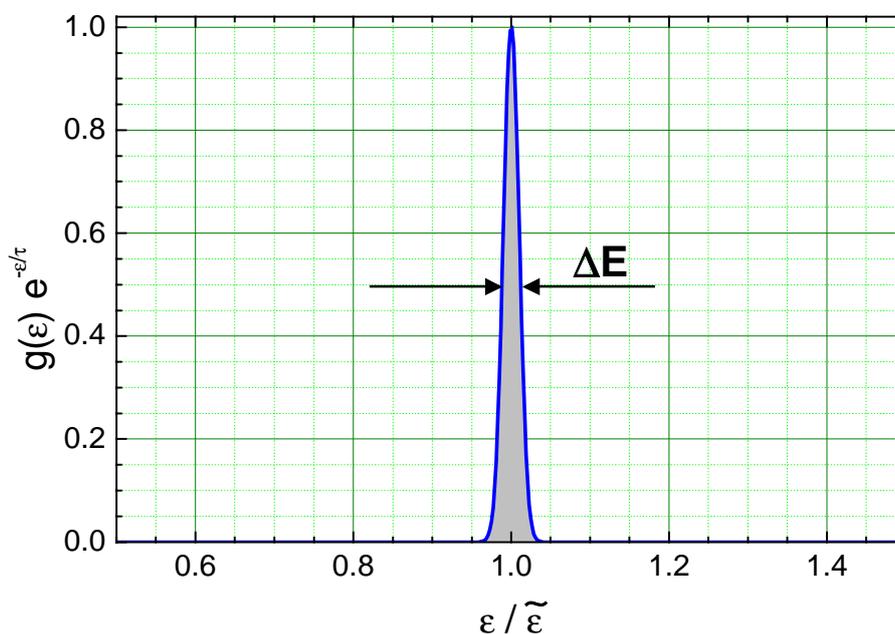


Abbildung 12.2: Schematische Darstellung der Funktion $g(\epsilon)e^{-\epsilon/\tau}$ in Abhängigkeit von $\epsilon/\tilde{\epsilon}$ für ein makroskopisches System. Hierbei ist $\tilde{\epsilon}$ die mittlere Energie des Systems.

Der Boltzmann-Faktor $e^{-\epsilon_k/\tau}$ gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass sich das System in einem bestimmten Zustand k mit Energie ϵ_k befindet. Die Wahrscheinlichkeit $p(\epsilon)$ dafür, das System in einem Zustand mit einer Energie zwischen ϵ und $\epsilon + \delta\epsilon$ vorzufinden, erhalten wir durch Summation über alle Zustände k in diesem Intervall:

$$p(\epsilon) = \sum_k p_k \quad \epsilon < \epsilon_k < \epsilon + \delta\epsilon . \quad (12.2.13)$$

Die Zustände in dem schmalen Energieintervall sind alle gleich wahrscheinlich und durch den Boltzmann-Faktor $e^{-\epsilon/\tau}$ charakterisiert. Daher erhalten wir

$$p(\epsilon) = C g(\epsilon) e^{-\epsilon/\tau} , \quad (12.2.14)$$

⁴Gibbs bezeichnete das Ergebnis (12.2.12) als eine *kanonische Verteilung*.

wobei $g(\varepsilon)$ die Zahl der Zustände des Systems im angegebenen Energieintervall ist. Obwohl das System klein gegenüber dem Reservoir ist, ist das System trotzdem ein makroskopisches System. Die Entartungsfunktion $g(\varepsilon)$ wächst in diesem Fall sehr schnell mit der Energie an. Zusammen mit dem schnell fallenden Faktor $e^{-\varepsilon/\tau}$ erhalten wir dann insgesamt im Produkt $g(\varepsilon)e^{-\varepsilon/\tau}$ ein Maximum (siehe Abb. 12.2). Je größer das System ist, desto schärfer wird dieses Maximum.

12.3 Zustandssummen und Mittelwerte

12.3.1 Große Zustandssumme

Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten über alle möglichen Zustände des Systems muss eins ergeben, da sich das System ja in irgendeinem Zustand befinden muss. Es gilt also

$$\sum_N \sum_{\varepsilon_k} p(N, \varepsilon_k) = \frac{1}{\tilde{Z}(\mu, \tau)} \sum_N \sum_{\varepsilon_k} \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k(N)}{\tau}\right) = 1, \quad (12.3.1)$$

wobei $1/\tilde{Z}$ den gesuchten Normierungsfaktor darstellt. Wir erhalten

$$\tilde{Z}(\mu, \tau) \equiv \sum_N \sum_{\varepsilon_k} \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k(N)}{\tau}\right). \quad (12.3.2)$$

Man nennt \tilde{Z} die *große Zustandssumme*. Die Summen müssen über alle Zustände des Systems für alle Teilchenzahlen ausgeführt werden. Wir haben deshalb ε_k als $\varepsilon_k(N)$ geschrieben, um auf die Abhängigkeit des Zustandes von der Teilchenzahl hinzuweisen.

Die absolute Wahrscheinlichkeit, dass wir das System in einem Zustand N, ε vorfinden, ist somit durch den Gibbs-Faktor geteilt durch die große Zustandssumme gegeben:

$$p(N, \varepsilon) = \frac{\exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon(N)}{\tau}\right)}{\tilde{Z}}. \quad (12.3.3)$$

Die große Zustandssumme entspricht stellt also den Proportionalitätsfaktor zwischen dem Gibbs-Faktor und der Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes dar.

12.3.2 Mittelwerte

Wir können die Zustandssumme verwenden, um Mittelwerte von Größen anzugeben. Ist $A(N, k)$ der Wert einer Größe A für den Fall, dass das System N Teilchen besitzt und sich im Zustand k befindet, dann ist nach (11.1.6) der Mittelwert dieser Größe über die Systeme der Gesamtheit

$$\langle A \rangle = \sum_N \sum_k A(N, k) p(N, \varepsilon_k) = \frac{\sum_N \sum_k A(N, k) \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k}{\tau}\right)}{\tilde{Z}}. \quad (12.3.4)$$

Wir nennen $\langle A \rangle$ den *thermischen Mittelwert*, *Ensemble-Mittelwert* oder das *Scharmittel*.

Beispiel: Mittlere Teilchenzahl

Falls das System mit dem Reservoir in diffusivem Kontakt steht, kann sich die Teilchenzahl durch Austausch mit dem Reservoir ändern. Der Mittelwert der Teilchenzahl ist durch

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_N \sum_k N \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k}{\tau}\right)}{\tilde{Z}} \quad (12.3.5)$$

gegeben.

Wir können den Ausdruck (12.3.5) durch Benutzen von

$$\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \mu} = \frac{1}{\tau} \sum_N \sum_k N \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k}{\tau}\right) \quad (12.3.6)$$

in die allgemeine Form

$$\langle N \rangle = \tau \frac{\partial \tilde{Z} / \partial \mu}{\tilde{Z}} = \tau \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \mu} \quad (12.3.7)$$

bringen.

Chemiker benutzen häufig die Definition

$$\lambda \equiv \exp(\mu/\tau) , \quad (12.3.8)$$

wobei λ die *absolute Aktivität* genannt wird. Die große Zustandssumme schreibt sich dann als

$$\tilde{Z}(\mu, \tau) = \sum_N \sum_{\varepsilon_k} \lambda^N \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right) \quad (12.3.9)$$

und das Scharmittel ergibt sich zu

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \tilde{Z} . \quad (12.3.10)$$

Beispiel: Mittlere Energie

Der thermodynamische Mittelwert der Energie ist

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_N \sum_k \varepsilon_k \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k}{\tau}\right)}{\tilde{Z}} . \quad (12.3.11)$$

Wir werden im Folgenden $\langle \varepsilon \rangle$ als U bezeichnen.

Beachten wir, dass

$$\langle N\mu - \varepsilon \rangle = \langle N \rangle \mu - U = \frac{1}{\tilde{Z}} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial (1/\tau)} = \frac{\partial}{\partial (1/\tau)} \ln \tilde{Z} , \quad (12.3.12)$$

so können wir durch Kombination von (12.3.11) und (12.3.7) schreiben:

$$U = \left(\mu \tau \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial (1/\tau)} \right) \ln \tilde{Z} . \quad (12.3.13)$$

12.3.3 Zustandssumme

Halten wir die Teilchenzahl N im System fest, so können wir statt der großen Zustandssumme die *Zustandssumme*

$$Z(N, \tau) \equiv \sum_{\varepsilon_k} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right) \quad (12.3.14)$$

verwenden. Die Summation erstreckt sich hier über die Boltzmann-Faktoren aller Zustände k , für welche die Teilchenzahl im System $N = \text{const}$ ist.

