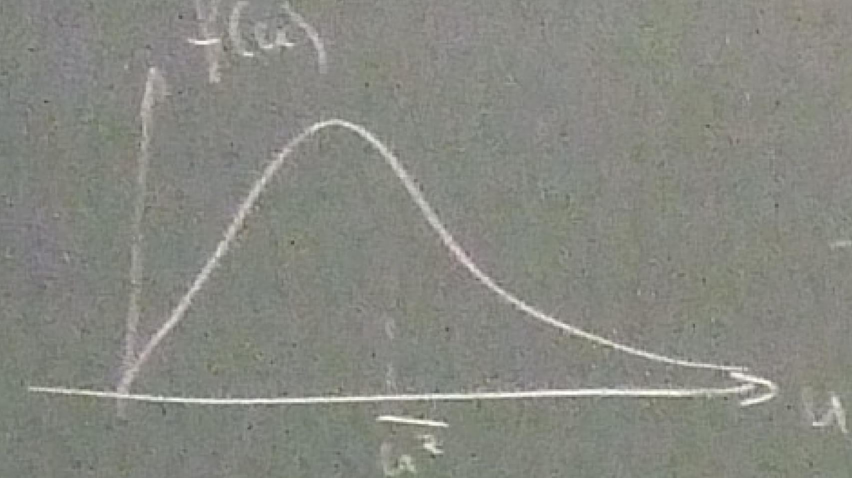
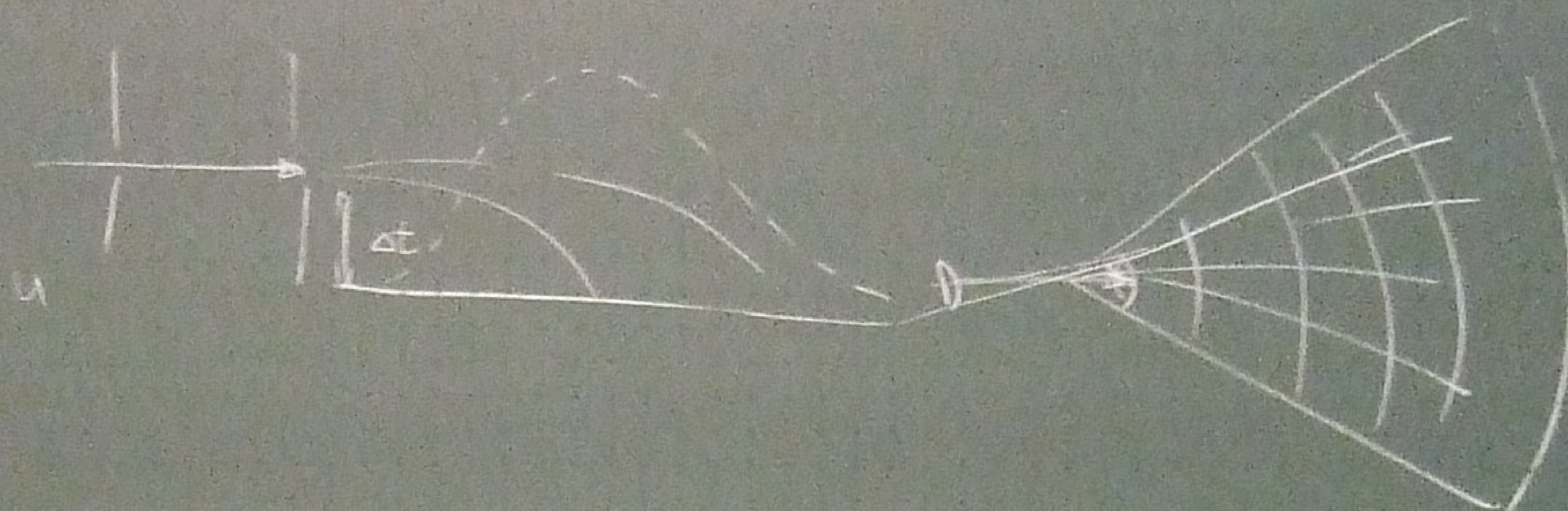
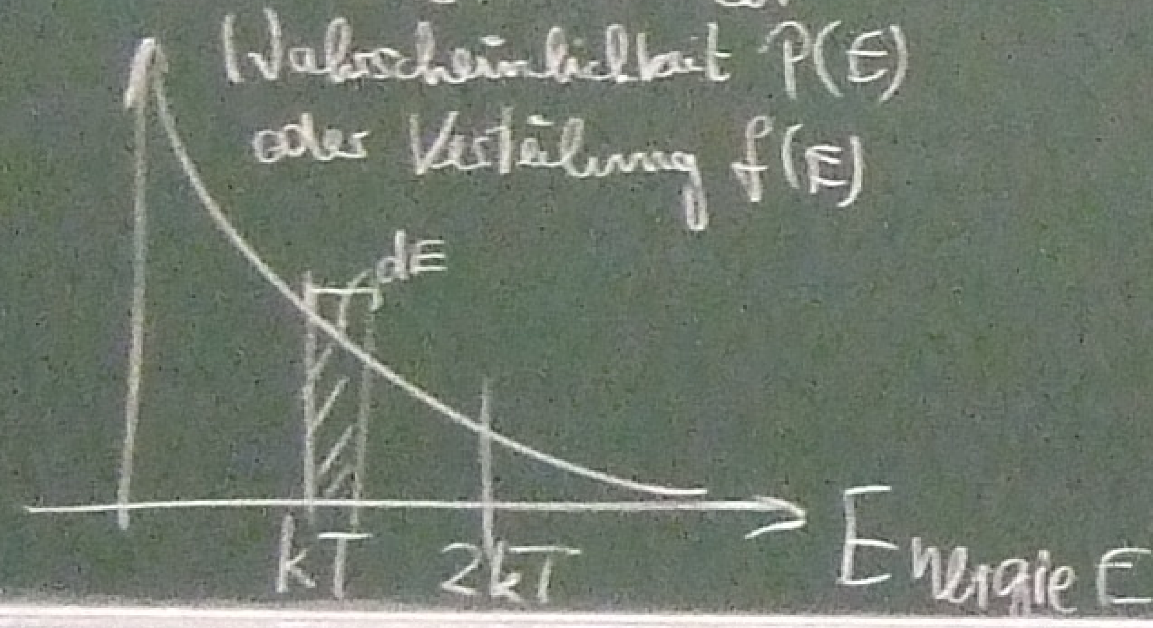




