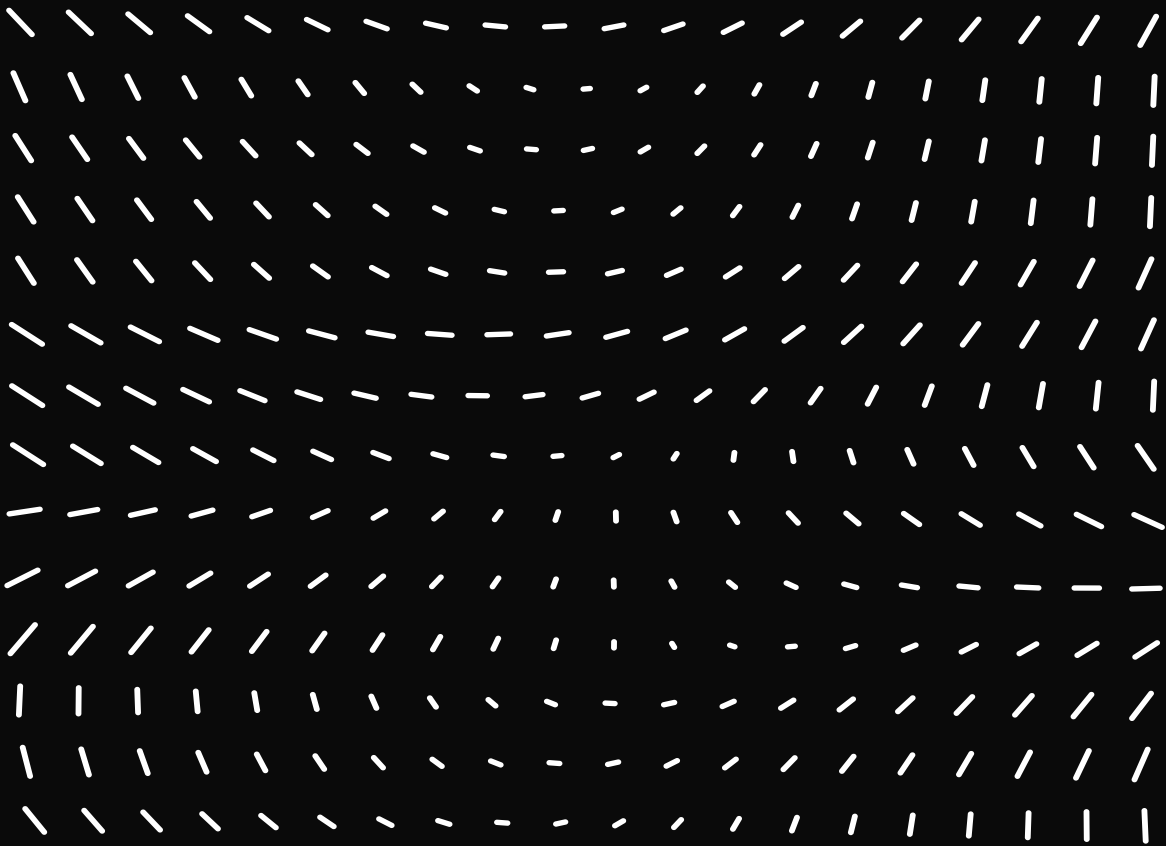


Statistische Physik Theo Fb

Th. Schwetz-Mangold (KIT SS2021)

VO 2: Maxwell-Verteilung
klass. Gleichverteilungssatz



Anwendungen:

-) Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung
-) klass. Näherung d. einatom. id. Gas
-) chemische Reakt./Massenwirkungsgesetz
-) klass. Gleichverteilungssatz

Maxwell'sche Geschwindigkeitsvert.

freies Teilchen (klassisch) in Volumen V

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{x}), \quad U(\vec{x}) = \begin{cases} 0 & \text{in } V \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

$$Z_1 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x \int d^3p e^{-\beta H} =$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\int d^3x e^{-\beta U(\vec{x})}}_V \underbrace{\int d^3p e^{-\frac{\vec{p}^2}{2m\hbar T}}}_{4\pi \int_0^\infty dp p^2}, \quad 1^2 = \frac{p^2}{2m\hbar T}$$

$$z_1 = \frac{V (2\pi m kT)^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3} \cdot \underbrace{4\pi \int_0^\infty dt t^2 e^{-t^2}}_{\frac{\sqrt{\pi}}{4}} = \frac{V (2\pi m kT)^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3}$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m kT}} \dots \text{thermische Wellenlänge}$$

$$z_1 = \frac{V}{\lambda^3}$$

Verhältnis zw. verfügb. Vol.
und d. QM „Größe“ d. Teilchens

⇒ Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen einen
Impuls d^3p um $\vec{p}$ hat:

$$\frac{V}{(2\pi \hbar)^3} z_1 e^{-\frac{\vec{p}^2}{2m kT}} d^3p \rightarrow d^3p \rightarrow 4\pi p^2 dp$$