Genauso wie die große Zustandssumme \tilde{Z} der Proportionalitätsfaktor zwischen der Wahrscheinlichkeit $p(N, \varepsilon_k)$ und dem Gibbs-Faktor ist, bildet die einfache Zustandssumme Z den Proportionalitätsfaktor zwischen der Wahrscheinlichkeit $p(\varepsilon_k)$ und dem Boltzmann-Faktor $\exp(-\varepsilon_k/\tau)$:

$$p(\varepsilon_k) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right)}{Z} . \quad (12.3.15)$$

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung bezeichnet man als *Maxwell-Boltzmann-Verteilung*.

Beispiel: Mittelwert der Energie

Der Mittelwert der Energie für feste Teilchenzahl ist dann

$$U = \langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_k \varepsilon_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right)}{Z} = \frac{\tau^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \tau} = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z . \quad (12.3.16)$$

Der Mittelwert gilt für ein Ensemble von Systemen, die Energie aber keine Teilchen mit dem Reservoir austauschen können.

Beispiel: Vom System geleistete makroskopische Arbeit

Wir betrachten eine quasistatische Änderung des Volumens von V auf $V + dV$. Die Energie des Zustandes k ändert sich dabei um den Betrag

$$\delta \varepsilon_V = \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial V} dV . \quad (12.3.17)$$

Der Mittelwert der vom System geleisteten makroskopischen Arbeit dW lässt sich dann mit der kanonischen Verteilung zu

$$dW = \frac{\sum_k \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial V} dV \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right)}{Z} \quad (12.3.18)$$

berechnen. Der Zähler kann wiederum durch Z ausgedrückt werden:

$$\sum_k \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial V} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right) = -\tau \frac{\partial}{\partial V} \left(\sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right) \right) = -\tau \frac{\partial Z}{\partial V} . \quad (12.3.19)$$

Damit erhalten wir für dW

$$dW = \tau \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} dV = \tau \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV . \quad (12.3.20)$$

Wegen $dW = p dV$ folgt somit durch Vergleich mit (12.3.20):

$$p = \tau \frac{\partial \ln Z}{\partial V} . \quad (12.3.21)$$

Beispiel: Zwei-Niveausystem

Wir betrachten ein System von N unabhängigen Teilchen, die alle jeweils einen der zwei Zustände mit der Energie 0 und ε einnehmen können. Ein solches System bezeichnet man als *Zwei-Niveausystem*.

Betrachten wir ein einzelnes Teilchen in thermischem Kontakt mit einem Reservoir der Temperatur τ , so ist die Zustandssumme

$$Z = \exp\left(-\frac{0}{\tau}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right). \quad (12.3.22)$$

Der Mittelwert der Energie des Teilchens ist nach (12.3.4)

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{0 \cdot 1 + \varepsilon \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{Z} = \varepsilon \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}, \quad (12.3.23)$$

was wir unabhängig auch mit Hilfe von (12.3.16) ableiten können.

Der thermische Mittelwert der Energie des Systems aus N unabhängigen Teilchen beträgt

$$U = N\langle \varepsilon \rangle = N\varepsilon \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)} = \frac{N\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) + 1}. \quad (12.3.24)$$

Diese Funktion ist in Abb. 12.3 dargestellt.

Wir betrachten jetzt die Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}.$$

Mit Hilfe von (12.3.24) und $T = \tau/k_B$ erhalten wir⁵

$$C_V = Nk_B\varepsilon \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{1}{\exp\left(+\frac{\varepsilon}{\tau}\right) + 1} = Nk_B \left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)^2 \frac{\exp\left(+\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{\left(\exp\left(+\frac{\varepsilon}{\tau}\right) + 1\right)^2}. \quad (12.3.25)$$

In Abb. 12.3 sind U und C_V als Funktion von ε/τ dargestellt. Man erkennt, dass die Wärmekapazität ein ausgeprägtes Maximum besitzt, das man als *Schottky-Anomalie* bezeichnet. Diese Anomalie ist für die Bestimmung von Energieniveaus in Festkörpern äußerst nützlich.

⁵Wir haben hier aus praktischen Gründen die übliche Definition von C_V als $(\partial U/\partial T)_V$ verwendet, obwohl es korrekter gewesen wäre C_V als $(\partial U/\partial \tau)_V$ zu definieren.

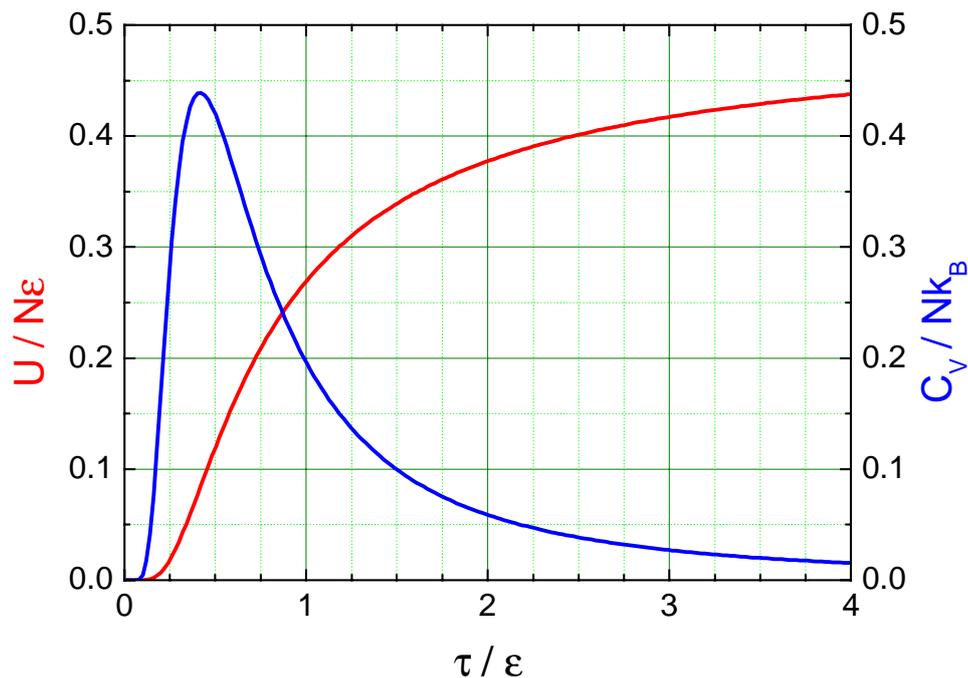


Abbildung 12.3: Energie und Wärmekapazität eines Zwei-Niveausystems als Funktion der reduzierten Temperatur.

12.3.4 Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften

Bevor wir einige Anwendungen der Verteilungsfunktionen diskutieren, wollen wir kurz einige wichtige allgemeine Eigenschaften der Verteilungsfunktionen ansprechen. Um die makroskopischen Eigenschaften eines Systems, das sich in thermischem Kontakt mit einem Reservoir der Temperatur τ befindet, müssen wir lediglich die Zustandssumme

$$Z = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k}$$

berechnen. Wir werden im Folgenden die Abkürzung $\beta = 1/\tau$ verwenden, um die Schreibweise etwas zu vereinfachen. Die Mittelwerte irgendwelcher physikalischer Größen erhält man dann sofort, indem man geeignete Ableitungen von $\ln Z$ bildet (vergleiche hierzu Abschnitt 12.3).

Wenn sich das System nicht im thermischen Kontakt mit einem Reservoir befindet, ist die Situation nicht wesentlich anders. Selbst wenn das System abgeschlossen ist und eine feste Energie besitzt, so sind doch die Mittelwerte der makroskopischen Parameter des Systems mit seiner Temperatur verknüpft, als befände sich das System im thermischen Kontakt mit einem Wärmereservoir dieser Temperatur. Somit ist die Berechnung der makroskopischen Eigenschaften wiederum auf die Berechnung der Verteilungsfunktion Z zurückzuführen.

Wir erhalten somit eine generelle Vorschrift zur Berechnung der makroskopischen Eigenschaften eines Systems mit Hilfe der statistischen Mechanik: *Man stelle die Verteilungsfunktion Z des Systems auf.* Wenn wir die Teilchen des Systems und ihre Wechselwirkungen untereinander kennen, können wir die Zustandssumme Z explizit berechnen und haben damit das statistische Problem gelöst. Im Prinzip gibt es keine Schwierigkeiten, das Problem zu formulieren, die Schwierigkeiten treten dann bei der mathematischen Behandlung des Problems auf. So ist es z.B. sehr einfach, die Quantenzustände und die Verteilungsfunktion für ein ideales Gas nichtwechselwirkender Atome anzugeben. Bei einer Flüssigkeit, bei der die Atome miteinander wechselwirken, ist dies bereits sehr schwierig.