Wiederholung Boltzmann-Faktor

Zustände mit Energie größer als kT sind exponentiell unwahrscheinlich.



Bisher: Quantisierte Systeme:

Wahrscheinlichkeit $P(E(s))$ ein Zustand s zu finden hängt von $E(s)$ ab:

$$P(s) = \frac{e^{-E(s)/kT}}{\sum_s e^{-E(s)/kT}}$$

Nun aber auch: Klassischen Systeme: E nimmt alle Werte an:

Wahrscheinlichkeit nur durch Integration über Verteilung (Distribution) $f(E)$

$$P(E, E+\Delta E) = \int_E^{E+\Delta E} \underbrace{C \cdot e^{-E/kT}}_{f(E)} \, dE$$

$f(E) \leftarrow$ Wahrscheinlichkeit pro Energie

oder: $dP = f(E)\,dE$ vor der Integration

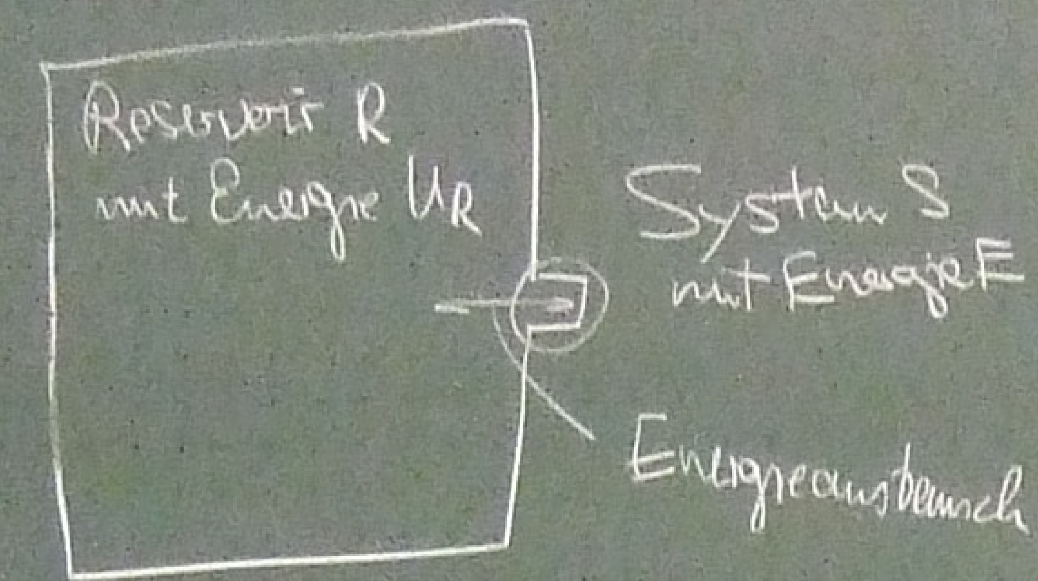
Später: $dP = \frac{dN}{N} = f(u)\,du$

du: Geschwindigkeitsfenster

$f(u)$: Verteilung: Wahrscheinlichkeit pro Geschwindigkeit

Mikrokanonische Herleitung des Boltzmann-Faktors

Abstrakt



– Halte die Gesamtenergie $U = E + U_R$ fest und erlaube den Austausch von Energie zwischen S und R [Bisher: kanonische Potentiale U, H, F, G tauschen Temperatur aus]