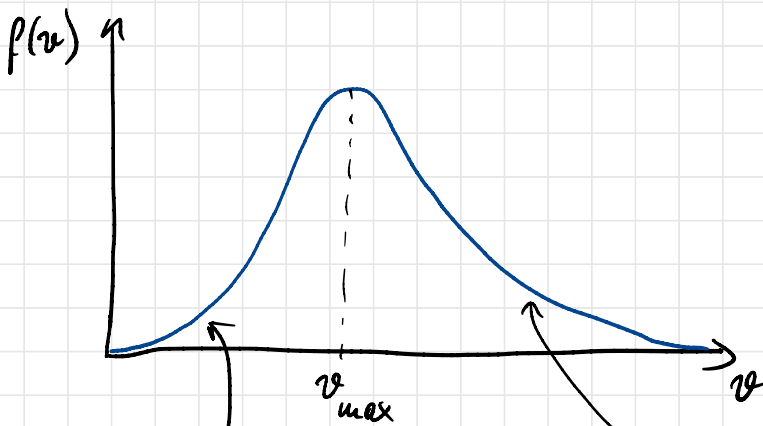
$$\rightarrow \frac{4\pi m^3 V}{(2\pi \hbar)^3 z_1} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

$m\vec{v} = \vec{p}$

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

Maxwell -
Verteilung

-) klassische Verteilung (u.a. $\hbar$)
-) Normiert: $\int_0^\infty dv f(v) = 1$



$$\frac{df}{dv} = 0 \Rightarrow$$

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\downarrow \text{kin. } E \sim kT$$

Zunahme des Phasenraums
für wachsende v

Boltzmann faktor
Unterdrückung

$$e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \text{ für } \frac{mv^2}{2} \gg kT$$

bsp.: Luft bei Zimmertemperatur $m \sim 30 \frac{\text{GeV}}{c^2}$

$$kT \sim 0.025 \text{ eV} \Rightarrow v_{\max} \approx 400 \text{ m/s}$$

$\leftrightarrow$ Schallgeschw.

•) für viele Teilchen:

$N f(v) dv$: Anzahl d. Teilchen mit
Geschw. in $[v, v+dv]$

klass. Näherung d. einatomigen id. Gas

$$Z = \frac{1}{N!} z_1^N, \quad z_1 = \frac{V}{\lambda^3}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{m k T}}$$

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

$F = -k T \ln Z$, Stirling

$$Y = \exp(z_1 e^{\beta \mu}) = \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta \mu}\right)$$

$$J = -k T \frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \stackrel{(*)}{=} -P V$$

$$\uparrow$$
$$J = -k T \ln Y$$

$\uparrow$ Thermodyn.

•) therm. Zustandsgleichung:

$$N = - \frac{\partial J}{\partial \mu} = \frac{V e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \stackrel{(*)}{=} \frac{P V}{k T}$$

$$\bullet) S(T, V, N) = - \frac{\partial F}{\partial T} = N k \left(\ln \frac{V}{N \lambda^3} + 1 \right) -$$

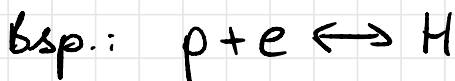
$$S = N k \left[\ln \frac{V}{N \lambda^3} + \frac{5}{2} \right]$$

Sackur-Tetrode

$$- \frac{3 N k T}{\lambda} \frac{d\lambda}{dT} = - \frac{3}{2} \frac{N k}{T}$$

Chemische Reaktionen / Massenwirkungsgesetz

Reaktion $\sum_i X_i \nu_i = 0$



$$\nu_p = \nu_e = 1$$

$$\nu_H = -1$$

im Gleichgewicht: $\sum_i \mu_i \nu_i = 0$

berechne μ_i mit Hilfe von z_i :

$$F = -kT \ln z, \quad \mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i}$$

•) Ann.: alle X_i ideales Gas, klassisch
Vereinfachung:

•) muss unterschiedliche Grundzustände
der X_i berücksichtigen:

$$z = \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{-\beta E_0} \sum_r e^{-\beta (E_r - E_0)}$$

für klass. z_i : $z_i \propto \int d^3p \, e^{-\frac{\vec{p}^2}{2mkT}}$

Grundzust.: für $E_{kin} = 0$

• Entartungen (z. B. Spinzustände): g

$$\Rightarrow z_1 = g z_k e^{-\beta E_0}, \quad z_k = \frac{V}{\lambda^3}$$

$$\Rightarrow z^{(i)} = \frac{1}{N_i!} \left(z_1^{(i)} \right)^{N_i} = \frac{1}{N_i!} \left(g_i \frac{V}{\lambda_i^3} e^{-\beta E_0^{(i)}} \right)^{N_i}$$

$$F^{(i)} = -kT \ln z^{(i)} = -kT N_i \left(\ln \frac{z_1^{(i)}}{N_i} + 1 \right)$$

$$\mu^{(i)} = \frac{\partial F^{(i)}}{\partial N_i} = -kT \ln \frac{z_1^{(i)}}{N_i}$$

$$\mu^{(i)} = -kT \ln \left[\frac{g_i kT}{\lambda_i^3 C_i p} \right] + E_0^{(i)}$$

← beiträgt g_i von $E_0^{(i)}$ zum Chem. Pot.