Wir wollen nun noch einige generelle Eigenschaften der Verteilungsfunktion angeben. Zuerst wollen wir diskutieren, wie die Verteilungsfunktion durch die bei ihrer Berechnung verwendete Energieskala beeinflusst wird. Dazu verschieben wir den Energienullpunkt um ε_0 , so dass jeder Zustand k die Energie $\varepsilon_k^* = \varepsilon_k + \varepsilon_0$ besitzt. Die neue Verteilungsfunktion lautet dann:

$$\begin{aligned} Z^* &= \sum_k e^{-\beta(\varepsilon_k + \varepsilon_0)} = e^{-\beta\varepsilon_0} \sum_k e^{-\beta\varepsilon_k} = e^{-\beta\varepsilon_0} Z \\ \text{bzw.} \quad \ln Z^* &= \ln Z - \beta\varepsilon_0 . \end{aligned} \quad (12.3.26)$$

Nach (12.3.16) gilt mit $d\beta = -d\tau/\tau^2$ für die mittlere Energie $U = \langle \varepsilon \rangle$

$$U^* = -\frac{\partial Z^*}{\partial \beta} = -\frac{\partial Z}{\partial \beta} + \varepsilon_0 = U + \varepsilon_0 . \quad (12.3.27)$$

Das heißt, die mittlere Energie ist ebenfalls um den Betrag ε_0 verschoben.

Wir wollen weiterhin diskutieren, wie die Verteilungsfunktion eines Systems A aussieht, das sich aus nur schwach wechselwirkenden Systemen A' und A'' zusammensetzt. Bezeichnen wir Zustände von A' und A'' mit m und n , so ist ein Zustand von A durch das Paar m, n gekennzeichnet und für die zugehörige Energie gilt

$$\varepsilon_{m,n} = \varepsilon'_m + \varepsilon''_n . \quad (12.3.28)$$

Aus der Additivität der Energien folgt für die Zustandssumme für das Gesamtsystem $A = A' + A''$

$$Z = \sum_{m,n} e^{-\beta(\varepsilon'_m + \varepsilon''_n)} = \sum_{m,n} e^{-\beta\varepsilon'_m} e^{-\beta\varepsilon''_n} = \left(\sum_m e^{-\beta\varepsilon'_m} \right) \left(\sum_n e^{-\beta\varepsilon''_n} \right) \quad (12.3.29)$$

und somit

$$Z = Z' Z'' \quad \text{oder} \quad \ln Z = \ln Z' + \ln Z'' . \quad (12.3.30)$$

Hierbei sind Z' und Z'' die Zustandssummen von A' und A'' . Für ein System, das sich aus nicht oder nur schwach wechselwirkenden Teilsystemen zusammensetzt, ist also die Zustandssumme einfach durch das Produkt der Zustandssummen der Teilsysteme gegeben.

12.4 Anwendungen der Verteilungsfunktionen

Die Diskussion in den vorangegangenen Abschnitten lieferte eine Reihe von äußerst wirkungsvollen Hilfsmitteln, mit denen sich die makroskopischen Eigenschaften irgendeines Gleichgewichtssystems aus der Kenntnis seiner mikroskopischen Bestandteile ableiten lassen. Wir wollen im Folgenden die Nützlichkeit dieser Methoden anhand einiger einfacher aber physikalisch wichtiger Beispiele erörtern.

12.4.1 Das ideale einatomige Gas

Als Beispiel für die Anwendung der Verteilungsfunktionen diskutieren wir ein ideales einatomiges Gas. Wir werden dieses System zunächst klassisch behandeln und die Gültigkeit dieser klassischen Behandlung erst später untersuchen.

Berechnung thermodynamischer Größen

Wir betrachten ein aus N identischen, einatomigen Molekülen der Masse m bestehendes Gas, das in einen Behälter mit dem Volumen V eingeschlossen ist. Der Ortsvektor des i -ten Moleküls sei \mathbf{r}_i und sein Impuls \mathbf{p}_i . Wir nehmen ferner an, dass die Gasmoleküle keinen externen Kräften ausgesetzt sind und nicht miteinander wechselwirken. Die Gesamtenergie des Gases ist dann nur durch die Summe der kinetischen Energien der Gasteilchen gegeben:

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} . \quad (12.4.1)$$

Wir wollen nun die klassische Verteilungsfunktion aufstellen. In klassischer Näherung hängt die Energie $\varepsilon(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$ von N generalisierten Ortskoordinaten und N generalisierten Impulsen ab. Wenn man den Phasenraum in einzelne Zellen mit dem Volumen h^{3N} zerlegt, so lässt sich die Verteilungsfunktion berechnen, indem man zunächst über die Anzahl $(dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N)/h^{3N}$ der Zellen im Phasenraum summiert, die in dem Volumenelement $(dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N)$ um den Punkt $(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$ liegen und denen nahezu dieselbe Energie $\varepsilon(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$ zugeordnet werden kann. Anschließend muss dann über alle Volumenelemente aufsummiert bzw. integriert werden. Wir erhalten damit in klassischer Näherung

$$\begin{aligned} Z &= \int \dots \int e^{-\beta \varepsilon(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)} \frac{dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N}{h^{3N}} \\ &= \int \dots \int e^{-\beta [\frac{1}{2m}(\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2)]} \frac{dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N}{h^{3N}} \end{aligned} \quad (12.4.2)$$

oder

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_1^2} d^3 p_1 \dots \int e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_N^2} d^3 p_N \int \dots \int d^3 q_1 \dots d^3 q_N . \quad (12.4.3)$$

Hierbei haben wir die Multiplikationseigenschaft der Exponentialfunktion ausgenutzt. Da die kinetische Energie eine Summe von N Einteilchenenergien ist, spaltet sich der entsprechende Anteil der Verteilungsfunktion in ein Produkt von N Integralen auf, die alle von der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2} d^3 p$$

sind. Das Integral über die Ortskoordinaten ergibt einfach

$$\int d^3 q_1 \cdots d^3 q_N = \int d^3 q_1 \int d^3 q_2 \cdots \int d^3 q_N = V^N,$$

da jede einzelne Integration über das Volumen des Behälters zu erstrecken ist.⁶ Aus Z wird dann einfach ein Produkt

$$Z = \zeta^N \tag{12.4.4}$$

$$\text{oder} \quad \ln Z = N \cdot \ln \zeta, \tag{12.4.5}$$

wobei

$$\zeta = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2} d^3 p \tag{12.4.6}$$

die Verteilungsfunktion eines einzelnen Gasteilchens ist.

Für das Integral in (12.4.6) erhalten wir⁷

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2} d^3 p = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2},$$

womit wir

$$\zeta = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \tag{12.4.7}$$

und damit

⁶Würden die Teilchen miteinander wechselwirken, so hätte man einen Ausdruck

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta V(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)} d^3 q_1 \cdots d^3 q_N,$$

wobei V das Wechselwirkungspotenzial darstellt. Hier liegt keine Summe von Einteilchenenergien vor und die Integration gestaltet sich extrem schwierig. Deshalb ist die Behandlung wechselwirkender Gase sehr kompliziert.

⁷Mit der Substitution $r = p\sqrt{\beta/m}$ und $d^3 p = (m/\beta)^{3/2} d^3 r$ erhalten wir

$$\int \exp(\beta p^2/2m) d^3 p = (m/\beta)^{3/2} \int \exp(-r^2/2) d^3 r = (m/\beta)^{3/2} (\sqrt{2\pi})^3 = (2\pi m/\beta)^{3/2}.$$

$$\ln Z = N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right] . \quad (12.4.8)$$

erhalten.

Wir können mit Hilfe dieser Verteilungsfunktion unmittelbar eine Reihe von weiteren physikalischen Größen berechnen.

Nach (12.3.21) gilt

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} . \quad (12.4.9)$$

Mit $\beta = 1/k_B T$ gilt damit

$$pV = N k_B T , \quad (12.4.10)$$

das heißt, wie erhalten die Zustandsgleichung des idealen Gases.

Nach (12.3.16) gilt unter Benutzung von $\beta = 1/\tau$ für die mittlere Gesamtenergie des Gases

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = N \langle \epsilon \rangle , \quad (12.4.11)$$

wobei mit $\beta = 1/k_B T$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (12.4.12)$$

die mittlere Energie pro Gasatom ist.

Für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen erhalten wir

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} \nu N_A k_B , \quad (12.4.13)$$

wobei ν die Zahl der Mole und N_A die Loschmidtsche Zahl ist. Für die molare spezifische Wärme erhalten wir mit der Gaskonstanten $R = N_A k_B$

$$c_V = \frac{3}{2} R . \quad (12.4.14)$$

Diese Ergebnisse stimmen mit den im Rahmen von Physik I abgeleiteten thermodynamischen Beziehungen überein.