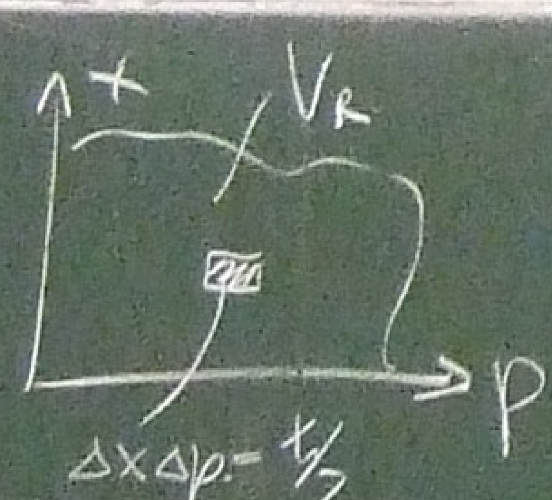
Wir nehmen 2 Zustände des kleinen Systems mit Energien E_1 und E_2. Wir errechnen die Wahrscheinlichkeit $P(E_1)$ und $P(E_2)$, indem wir die Wahrscheinlichkeit des großen Reservoirs (also minus S) betrachten.

Annahme: Alle Mikrozustände sind gleich wahrscheinlich. Die Zahl dieser Mikrozustände $\Omega_R(U-E_1)$ oder $\Omega_R(U-E_2)$ des Reservoirs geben die Wahrscheinlichkeit P des Systems vor:

$$\frac{P(E_1)}{P(E_2)} = \frac{\Omega_R(U-E_1)}{\Omega_R(U-E_2)}$$

Herleitung am idealen Gas

Die Zahl der Mikrozustände Ω ist wegen der Heisenberg'schen Unschärferelation $\Delta p \Delta x \leq \hbar/2$ proportional zum Phasenraumvolumen V_p



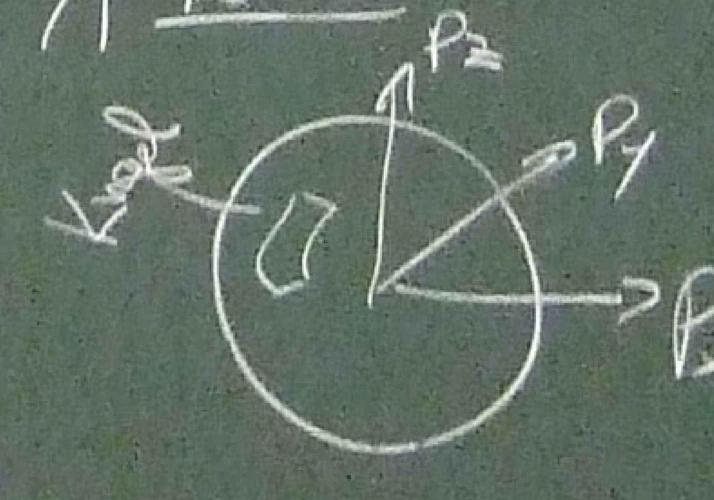
$$\Omega = \frac{2V_p}{\hbar} \sim V_p$$

Beim idealen Gas trägt nur der Impuls die Energie.

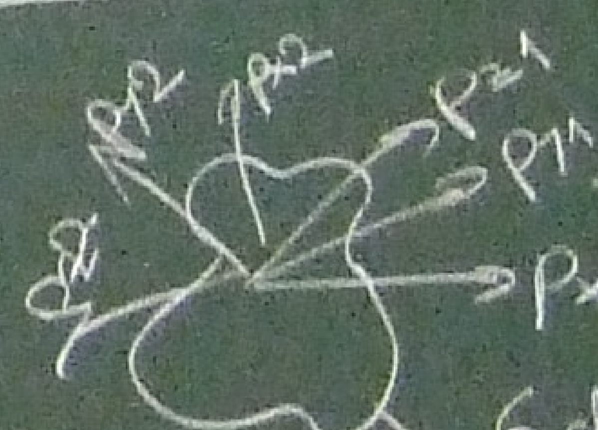
→ nur Impulsraum betrachten.

Ohne energetische Randbedingung:

1 Teilchen

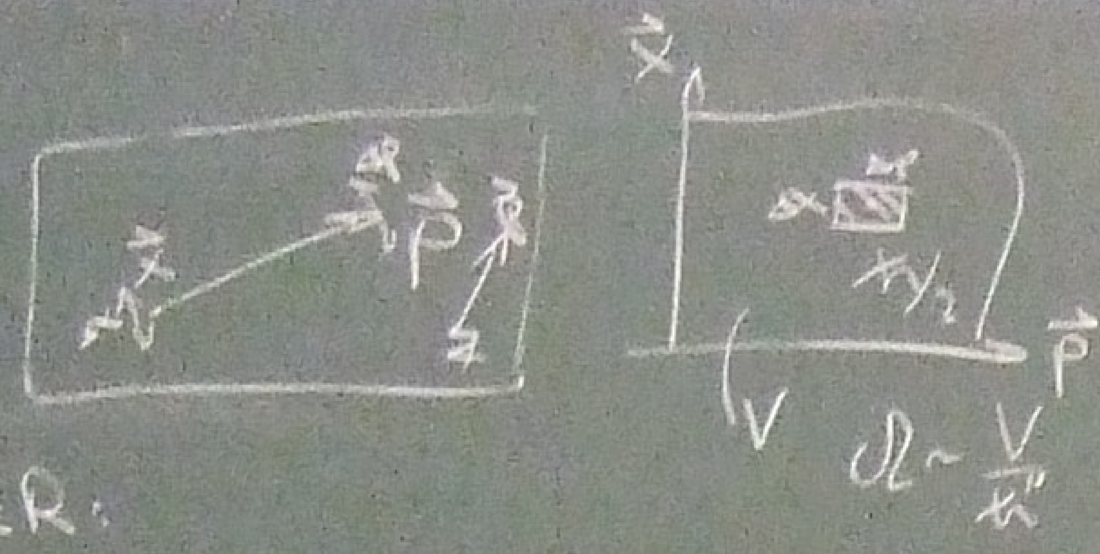


2 Teilchen



Allg.

→ 3N dim. Kugel



ABER:

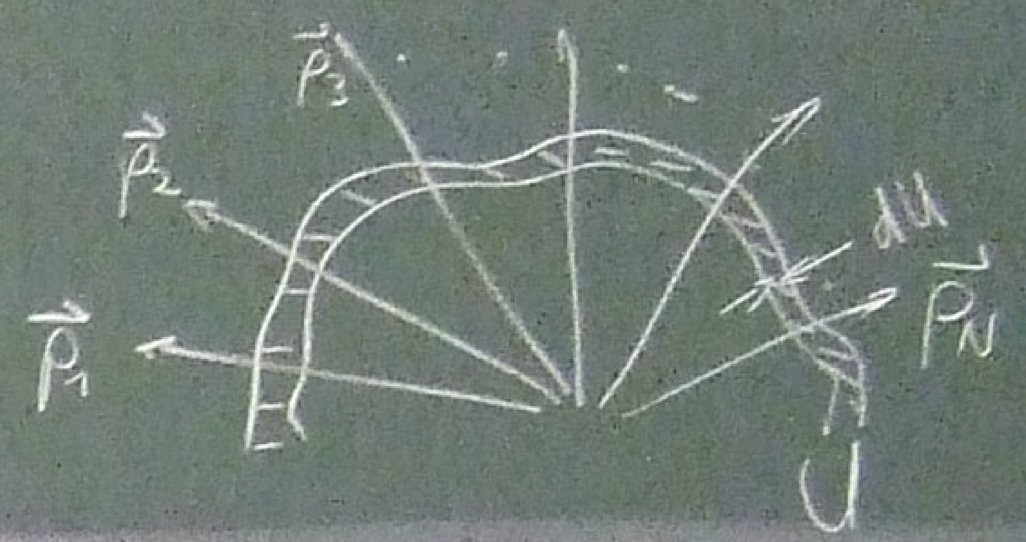
Gesamtenergie des idealen Gases

$$U = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\left(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2\right)$$

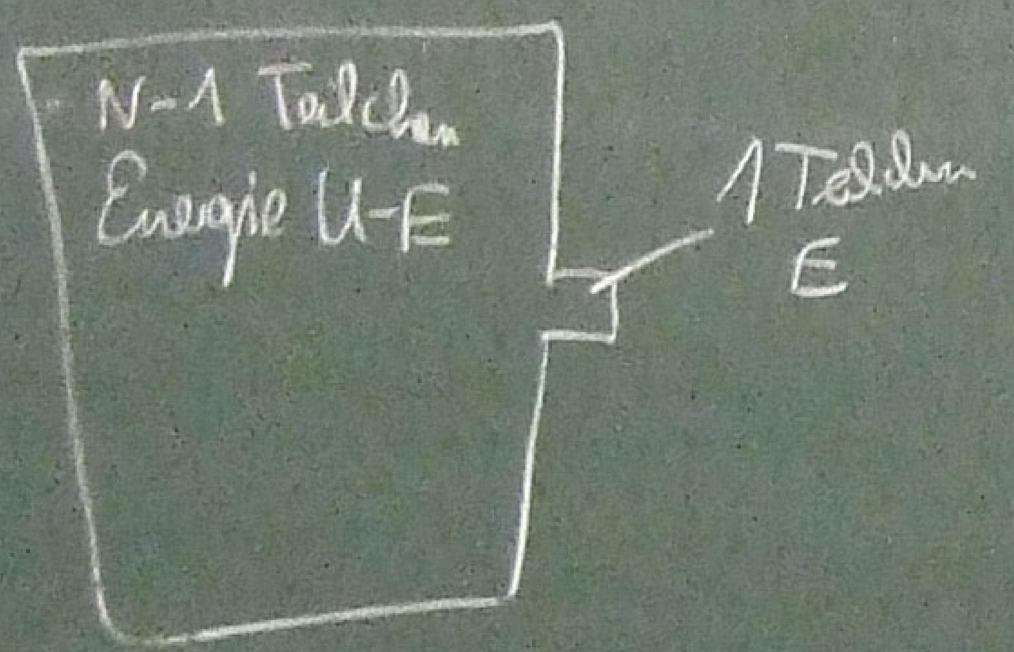
$$= \frac{3}{2} NkT = \text{const.}$$

Wegen der Randbedingung $U = \text{const}$ ist die Zahl $\Omega(U)$ der makroskopisch ununterscheidbaren Mikrozustände des Gases proportional zur Oberfläche der 3N dimensionalen Kugel

$$\Omega(U) \sim (\underbrace{R_{3N}}_{\text{Radius im Impulsraum}})^{3N-1}\, dU \sim (\sqrt{U})^{3N-1} \cdot dU$$