$C_i \dots$ Konzentration: $\frac{V}{N_i} = \frac{V}{N} \frac{N}{N_i} = \frac{kT}{p C_i}$

$\swarrow \frac{kT}{p}$
 $\searrow \frac{1}{C_i}$

$$\sum_i \mu_i \gamma_i = 0 \Rightarrow$$

$$\prod_i C_i^{\gamma_i} = \prod_i \left(\frac{kT g_i e^{-\beta E_0^{(i)}}}{\lambda_i^3 p} \right)^{\gamma_i}$$

Bsp.: $p + e \leftrightarrow H$

es gilt: $g_e = g_p = 2$, $g_H = 4$

$m_p \approx m_H$, $c_p = c_e$ (neutrales Syst.)

$$\Rightarrow \frac{C_p^2}{C_H} = \left(\frac{g_e g_p}{g_H} \right) \left(\frac{m_e}{\hbar^2 2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(kT)^{\frac{5}{2}}}{p} e^{-\frac{B}{kT}}$$

$$B = E_0^{(p)} + E_0^{(e)} - E_0^{(H)} = 13,6 \text{ eV}$$

o f. freies Elektron

Bindungs-
energie des
Elektrons

$$\hat{=} 1,5 \times 10^5 \text{ K}$$

Saha-Gleichung

Anwendungen:

- > Ionisation d. Sonnenoberfläche
- > kosmische Hintergrundstrahlung

(-> UEG WS)

klassische Gleichverteilungssatz

sei $H(q, p) = H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$

berechne:

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}}$$

verwend klass. Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \frac{1}{Z (2\pi\hbar)^f} \int \prod_{j=1}^f dq_j dp_j e^{-\beta H} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\beta H} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial p_i}$$

es sei $p_i e^{-\beta H} \Big|_{p_i = \pm \infty} = 0 \Rightarrow$ partielle Integration, Randterme verschwinden

$$\Rightarrow \underline{\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}}} = \frac{kT}{Z (2\pi\hbar)^f} \underbrace{\int \prod_j dq_j dp_j e^{-\beta H}}_Z = kT$$

analog für $\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}}$, $q_i e^{-\beta H} \Big| = 0$
Rand d.
 q_i Integration

$$\Rightarrow \underline{\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}}} = kT$$

Gleichverteilungssatz

Fall: sei $H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q_i^2 \right)$

harmon. Oszillator

$$\Rightarrow p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i^2}{m}, \quad q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = m\omega^2 q_i^2$$

Gleichverteilungs-:

$$\overline{\frac{p_i^2}{2m}} = \frac{m\omega^2}{2} \overline{q_i^2} = \frac{kT}{2}$$

↑
mittl. kin. Energie

←
mittl. potentielle Energie

allg. Satz: jede Variable, die quadratisch in H eingeht liefert einen Beitrag $\frac{kT}{2}$ zur mittleren Energie

Bsp.:

•) Einatomeniges id. Gas

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m}$$

jedes Teilchen und jede Raumrichtung
gleichen Beitrag

Gleich vert.-S.:

$$\overline{H} = 3N \cdot \frac{kT}{2} \Rightarrow \underline{E = \frac{3}{2} NkT}$$

Bem.: q_k ... Koordinaten der N Teilchen

$$\frac{\partial H}{\partial q_k} = 0 \Rightarrow \text{kein Beitrag zur Energie}$$

•) Zweiatomiges ideales Gas

Molekülen aus 2 Atomen ($N_2, O_2, \dots$)

-) translatorische
-) Rotations-
-) Vibrations-Freiheitsgrade

⇒ 7 quadratische Variablen:

$$\underbrace{p_x, p_y, p_z}_{\text{Transl.}}, \underbrace{p_\phi, p_\theta}_{\text{Rot.}}, \underbrace{p_\xi, \xi}_{\text{Vibration}}$$

Gleichvert.-S.: $\overline{H^{(1)}} = \frac{7}{2} kT$

⇒ $E = \frac{7}{2} NkT$

spezifische Wärme pro Teilchen $c_v = \frac{7}{2} k$

klass. Beschr. ABER: QM wichtig !

⇒ Abweichungen von $c_v = \frac{7}{2} k$