12.4.2 Gültigkeit der klassischen Näherung

Wir haben im vorangegangenen Abschnitt eine klassische Beschreibung verwendet. Wir wollen jetzt ein ungefähres Kriterium für die Gültigkeit dieser klassischen Beschreibung ableiten. Dazu gehen wir von der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta q \Delta p \geq \hbar \quad (12.4.15)$$

aus. Die Unschärferelation verknüpft die Unschärfen Δq und Δp , die durch Quanteneffekte bei jedem Versuch, den Ort q und den Impuls p eines Teilchen gleichzeitig zu messen, auftreten. Wir wollen nun überlegen, wann eine klassische Beschreibung der Bewegung der Gasatome möglich ist. Dies ist sicherlich dann der Fall, wenn das Produkt aus dem mittleren Abstand \bar{R} und dem mittleren Impuls \bar{p} der Gasatome groß gegen das Produkt aus Orts- und Impulsunschärfe ist, das heißt, wenn

$$\bar{R} \bar{p} \gg \Delta q \Delta p \geq \hbar \quad (12.4.16)$$

gilt. Benutzen wir die mittlere de Broglie Wellenlänge

$$\bar{\lambda} = \frac{h}{\bar{p}}, \quad (12.4.17)$$

so erhalten wir die Bedingung

$\bar{R} \gg \bar{\lambda}$	Bedingung für klassische Beschreibung .	(12.4.18)
-----------------------------	--	-----------

Wenn diese Bedingung erfüllt ist, so führt die quantenmechanische Beschreibung auf eine Bewegung von Wellenpaketen, die der unabhängigen Bewegung einzelner Teilchen in quasiklassischer Weise entspricht. Im entgegengesetzten Grenzfall $\bar{R} \ll \bar{\lambda}$ lässt sich ein Zustand des Gesamtsystems durch ein einzige Wellenfunktion beschreiben (siehe Kapitel 13). In diesem Fall sind die Bewegungen der einzelnen Teilchen miteinander korreliert, auch wenn keinerlei Kräfte zwischen ihnen wirken.

Wir wollen kurz den mittleren Abstand der Gasatome abschätzen. Ordnet man jedem Gasatom ein Volumen \bar{R}^3 zu, so erhalten wir

$$\bar{R} = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}. \quad (12.4.19)$$

Mit der mittleren Energie $\frac{3}{2}k_B T$ pro Gasatom können wir den mittleren Impuls der Gasatome abschätzen. Es gilt

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} \bar{p}^2 &= \frac{3}{2} k_B T \\ \text{oder} \quad \bar{p} &= \sqrt{3mk_B T} . \end{aligned} \quad (12.4.20)$$

Damit wir aus der Bedingung (12.4.18)

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} . \quad (12.4.21)$$

Dies zeigt, dass wir die klassische Näherung anwenden dürfen, wenn die Konzentration N/V der Gasatome genügend klein oder die Temperatur genügend groß ist.

Beispiel: He-Gas Bei einem Druck von 1 bar, einer Atommasse von 7×10^{-27} kg (Helium) und einer Temperatur von 300 K erhalten wir aus der Zustandsgleichung $N/V = P/k_B T = 2.5 \times 10^{19}$ Atome/cm³, also $\bar{R} \simeq 3.4$ nm und $\bar{\lambda} \simeq 0.06$ nm. Die Bedingung für die klassische Beschreibung ist also für dieses Beispiel gut erfüllt. Die meisten Gase haben größere Molekulargewichte und deshalb kleinere de Broglie Wellenlängen, so dass das Kriterium (12.4.18) noch besser erfüllt ist.

Beispiel: Elektronen in Metall Wir betrachten als weiteres Beispiel die Leitungselektronen in einem Metall, für die in erster Näherung Wechselwirkungen vernachlässigt werden dürfen. Wir sprechen deshalb von einem Elektronengas. Die de Broglie Wellenlänge der Elektronen ist aufgrund ihrer im Vergleich zu den Heliumatomen etwa 7000 mal kleineren Masse um etwa den Faktor $\sqrt{7000}$ größer und beträgt somit $\bar{\lambda} \simeq 5$ nm. Den mittleren Abstand der Elektronen können wir dadurch abschätzen, dass wir 1 Leitungselektron pro Metallatom annehmen. Mit dem typischen Abstand der Metallatome im Bereich von etwa 0.1 nm erhalten wir also $\bar{R} \simeq 0.1$ nm. Das heißt, das Kriterium für eine klassische Beschreibung ist hier nicht erfüllt. Das dichte Gas der Leitungselektronen in einem Metall erfordert also eine quantenmechanische Beschreibung.

12.4.3 Der Gleichverteilungssatz

Wir wollen in diesem Abschnitt ein allgemeines Theorem der klassischen statistischen Mechanik ableiten. Wir betrachten wieder die Energie eines Systems, die eine Funktion von verallgemeinerten Orts- und Impulskoordinaten ist:

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) . \quad (12.4.22)$$

Es tritt nun häufig folgende Situation auf:

- Die Gesamtenergie spaltet in eine Summe der Form

$$\varepsilon = \varepsilon_i(p_i) + \varepsilon'(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) \quad (12.4.23)$$

auf, wobei ε_i nur die eine Variable p_i enthält und der restliche Teil ε' nicht von p_i abhängt.

- Die Funktion ε_i ist quadratisch in p_i :

$$\varepsilon_i(p_i) = \text{const} \cdot p_i^2 . \quad (12.4.24)$$

Normalerweise ist p_i ein Impuls, da die kinetische Energie quadratisch in p_i ist und die Impulse in der potentiellen Energie nicht vorkommen.

Wir wollen für diese Situation wissen, wie groß der Mittelwert von ε_i im thermischen Gleichgewicht ist. Befindet sich das betrachtete System im thermischen Gleichgewicht, so ist die Verteilung auf die möglichen Zustände durch die kanonische Verteilung gegeben. Der Mittelwert $\langle \varepsilon_i \rangle$ ist dann

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon(q_1, \dots, p_N)} dq_1 \dots dp_n}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon(q_1, \dots, p_N)} dq_1 \dots dp_n} . \quad (12.4.25)$$

Mit der Bedingung $\varepsilon = \varepsilon_i(p_i) + \varepsilon'(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_i \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta(\varepsilon_i + \varepsilon')} dq_1 \dots dp_n}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i + \varepsilon')} dq_1 \dots dp_n} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon'} dq_1 \dots dp_n}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon'} dq_1 \dots dp_n} . \end{aligned} \quad (12.4.26)$$

Das letzte Integral im Zähler und Nenner erstreckt sich über alle q und alle p mit Ausnahme von p_i . Da dieses Integral für Zähler und Nenner gleich ist, fällt es heraus und wir erhalten

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i} . \quad (12.4.27)$$

Dieser Ausdruck kann weiter vereinfacht werden:

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \right)}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \right) . \quad (12.4.28)$$

Bis hierher haben wir nur von der Voraussetzung (12.4.23) Gebrauch gemacht. Wir wollen jetzt auch die zweite Voraussetzung (12.4.24) benutzen und mit dieser das Integral (12.4.28) berechnen. Es gilt dann

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \cdot \text{const} \cdot p_i^2} dp_i = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\text{const} \cdot y^2} dy, \quad (12.4.29)$$

wobei wir die Variable $y = \sqrt{\beta} p_i$ eingeführt haben. Somit ist

$$\ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \right) = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\text{const} \cdot y^2} dy. \quad (12.4.30)$$

In dem Integral auf der rechten Seite tritt jetzt β gar nicht mehr auf, so dass wir

$$\langle \varepsilon_i \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta} \quad (12.4.31)$$

erhalten. Mit $\beta = 1/k_B T$ erhalten wir schließlich

$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2} k_B T$	Gleichverteilungssatz .	(12.4.32)
---	-------------------------	-----------

Diese Gleichung ist der so genannte *Gleichverteilungssatz der klassischen statistischen Mechanik*. Er besagt, dass der Mittelwert jedes unabhängigen quadratischen Terms der Gesamtenergie gleich $\frac{1}{2} k_B T$ ist.

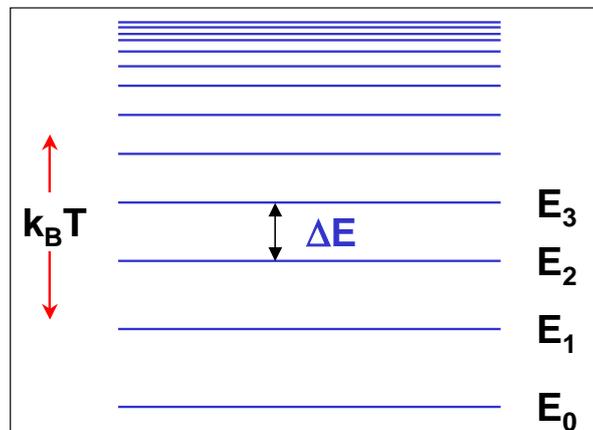


Abbildung 12.4: Schematische Darstellung der diskreten Struktur der Energieniveaus eines Systems. Ein klassische Beschreibung liefert nur für $\Delta E \ll k_B T$ vernünftige Ergebnisse.

Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass der Gleichverteilungssatz nur in der klassischen statistischen Mechanik gilt. In der korrekten, quantenmechanischen Beschreibung besitzt ein System kein kontinuierliches Energiespektrum, sondern vielmehr einen Satz von möglich Energieniveaus (siehe Abb. 12.4). Wenn die Temperatur genügend hoch ist, so ist die Energielücke ΔE zwischen benachbarten Energieniveaus um die mittlere Energie $\langle \varepsilon \rangle$ herum klein gegenüber der thermischen Energie $k_B T$. In diesem Fall spielt die diskrete Struktur der Energieniveaus keine bedeutende Rolle und man kann erwarten, dass die klassische Beschreibung (und damit der Gleichverteilungssatz) eine gute Näherung sind. Wenn andererseits $\Delta E \geq k_B T$ gilt, wird mit Sicherheit die klassische Beschreibung zu einem falschen Ergebnis führen.

12.5 Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen eines idealen Gases wurde bereits im Rahmen der Physik I diskutiert. Dort wurde mit allgemeinen Überlegungen die mittlere Energie der Gasteilchen abgeleitet. Dabei wurde von der Annahme Gebrauch gemacht, dass die Geschwindigkeitsverteilung im Gas isotrop ist, wenn man auf das Gas keine äußeren Kräfte einwirken lässt. Da die Gesamtenergie dann durch die kinetische Energie gegeben ist, erhielt man für die mittlere kinetische Energie pro Teilchen

$$\bar{u} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T . \quad (12.5.1)$$

Mit diesem Ausdruck können wir natürlich die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen berechnen, kennen aber noch nicht deren Geschwindigkeitsverteilung. Wir wollen in diesem Abschnitt als weitere Anwendung der Verteilungsfunktionen die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung ableiten. Hierzu betrachten wir zunächst ein Gasteilchen der Masse m in einem verdünnten Gas. Wir wollen annehmen, dass die Gasteilchen einatomig sind und keinen äußeren Kräften ausgesetzt sind. Durch die Forderung nach Einatomigkeit können keine Energiebeiträge durch innere Schwingungen oder Rotationen auftreten. Das Gas soll außerdem hinreichend verdünnt sein, so dass jede potentielle Wechselwirkungsenergie mit den anderen Gasteilchen vernachlässigt werden kann. Die Energie der Teilchen ist dann nur durch die kinetische Energie ihres Massenschwerpunktes gegeben:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) . \quad (12.5.2)$$

Das heißt, die Energie hängt nur von den Impulskoordinaten, nicht aber von den Ortskoordinaten ab.

Da die Wechselwirkungsenergie der Gasteilchen mit allen anderen Gasteilchen sehr klein ist, wirken diese als Wärmereservoir der Gastemperatur τ . Da außerdem in dem betrachteten Fall das Gasteilchen als unterscheidbare Größe angesehen werden darf, erfüllt es alle Bedingungen eines eigenständigen, sich im Kontakt mit einem Wärmebad befindlichen Systems und untersteht deshalb der kanonischen Verteilung. Folglich ist die Wahrscheinlichkeit $p(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ dafür, dass die Orts- und Impulskoordinaten des Gasteilchens in den Intervallen $[\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}]$ und $[\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}]$ liegen, gegeben durch

$$p(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta\mathbf{p}^2/2m} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} . \quad (12.5.3)$$

Wenn man die Wahrscheinlichkeit (12.5.3) mit der Gesamtzahl N der Gasteilchen multipliziert, erhält man die mittlere Anzahl der Teilchen in dem entsprechenden Orts- und Impulsbereich. Wir wollen im Folgenden das Ergebnis durch die Geschwindigkeit $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ des Gasteilchens ausdrücken und definieren zu diesem Zweck die Größe $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$, die die mittlere Anzahl von Gasteilchen mit einer Schwerpunktslage im Intervall $[\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}]$ und einer Schwerpunktschwindigkeit im Intervall $[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$ angibt. Dann können wir (12.5.3) umschreiben in

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = C \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} . \quad (12.5.4)$$

Die Konstante C ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\int_{\text{Vol}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} = N, \quad (12.5.5)$$

welche besagt, dass die Summe (Integration) über alle Gasteilchen, deren Geschwindigkeit irgendwo zwischen $-\infty$ und $+\infty$ liegt und deren Ortsvektor irgendwo in dem betrachteten Volumen liegt, die Gesamtzahl der Gasteilchen ergeben muss.

Setzen wir (12.5.4) in (12.5.5) ein, so erhalten wir

$$C \int_{\text{Vol}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} = N. \quad (12.5.6)$$

Da f nicht von \mathbf{r} abhängt, ergibt die Integration über die Ortsvariable einfach das Volumen V . Die restliche Integration über die Geschwindigkeitskoordinaten ergibt⁸

$$C \cdot V \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta m v_x^2}{2}\right) dv_x \right)^3 = C \cdot V \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2} = N. \quad (12.5.7)$$

Wir erhalten also

$$C = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}. \quad (12.5.8)$$

Damit erhalten wir aus (12.5.4)

$$f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} \quad (12.5.9)$$

oder durch Benutzen von $\beta = 1/k_B T$

⁸Mit der Substitution $r = v\sqrt{m\beta}$ und $d^3 v = (1/m\beta)^{3/2} d^3 r$ erhalten wir

$$\int \exp(\beta m v^2 / 2) d^3 v = (1/m\beta)^{3/2} \int \exp(-r^2/2) d^3 r = (1/m\beta)^{3/2} (\sqrt{2\pi})^3 = (2\pi/m\beta)^{3/2}.$$

$$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} . \quad (12.5.10)$$

Wir haben hierbei die Variable \mathbf{r} im Argument von f weggelassen, da f nicht von \mathbf{r} abhängt. Dies folgt natürlich sofort aus einer Symmetriebetrachtung. Bei Abwesenheit von äußeren Kräften ist kein Ort im Raum ausgezeichnet. Wir sehen weiterhin, dass f nur vom Betrag von \mathbf{v} abhängt, das heißt es gilt

$$f(\mathbf{v}) = f(|\mathbf{v}|) = f(v) . \quad (12.5.11)$$

Dies leuchtet ebenfalls aus Symmetriegründen ein. Da der Behälter und damit der Schwerpunkt des Gases als ruhend angesehen wird, kann keine Geschwindigkeitsrichtung ausgezeichnet sein.

Dividiert man (12.5.10) durch das Volumenelement $d^3\mathbf{r}$, so erhält man die *Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung* $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$. Sie gibt die mittlere Anzahl von Gasteilchen pro Volumeneinheit mit einer Schwerpunktschwindigkeit im Intervall zwischen \mathbf{v} und $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ an.

12.5.1 Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages

Aus der Beziehung (12.5.10) ergeben sich unmittelbar eine Reihe von weiteren, physikalisch interessanten Verteilungen. Wir interessieren uns zunächst für die Größe $F(v)dv$, die die mittlere Anzahl von Gasteilchen pro Volumeneinheit mit einem Geschwindigkeitsbetrag $v = |\mathbf{v}|$ im Bereich zwischen v und $v + dv$ angibt. Diese Größe ist offenbar durch

$$F(v)dv = \int_{v < |\mathbf{v}| < v+dv} f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \quad (12.5.1)$$

gegeben.

Es ist sinnvoll, die Situation im Geschwindigkeitsraum zu betrachten, der durch (v_x, v_y, v_z) aufgespannt wird. Dieser Raum ist für ein ideales Gas ohne äußere Kräfte isotrop. Das bedeutet, dass sich alle Teilchen mit gleichem Geschwindigkeitsbetrag $|\mathbf{v}| = v$ im Geschwindigkeitsraum auf einer Kugeloberfläche mit dem Radius v befinden (siehe Abb.12.5). Das heißt, die Endpunkte aller Geschwindigkeitsvektoren, für die $v < |\mathbf{v}| < v + dv$ gilt, liegen innerhalb einer Kugelschale mit dem inneren Radius v und dem äußeren Radius $v + dv$. Da $f(\mathbf{v})$ nur von $|\mathbf{v}|$ abhängt, ist deshalb das Integral in (12.5.1) einfach gleich $f(v)$ multipliziert mit dem Volumen $4\pi v^2 dv$ der Kugelschale. Wir erhalten also

$$F(v)dv = 4\pi f(v) v^2 dv . \quad (12.5.2)$$

Unter Benutzung von (12.5.10) können wir dann schreiben

$$F(v)dv = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv . \quad (12.5.3)$$

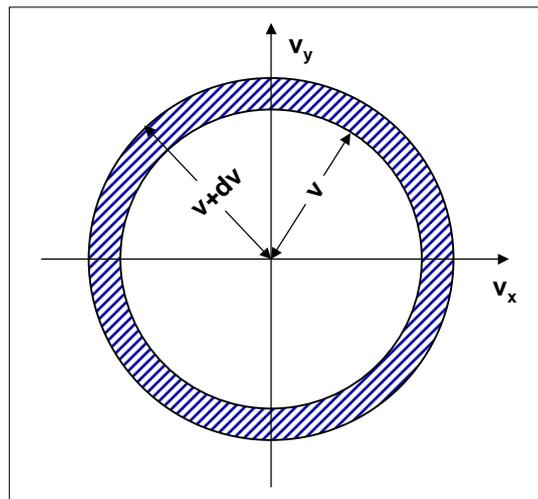


Abbildung 12.5: Schnitt durch den Geschwindigkeitsraum in der v_x, v_y -Ebene. Die schraffierte Fläche enthält alle Teilchen mit Geschwindigkeiten im Intervall $[v, v + dv]$.