Mikrokanonisches Argument



$$\left(1 + \frac{1}{1000}\right)^{1000} = 2.717 \quad (e = 2.7183)$$

benutzen:

$$\frac{P(E_1)}{P(E_2)} = \frac{\Omega_R(U-E_1)}{\Omega_R(U-E_2)} = \frac{\left(\sqrt{U-E_1}\right)^{3N-1-3}}{\left(\sqrt{U-E_2}\right)^{3N-4}} \underset{U=\frac{3}{2}NkT}{=} \frac{\left(\frac{3}{2}NkT - E_1\right)^{\frac{3N-4}{2}}}{\left(\frac{3}{2}NkT - E_2\right)^{\frac{3N-4}{2}}}$$

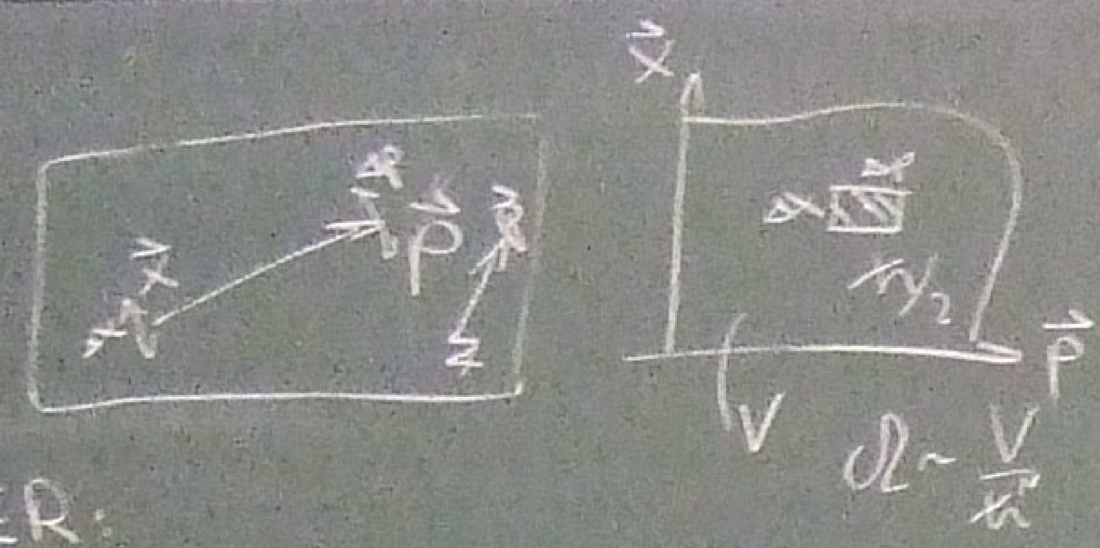
$$= \frac{\left(1 - \frac{2E_1}{3NkT}\right)^{\frac{3N-4}{2}}}{\left(1 - \frac{2E_2}{3NkT}\right)^{\frac{3N-4}{2}}} \xrightarrow{N \to \infty} \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_2/kT}}$$

$$\lim_{z \to \infty}\left(1 - \frac{a}{z}\right)^z$$

$$z = \frac{3N}{2}\,;\; a = \frac{E_i}{kT}$$

$$P(E_i) = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}\,;$$

Anschaulich: Damit ein Teilchen viel Energie bekommt, müssen andere „gleichzeitig" in einen etwas weniger energetischen Zustand gehen, damit die Energieerhaltung erfüllt bleibt ($U = \text{const}$). Dieses „parallele" agieren der anderen Teilchen exponentiell unwahrscheinlich ist.



ABER:

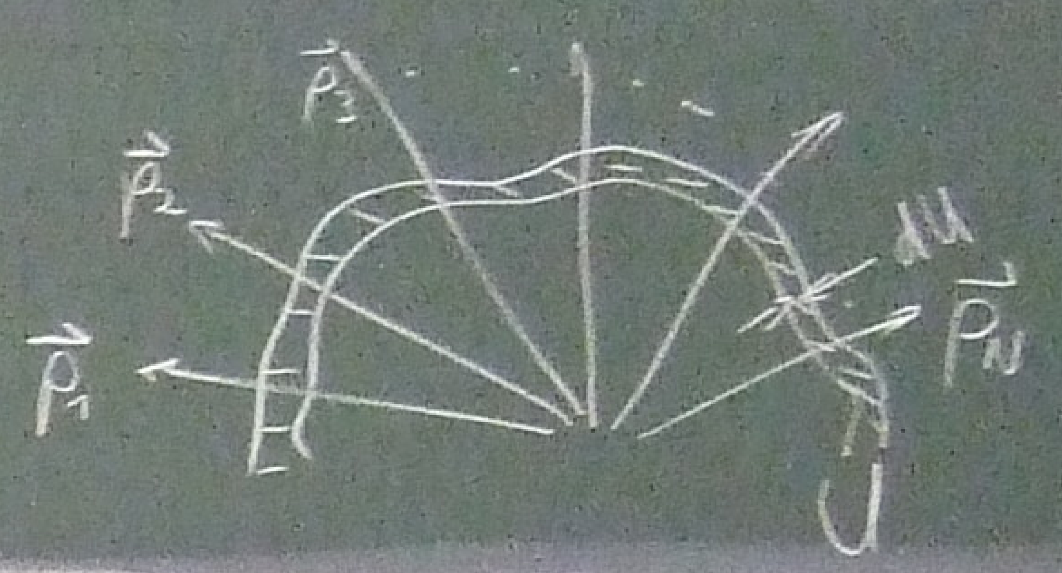
Gesamtenergie des idealen Gases

$$U = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\left(p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2\right)$$

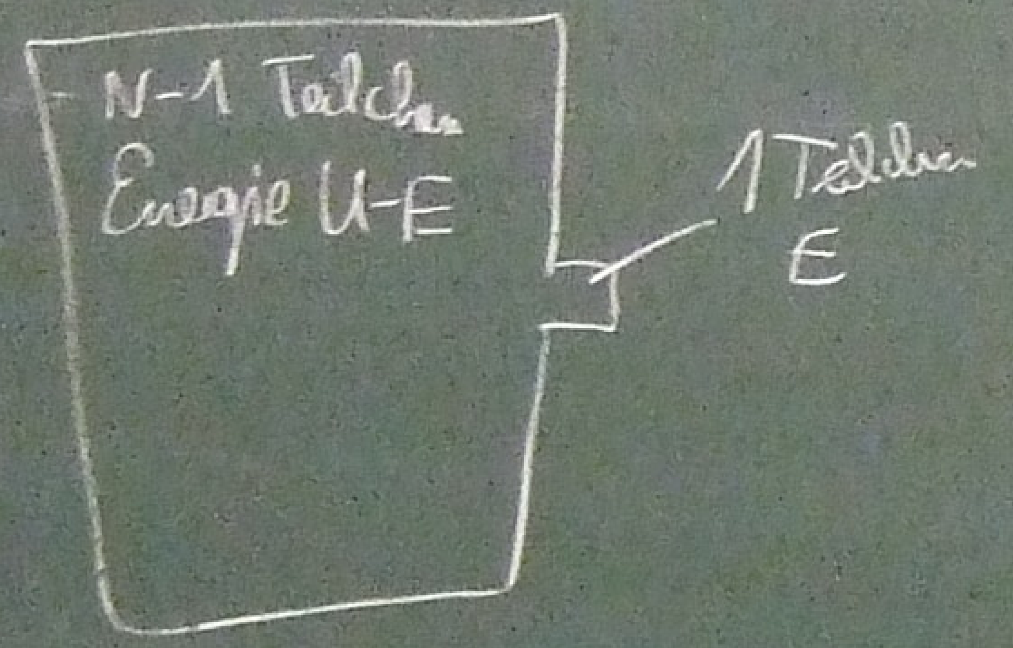
$$= \frac{3}{2} NkT = \text{const.}$$

Wegen der Randbedingung U=const ist die Zahl $\Omega(U)$ der makroskopisch ununterscheidbaren Mikrozustände des Gases proportional zur Oberfläche der 3N dimensionalen Kugel

$$\Omega(U) \sim \underbrace{(R_{3N})}_{\text{Radius im Impulsraum}}^{3N-1} dU \sim (\sqrt{U})^{3N-1} \cdot dU$$



Mikrokanonisches Argument



$$\left(1 + \frac{1}{1000}\right)^{1000} = 2.717 \quad (e = 2.7183)$$

benutzen:

$$\frac{P(E_1)}{P(E_2)} = \frac{\Omega_R(U-E_1)}{\Omega_R(U-E_2)} = \frac{\left(\sqrt{U-E_1}\right)^{3N-1-3}}{\left(\sqrt{U-E_2}\right)^{3N-4}} \underset{U=\frac{3}{2}NkT}{=} \frac{\left(\frac{3}{2}NkT - E_1\right)^{\frac{3N-4}{2}}}{\left(\frac{3}{2}NkT - E_2\right)^{\frac{3N-4}{2}}}$$

$$= \frac{\left(1 - \frac{2E_1}{3NkT}\right)^{\frac{3N-4}{2}}}{\left(1 - \frac{2E_2}{3NkT}\right)^{\frac{3N-4}{2}}} \xrightarrow{N \to \infty} \frac{e^{-E_1/kT}}{e^{-E_2/kT}}$$

$$\lim_{z \to \infty}\left(1 - \frac{a}{z}\right)^z \qquad z = \frac{3N}{2};\ a = \frac{E_i}{kT}$$

$$P(E_i) = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}};$$

<u>Anschaulich:</u> Damit ein Teilchen viel Energie bekommt, müssen andere „gleichzeitig" in einen etwas weniger energetischen Zustand gehen, damit die Energieerhaltung erfüllt bleibt (U = const). Dieses „parallele" agieren der anderen Teilchen exponentiell unwahrscheinlich ist.

Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung

Für einen Translationsfreiheitsgrad (x-Koordinate) ist nach Boltzmann der Bruchteil der Moleküle mit Geschw. zwischen u_x und $u_x + du_x$

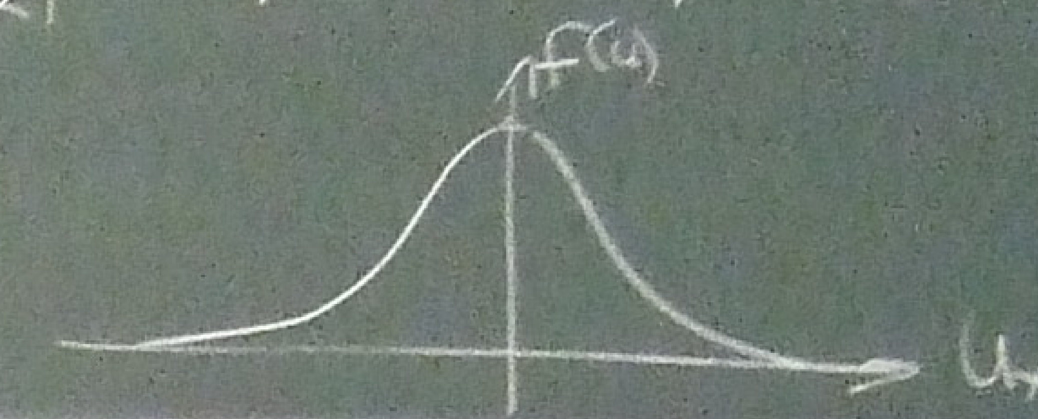
$$dP = \frac{dN}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{mu_x^2}{2kT}\right) du_x}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mu_x^2}{2kT}\right) du_x}$$

Normierung Vergleich Gaußverteilung

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

$$\sigma^2 = kT/m$$

$$dP = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, \exp\left(-\frac{mu_x^2}{2kT}\right) du_x = f(u_x)\, du_x$$



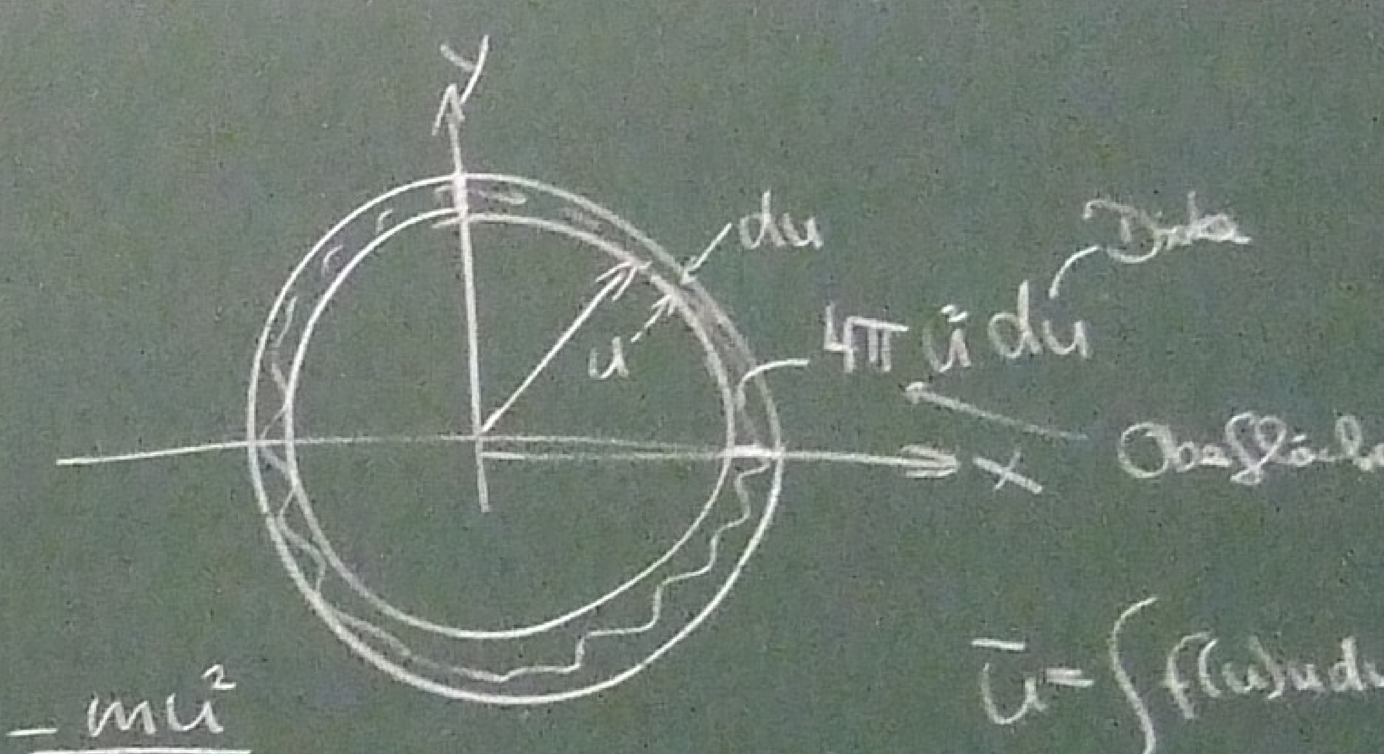
Nach der Wahrscheinlichkeitsregel des „sowohl als auch" gilt dreidimensional:

$$dP = \frac{dN}{N} = f(u_x) \cdot f(u_y)\, f(u_z)\, \underbrace{du_x\, du_y\, du_z}_{4\pi u^2 \cdot du}$$

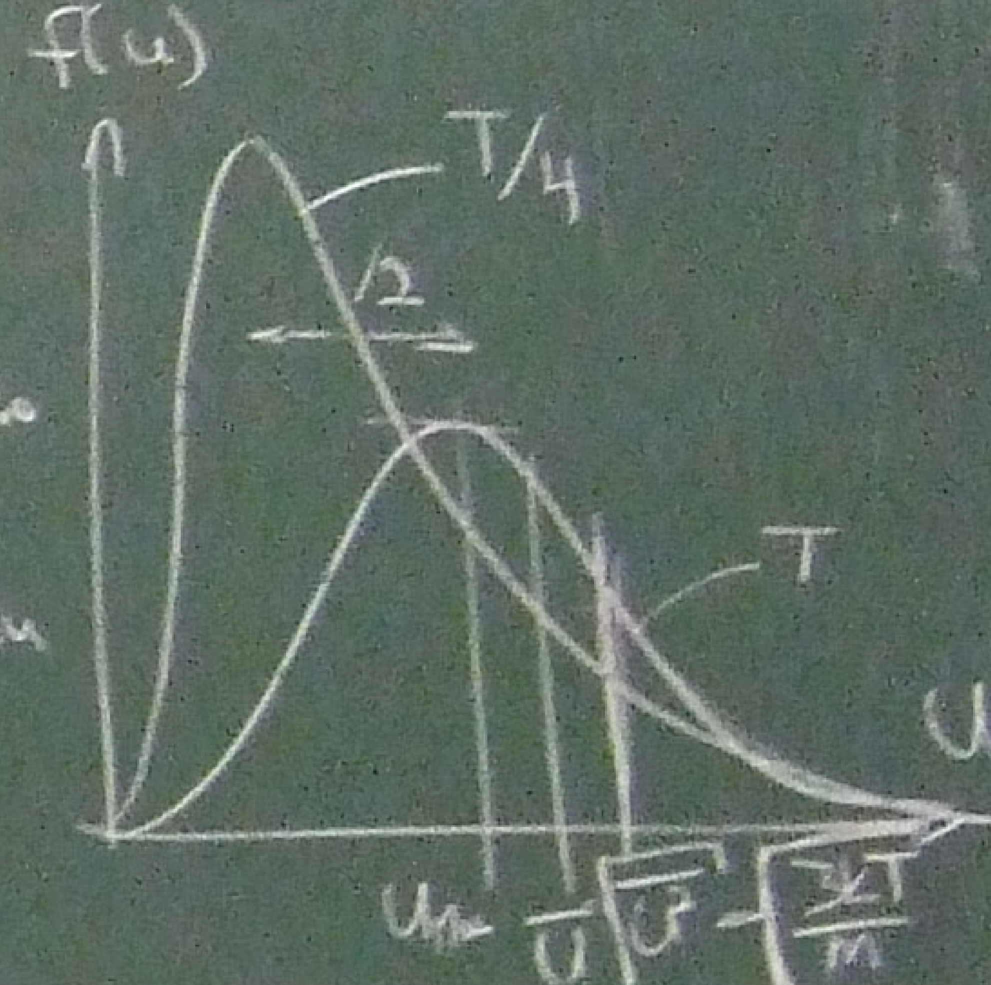
$$= f(u)\, du$$

$$u = \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}$$

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \cdot 4\pi u^2\, du$$



$$\bar{u} = \int f(u)\, u\, du$$



$$\sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \begin{cases} 500\,\frac{m}{s} \text{ für } N_2 \\ 2000\,\frac{m}{s} \text{ für } H_2 \end{cases}$$

Faktor 4 wegen ≈ Faktor 16 zwischen den Massen.

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT$$