Diese Beziehung wird ebenfalls häufig als Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung bezeichnet und ist in Abb. 12.6 dargestellt. Sie ist wegen des Vorfaktors v^2 keine Normalverteilung. Insbesondere zeigt sie einen ausgeprägten asymmetrischen Verlauf mit einem langen Schwanz hin zu hohen Geschwindigkeiten. Der Ausdruck (12.5.3) ist so normiert, dass $\int_0^{\infty} F(v)dv = N/V$. In Abb. 12.7 ist die Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages für verschiedene Temperaturen gezeigt. Wir sehen, dass sich das Maximum der Verteilung zu kleineren Geschwindigkeiten hin verschiebt und die Verteilung insgesamt schmaler wird.

Man beachte, dass hier in der Verteilung (12.5.3) aus demselben Grund ein Maximum auftritt wie bei unserer allgemeinen Diskussion in Abschnitt 12.2.2 (siehe auch Abb. 12.2). Wenn v anwächst, nimmt der Exponentialfaktor ab, während das den Gasteilchen zugängliche Phasenraumvolumen proportional zu v^2 zunimmt. Insgesamt führt dies zu einem Maximum.

Mittels der Verteilungsfunktion (12.5.3) lassen sich folgende wichtige Größen definieren:

- Die *wahrscheinlichste Geschwindigkeit* \tilde{v} der Teilchen wird durch die Lage des Maximums der Geschwindigkeitsverteilung bestimmt. Das Maximum ist durch

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (12.5.4)$$

gegeben. Wir sehen, dass sich die wahrscheinlichste Geschwindigkeit mit abnehmender Temperatur zu kleineren Werten verschiebt (siehe hierzu Abb. 12.7).

- Die *mittlere Geschwindigkeit* der Teilchen ist

$$\bar{v} = \frac{V}{N} \int_0^{\infty} v F(v) dv \quad (12.5.5)$$

Setzen wir (12.5.3) ein, so erhalten wir⁹

⁹siehe z.B. F. Reif, *Physikalische Statistik und Physik der Wärme*, de Gruyter, Berlin (1987).

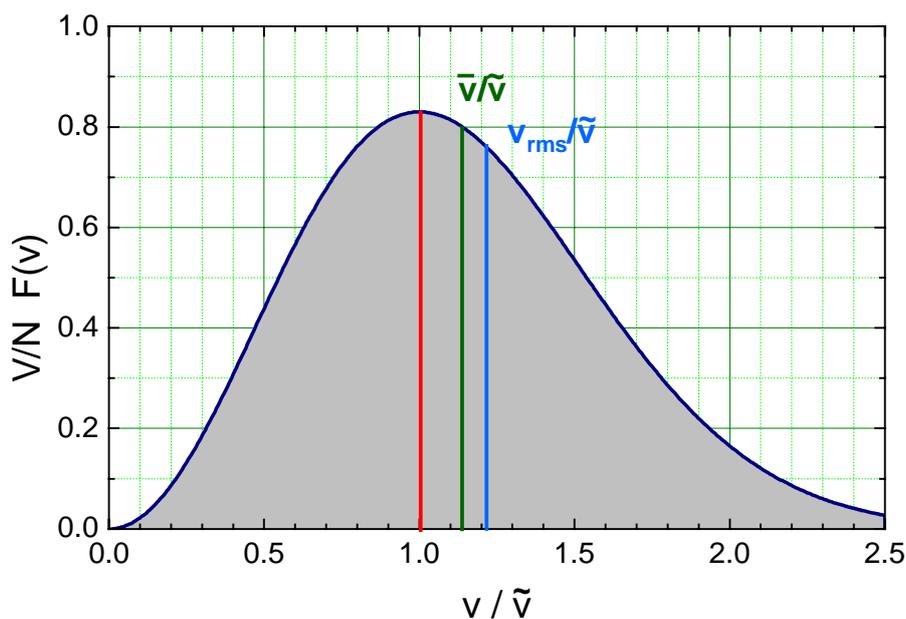


Abbildung 12.6: Maxwellische Geschwindigkeitsverteilung als Funktion der Geschwindigkeit in Einheiten der maximalen Geschwindigkeit \tilde{v} . Ebenfalls markiert sind die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} und die rms-Geschwindigkeit v_{rms} .

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \simeq 1.128 \cdot \tilde{v} . \quad (12.5.6)$$

- Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat der Teilchen ist

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \frac{3k_B T}{m} . \quad (12.5.7)$$

Damit ergibt sich die mittlere kinetische Energie der Teilchen zu

$$\bar{u} = \frac{3k_B T}{2} . \quad (12.5.8)$$

Dieses Ergebnis bestätigt das Ergebnis (12.5.1), das mit einfachen Überlegungen bereits in Physik I erhalten wurde. Statt des mittleren Geschwindigkeitsquadrats wird häufig auch die rms-Geschwindigkeit (rms = root mean square) verwendet:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{2m}} \simeq 1.224 \cdot \tilde{v} . \quad (12.5.9)$$

Wichtig ist, dass die Geschwindigkeitsbeträge nicht symmetrisch um v_{rms} auftreten, sondern dass die Verteilung der Geschwindigkeiten asymmetrisch ist. Dadurch ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit \tilde{v} kleiner als die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} und die rms-Geschwindigkeit.

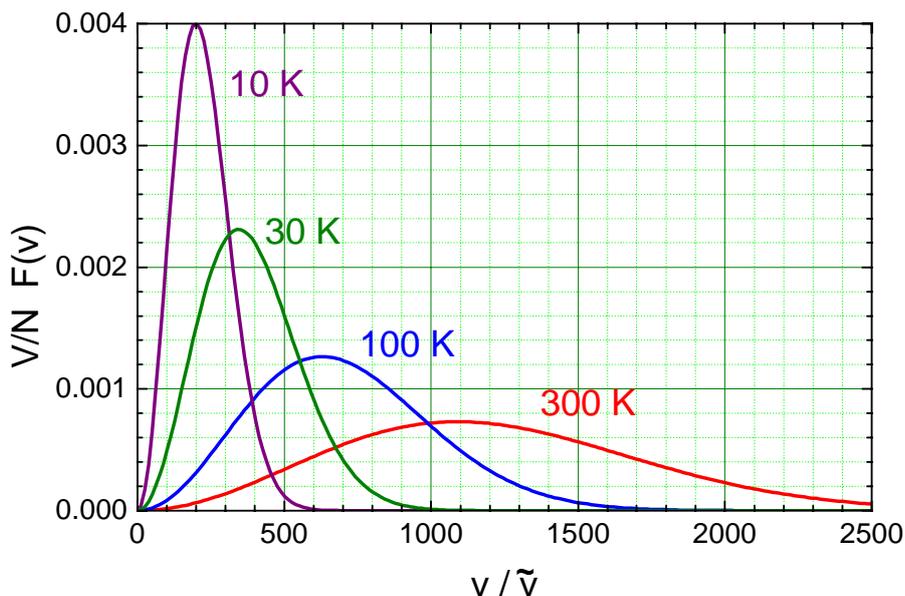


Abbildung 12.7: Verteilung des Geschwindigkeitsbetrags von Heliumatomen bei verschiedenen Temperaturen.

Gas	H ₂	He	H ₂ O	Ne	N ₂	O ₂	Ar	Kr	Xe	Hg
v _{rms} (m/s)	1840	1310	620	580	490	460	430	286	227	185

Tabelle 12.1: rms-Geschwindigkeiten für Gasteilchen bei T = 273 K.

In Tabelle 12.1 sind die rms-Geschwindigkeiten einiger Atome und Moleküle bei T = 273 K zusammengestellt. Man sieht, dass die rms-Geschwindigkeit mit abnehmender Masse der Atome bzw. Moleküle zunimmt. Für Luft liegt die Geschwindigkeit bei Raumtemperatur etwa bei 500 m/s, was grob der Schallgeschwindigkeit entspricht.

12.5.2 Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente

Wir wollen jetzt noch die Verteilung einer bestimmten Geschwindigkeitskomponente berechnen. Die Größe $g(v_x)dv_x$ soll die mittlere Zahl der Gasteilchen pro Volumeneinheit angeben, die eine Geschwindigkeitskomponente v_x im Intervall $[v_x, v_x + dx]$ haben bei beliebiger Geschwindigkeit in y- und z-Richtung. Diese Größe ist offenbar durch

$$g(v_x)dv_x = \int_{v_y} \int_{v_z} f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \tag{12.5.10}$$

gegeben, wobei wir über alle möglichen Werte der y- und z-Komponente von \mathbf{v} aufsummieren müssen.

Setzen wir (12.5.10) ein, so erhalten wir

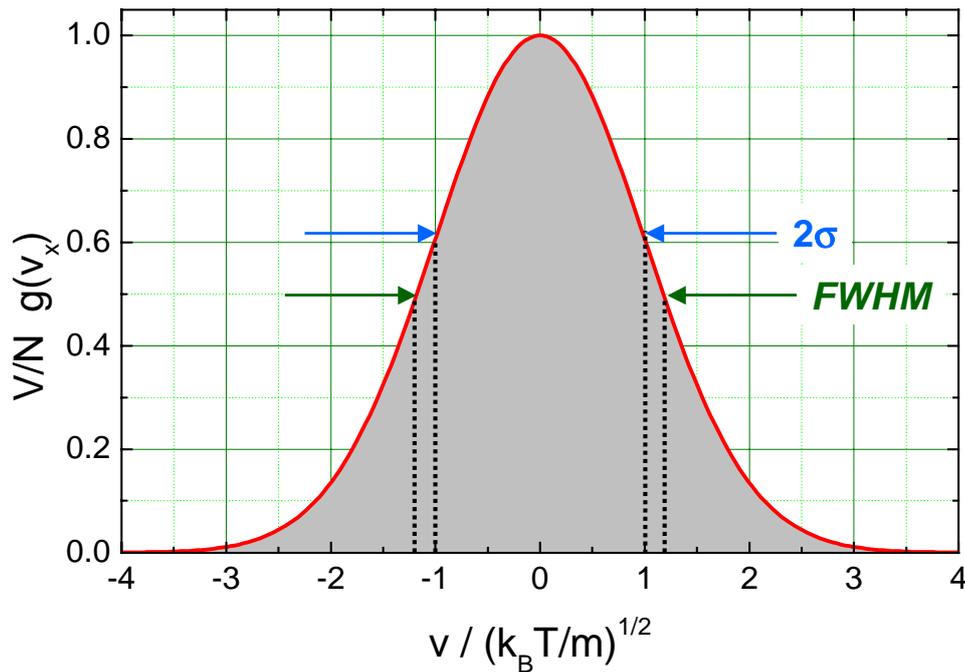


Abbildung 12.8: Verteilungsfunktion $g(v_x)$ von Gasteilchen bezüglich ihrer Geschwindigkeitskomponente in x -Richtung. Die Geschwindigkeit ist in Einheiten von $\sqrt{k_B T/m}$ angegeben.

$$\begin{aligned}
 g(v_x)dv_x &= \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{v_y} \int_{v_z} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_y dv_z \\
 &= \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z \\
 &= \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^2 \quad (12.5.11)
 \end{aligned}$$

und damit (siehe Abb.12.8)

$$g(v_x)dv_x = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x . \quad (12.5.12)$$

Für v_y und v_z gilt die gleiche Verteilung. Es ist klar, dass aufgrund der Isotropie des Geschwindigkeitsraumes $g(v_x)dv_x$ eine symmetrische Funktion sein muss. Die mittlere Geschwindigkeit muss $\bar{v}_x = 0$ sein, da sich sonst das Gas makroskopisch bewegen würde.

Die Standardabweichung¹⁰ der Verteilung der Geschwindigkeitskomponente ist

¹⁰Die Standardabweichung erhält man aus der Definition der Normalverteilung:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp(-x^2/2\sigma^2).$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}, \quad (12.5.13)$$

die volle Halbwertsbreite ist dann $FWHM = 2\sigma/\sqrt{2\ln 2} \simeq 2.35\sigma$.

12.5.3 Die barometrische Höhenformel

Wir betrachten nun ein Gas in einem Behälter mit Volumen V im Schwerfeld der Erde. Hier unterliegen die Teilchen dem Gravitationspotenzial $\Phi = g \cdot z$ mit der Erdbeschleunigung g . Für die Energie der Teilchen gilt dann

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz. \quad (12.5.14)$$

Analog zu (12.5.3) können wir die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Orts- und Impulskordinaten des Gasteilchen in den Intervallen $[\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}]$ und $[\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}]$ liegen, schreiben als

$$\begin{aligned} p(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} &\propto e^{-\beta[(\mathbf{p}^2/2m) + mgz]} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} \\ &\propto e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2m)} e^{-\beta mgz} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p}. \end{aligned} \quad (12.5.15)$$

Die Wahrscheinlichkeit $p(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p}$ dafür, dass ein Gasteilchen unabhängig von seiner Lage einen Impuls im Intervall $[\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}]$ hat, ist

$$\begin{aligned} p(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p} &\propto \int_{\text{Vol}} p(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} \\ &= C e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2m)} d^3 \mathbf{p}, \end{aligned} \quad (12.5.16)$$

wobei C eine Proportionalitätskonstante ist. Dies bedeutet, dass die Impulsverteilung und somit die Geschwindigkeitsverteilung die gleiche ist wie ohne Schwerfeld.

Wir wollen jetzt die Wahrscheinlichkeit $p(z) dz$ dafür angeben, ein Teilchen in einer Höhe zwischen z und $z + dz$ anzutreffen und zwar unabhängig von seinem Impuls und seiner x - oder y -Koordinate. Durch Integration von (12.5.15) erhalten wir

$$p(z) dz = \int_{x,y} \int_{p_x, p_y, p_z} p(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dx dy dp_x dp_y dp_z, \quad (12.5.17)$$

wobei sich die Ortsintegration nur über die x - und y -Koordinaten innerhalb des Behälter erstreckt. Da (12.5.15) in zwei Faktoren zerfällt, erhalten wir

$$p(z)dz = C' e^{-\beta mgz} dz . \quad (12.5.18)$$

Für einen Behälter mit einer konstanten Querschnittsfläche ist C' eine Konstante und wir erhalten

$$p(z) = P(0) e^{-\beta mgz} . \quad (12.5.19)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Gasteilchen in der Höhe z anzutreffen, nimmt also exponentiell mit z ab. Dieses Ergebnis wird als *barometrische Höhenformel* bezeichnet. Sie beschreibt die Abhängigkeit der Luftdichte von der Höhe über der Erdoberfläche bei konstanter Temperatur.

12.5.4 Thermalisierung

Wir betrachten zwei Systeme aus unterschiedlichen Gasteilchen a und b , die sich jeweils im Gleichgewichtszustand bei unterschiedlichen Temperaturen befinden. Wir vereinigen nun beide Systeme, wodurch die Gasteilchen Stöße miteinander ausführen können. Wir wollen nach vielen Stößen, die zu einer *Thermalisierung* der beiden Gasteilchensorten führen, die mittlere Energie \bar{u} pro Gasteilchen berechnen.

Die Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen soll durch elastische Stöße erfolgen. Im Schwerpunktsystem ist die Geschwindigkeit der Teilchen

$$\mathbf{v}_a^s = \mathbf{v}_a - \mathbf{v}^s \quad \text{und} \quad \mathbf{v}_b^s = \mathbf{v}_b - \mathbf{v}^s \quad (12.5.20)$$

$$\mathbf{v}^s = \frac{m_a \mathbf{v}_a - m_b \mathbf{v}_b}{m_a + m_b} , \quad (12.5.21)$$

wobei \mathbf{v}^s die Geschwindigkeit des Schwerpunkts der beiden Teilchen ist. Für den elastischen Stoß gilt

$$(\mathbf{v}^s)' = \mathbf{v}^s \quad |(\mathbf{v}_a^s)'| = |\mathbf{v}_a^s| \quad |(\mathbf{v}_b^s)'| = |\mathbf{v}_b^s| , \quad (12.5.22)$$

wobei die gestrichelten Größen nach dem Stoß gelten sollen. Die Änderung der kinetischen Energie des Gasteilchens a durch den elastischen Stoß ergibt sich mit (12.5.22) zu

$$\delta u_a = u_a' - u_a = m_a \mathbf{v}^s [(\mathbf{v}_a^s)' - \mathbf{v}_a^s] . \quad (12.5.23)$$

Da für das gesamte System $\delta U = 0$ gelten muss, muss auch der Mittelwert aller δu_a verschwinden und wir erhalten mit (12.5.23)

$$\langle \delta u_a \rangle = 0 = \langle (\mathbf{v}_a^s)' \cdot \mathbf{v}^s \rangle = \langle \mathbf{v}_a^s \cdot \mathbf{v}^s \rangle . \quad (12.5.24)$$

Durch Umschreiben ins Laborsystem erhalten wir

$$\left\langle \frac{m_b}{m_a + m_b} (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b) \cdot \frac{m_a \mathbf{v}_a + m_b \mathbf{v}_b}{m_a + m_b} \right\rangle = 0 \quad (12.5.25)$$

oder

$$\langle (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b)(m_a \mathbf{v}_a + m_b \mathbf{v}_b) \rangle = 0 \quad (12.5.26)$$

und somit

$$\langle m_a \mathbf{v}_a^2 - m_b \mathbf{v}_b^2 + (m_b - m_a)(\mathbf{v}_a \mathbf{v}_b) \rangle = 0 . \quad (12.5.27)$$

Das betrachtete System soll völlig isotrop sein. Das bedeutet, dass keine Geschwindigkeitsrichtung ausgezeichnet ist. Folglich sind \mathbf{v}_a und \mathbf{v}_b beide unabhängig voneinander gleichmäßig über alle Richtungen verteilt. Aus diesem Grund ist

$$\langle \mathbf{v}_a \mathbf{v}_b \rangle = v_a v_b \langle \cos(\mathbf{v}_a, \mathbf{v}_b) \rangle = 0 . \quad (12.5.28)$$

Setzen wir dies in (12.5.27) ein, so erhalten wir

$$\langle m_a v_a^2 \rangle = \langle m_b v_b^2 \rangle \quad (12.5.29)$$

$$\text{oder} \quad \bar{u}_a = \bar{u}_b = \bar{u} . \quad (12.5.30)$$

Wir sehen, dass sich der Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Teilsystemen eingestellt hat, wenn die mittlere Energie der Teilchen gleich ist. Im Mittel wird dann bei den Stößen keine Energie mehr übertragen. Wichtig ist, dass *im Gleichgewichtszustand die mittlere Energie und nicht etwa die mittlere Geschwindigkeit der beiden Gasteilchensorten denselben Wert hat*. Deshalb besitzen in Luft bei festgehaltener Temperatur die Stickstoff und Sauerstoffmoleküle nicht dieselbe mittlere Geschwindigkeit.

Eine häufig vorkommende Situation ist diejenige, dass ein System vorliegt, das sich nicht im Gleichgewicht befindet und an ein großes, als Wärmebad wirkendes Gleichgewichtssystem angekoppelt wird. Die

beiden Systeme erreichen dann den Gleichgewichtszustand des Bades, da die Ankopplung des Nichtgleichgewichtssystems eine vernachlässigbare Störung des Bades darstellt. Man spricht dann von der Thermalisierung des an das Bad angekoppelten Systems.

Ein Beispiel für diesen Prozess ist die Thermalisierung von Neutronen, die bei der Kernspaltung entstehen. Die bei der Spaltung des Urankernes ${}_{92}^{235}\text{U}$ entstehenden Neutronen haben Energien im Bereich von MeV. Da die Wahrscheinlichkeit einer neutroneninduzierten Spaltung von ${}_{92}^{235}\text{U}$ aber mit sinkender Neutronenenergie stark zunimmt, will man die Spaltneutronen abbremsen. Dies geschieht, indem man die Neutronen durch ein auf Zimmertemperatur befindliches Medium laufen lässt, das die Brennstäbe umgibt. In diesem Moderator genannten Medium werden die schnellen Neutronen durch elastische Stöße thermalisiert, wodurch sie mittlere Energien erreichen, die der thermischen Energie $k_B T$, also etwa 25 meV bei Raumtemperatur, entsprechen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Neutronen entspricht sehr gut einer Maxwell-Verteilung. Thermische Neutronen werden auch für die Neutronenbeugung benötigt, da ihre de Broglie Wellenlänge im Bereich von einigen Ångström liegt und damit sehr gut für die Untersuchung von Kristallstrukturen geeignet ist, deren Gitterparameter in der gleichen Größenordnung liegen. Will man die de Broglie Wellenlänge dem jeweiligen Experiment anpassen, so kann man den Moderator kühlen (z.B. gekühlter D_2O Moderator zur Erzeugung kalter Neutronen) oder erwärmen (z.B. heißer Graphit-Moderator zur Realisierung einer heißen Quelle).

Zusammenfassung

- Ein Ensemble, das ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht repräsentiert und gemäß dem Grundpostulat der statistischen Physik gleichmäßig über alle zugänglichen Systemzustände verteilt ist, bezeichnen wir als *mikrokanonisches Ensemble*.
- Ein Ensemble aus Systemen im Gleichgewicht, die alle mit einem Wärmebad der Temperatur τ in thermischem Kontakt stehen, sind gemäß

$$p(\varepsilon_k) = \frac{e^{-\varepsilon_k/\tau}}{\sum_k e^{-\varepsilon_k/\tau}}$$

über die Systemzustände verteilt. Wir bezeichnen dieses Ensemble als *kanonisches Ensemble* und die dazugehörige Verteilungsfunktion als *kanonische Verteilung*.

Die absolute Wahrscheinlichkeit, dass wir das System mit einer Energie ε_k antreffen, ist durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$p(\varepsilon_k) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right)}{Z}$$

gegeben mit der Zustandssumme

$$Z(\tau) \equiv \sum_{\varepsilon_k} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right).$$

Die Summation in der Zustandssumme erstreckt sich über die Boltzmann-Faktoren aller Zustände, für die die Teilchenzahl N konstant ist.

- Ein Ensemble aus Systemen im Gleichgewicht, die alle mit einem Reservoir in thermischem und diffusivem Kontakt stehen, sind gemäß

$$p(\varepsilon_k) = \frac{e^{-(\varepsilon_k - N\mu)/\tau}}{\sum_k e^{-(\varepsilon_k - N\mu)/\tau}}$$

über die Systemzustände verteilt. Wir bezeichnen dieses Ensemble als *großkanonisches Ensemble* und die dazugehörige Verteilungsfunktion als *großkanonische Verteilung*.

Die absolute Wahrscheinlichkeit, dass wir das System mit einer Energie ε_k und einer Teilchenzahl N antreffen, ist durch

$$p(N, \varepsilon_k) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_k(N) - N\mu}{\tau}\right)}{\tilde{Z}}$$

gegeben mit der großen Zustandssumme

$$\tilde{Z}(\tau) \equiv \sum_N \sum_{\varepsilon_k} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k(N) - N\mu}{\tau}\right).$$

Die Summation in der großen Zustandssumme erstreckt sich über die Gibbs-Faktoren aller Zustände.

- Für ein großkanonisches Ensemble erhalten wir aus der großen Zustandssumme die mittlere Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \tilde{Z}$$

und die mittlere Energie

$$\langle \varepsilon \rangle = \left(\mu \tau \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial (1/\tau)} \right) \ln \tilde{Z}.$$

- Für ein kanonisches Ensemble erhalten wir aus der Zustandssumme die die mittlere Energie

$$\langle \varepsilon \rangle = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z,$$

die vom System geleistete Arbeit

$$dW = \tau \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV$$

und somit mit $dW = p dV$ den Druck

$$p = \tau \frac{\partial \ln Z}{\partial V}.$$

- Für die klassische Zustandssumme eines idealen Gases erhalten wir

$$\ln Z = N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right],$$

woraus wir als Zustandsgleichung

$$p V = N k_B T,$$

sowie für die mittlere Energie pro Molekül

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

und für die spezifische Wärme bei konstanten Volumen

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B$$

erhalten.

- Die klassische Abzählmethode, d.h. die Annahme, dass die Gasteilchen unterscheidbar sind, gilt gut im Bereich, in dem der mittlere Teilchenabstand groß gegenüber der de Broglie Wellenlänge ist:

$$\bar{R} \gg \lambda_{dB}.$$

Bedingung für klassische Beschreibung

- Im Bereich der klassischen Beschreibung gilt der Gleichverteilungssatz, nach dem die mittlere Energie pro Teilchen und Freiheitsgrad

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

ist.

- Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen eines idealen Gases ist

$$f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v}.$$

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

Daraus ergeben sich die Verteilungen für den Geschwindigkeitsbetrag

$$F(v) dv = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

Verteilung des Geschwindigkeitsbetrags

und für eine Geschwindigkeitskomponente

$$g(v_x) dv_x = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x.$$

Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente