

IX.2.2 Einteilchendichten in einem klassischen ideales Gas

Ausgehend aus der Phasenraumwahrscheinlichkeitsdichte (IX.4) für N Atome kann man alle reduzierten Phasenraumdichten (§ VI.2.4) durch Integration der nicht beobachteten Freiheitsgrade berechnen.

IX.2.2a Einteilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte im Ortsraum

Wenn man nur die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Position eines einzigen Atoms erhalten will, soll man über die Ortskoordinaten der $N - 1$ anderen Atome sowie über die Impulskoordinaten aller N Atome integrieren.

Dank der Symmetrie der Wahrscheinlichkeitsdichte (IX.4) bezüglich der N Atome ist es nicht nötig, die Berechnung explizit durchzuführen. Stattdessen kann man sofort schreiben, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Position eines Atoms proportional zu $e^{-\beta V(\vec{r})}$ sein soll, wobei der Proportionalitätsfaktor durch die Normierung bestimmt wird. Statt der auf 1 normierten Wahrscheinlichkeitsdichte für die Position benutzt man üblicherweise die auf N normierte Atomdichte, die somit

durch

$$n(\vec{r}) = \frac{N}{\int e^{-\beta V(\vec{r}')} d^3\vec{r}'} e^{-\beta V(\vec{r})} \quad (\text{IX.10})$$

gegeben ist.

Wenn sich das Potential $V(\vec{r})$ auf das unendliche Kastenpotential V_∞ reduziert, gilt

$$n(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{N}{\mathcal{V}} & \text{für } \vec{r} \in \mathcal{V}, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

entsprechend einer konstanten Atomdichte im Volumen \mathcal{V} .

Befindet sich das ideale Gas in einem Gravitationsfeld mit der potentiellen Energie $V(\vec{r}) = mgz$, wobei z die nach oben gerichtete vertikale Koordinatenachse bezeichnet, so führt Gl. (IX.10) zur Teilchendichte

$$n(\vec{r}) \propto e^{-mgz/k_B T}, \quad (\text{IX.11})$$

entsprechend einer exponentiellen Abnahme mit der Höhe. Diese Teilchendichte stellt den isothermen Fall der *barometrischen Höhenformel* dar.

IX.2.2b Einteilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum

Interessiert man sich für die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Impuls eines Atoms, so soll man die Impulse der $N - 1$ anderen Atome sowie die Ortskoordinaten aller N Atome ausintegrieren.

Aus der Symmetrie der N -Teilchen-Phasenraumwahrscheinlichkeitsdichte folgt sofort, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom einen Impuls zwischen \vec{p} und $\vec{p} + d^3\vec{p}$ hat, durch

$$p_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3\vec{p} \propto e^{-\beta \vec{p}^2/2m} d^3\vec{p}$$

gegeben ist. Hier auch liefert die Normierung auf 1 der Wahrscheinlichkeitsdichte den Proportionalitätsfaktor. Somit erhält man die *Maxwell–Boltzmann-Verteilung*

$$p_{\vec{p}}(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\vec{p}^2/2m k_B T}. \quad (\text{IX.12})$$

Aus der Letzteren folgert man die durchschnittliche kinetische Energie eines Atoms

$$\left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle = \int \frac{\vec{p}^2}{2m} p_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3\vec{p} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (\text{IX.13})$$

Dabei liefert jede (quadrierte) Komponente des Impulses einen Beitrag $\frac{1}{2} k_B T$, unabhängig von der Masse der Atome, in Übereinstimmung mit dem hiernach diskutierten Gleichverteilungssatz (§ IX.2.3). Dementsprechend ist der quadratische Mittelwert der Geschwindigkeit

$$\sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (\text{IX.14})$$

Bemerkungen:

* Dank der Unabhängigkeit der potentiellen Energien von den Impulsen der Atome hängt die Maxwell–Boltzmann-Verteilung nicht vom Potential V ab.

* Statt der Wahrscheinlichkeit für den Impuls kann man die Wahrscheinlichkeit für eine andere kinematische Größe brauchen, wie z.B. die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Betrag $v \equiv |\vec{v}|$ der Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ ist.⁽³³⁾ Bei einer solchen Variablenänderung soll die Wahrscheinlichkeit invariant bleiben, wie beispielsweise $p_v(v) dv = p_{\vec{p}}(\vec{p}) d^3\vec{p}$. Dementsprechend muss $p_{\vec{p}}(\vec{p})$ mit der Jacobi-Determinante der Variablenänderung multipliziert werden, hier z.B.

$$p_v(v) = \frac{4\pi m^3 v^2}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-mv^2/2k_B T} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}. \quad (\text{IX.15})$$

⁽³³⁾ Diese Geschwindigkeitsverteilung wurde durch Otto Stern^(at) gemessen [35, 36], der somit eine indirekte Messung der Maxwell–Boltzmann-Verteilung durchgeführt hat.

^(at) O. STERN, 1888–1969

Aus dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung und der Gl. (A.1d) folgt die mittlere Geschwindigkeit

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v p_v(v) dv = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}},$$

die leicht vom quadratischen Mittelwert (IX.14) abweicht.

Alternative Herleitung der Wahrscheinlichkeitsdichte (IX.15): Man schreibe

$$p_v(v) = \int p_{\vec{p}}(\vec{p}) \delta\left(v - \frac{|\vec{p}|}{m}\right) d^3\vec{p} = \int p_{\vec{p}}(\vec{p}) \delta\left(v - \frac{p}{m}\right) 4\pi p^2 dp,$$

mit einer Dirac^(au)-Verteilung, die die Beziehung zwischen der neuen Variable v und dem Impuls darstellt. Mit

$$\delta\left(v - \frac{p}{m}\right) = m\delta(p - mv)$$

und der Form (IX.12) der Maxwell-Boltzmann-Verteilung kommt

$$p_v(v) = \frac{4\pi m}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \int e^{-p^2/2mk_B T} \delta(p - mv) p^2 dp = \frac{4\pi m}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-m^2 v^2/2mk_B T} (mv)^2$$

und somit Gl. (IX.15) nach Vereinfachung. \square

* Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (IX.12) beschreibt tatsächlich die Verteilung der Impulse in einem idealen Gas nur im thermodynamischen Limes. In Gleichgewichtssystemen mit einer kleinen Teilchenzahl N ist die Impulsverteilung unterschiedlich [37].

Im mikrokanonischen Ensemble für ein klassisches ideales Gas aus N Atomen mit der Gesamtenergie (in Abwesenheit eines äußeren Potentials)

$$E = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m}$$

ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $p_{\vec{p}}(\vec{p})$ proportional zum Bruchteil des N -Teilchen-Phasenraums, in dem sich der Mikrozustand befinden kann, wenn einer der Impulse auf \vec{p} festgelegt ist. Dabei kann man die Ortskoordinaten weglassen und nur die Impulskoordinaten betrachten, so dass dieser Teilbereich des Phasenraums gerade der $(3N - 4)$ -dimensionalen Kugel entspricht, die durch

$$\sum_{j=1}^{N-1} \vec{p}_j^2 = 2mE - \vec{p}^2$$

definiert ist, d.h. mit dem Radius $r = (2mE - \vec{p}^2)^{1/2}$. Deren Volumen ist aus dimensionalen Gründen proportional zu r^{3N-4} , so dass

$$p_{\vec{p}}(\vec{p}) \propto (2mE - \vec{p}^2)^{(3N-4)/2} \propto \left(1 - \frac{\vec{p}^2}{2mE}\right)^{(3N-4)/2},$$

was tatsächlich von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung abweicht.

Für $N \gg 1$ führt die Äquivalenz $\left(1 + \frac{x}{k}\right)_{k \gg 1} \sim e^x$ zu

$$p_{\vec{p}}(\vec{p}) \propto e^{-3N\vec{p}^2/4mE} = e^{-\vec{p}^2/2mk_B T},$$

wobei $E = \frac{3}{2}Nk_B T$ [s. Gl. (IX.26)] benutzt wurde. Somit findet man die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (IX.12) wieder.

* Ideale Gase *relativistischer* Teilchen genügen nicht der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, sondern die sog. *Maxwell-Jüttner*^(av)-Verteilung [38]. Hier wurde die Annahme eines nicht-relativistischen Systems vom Anfang an in der Form der Hamilton-Funktion (IX.3) gemacht.

^(au)P. A. M. DIRAC, 1902–1984 ^(av)F. JÜTTNER, 1878–1958

IX.2.2c Einteilchendichte im Phasenraum

Das Ausintegrieren der Orts- und Impulskoordinaten von $N - 1$ Teilchen liefert die Einteilchen-Phasenraumdichte (VI.13a). Die Letztere faktorisiert sich einfach zum Produkt aus der Atomdichte im Ortsraum (IX.10) mit der Maxwell–Boltzmann-Verteilung (IX.12):

$$f_1(\vec{r}, \vec{p}) = n(\vec{r}) p_{\vec{p}}(\vec{p}). \quad (\text{IX.16})$$

Diese Faktorisierung bedeutet, dass die Position und der Impuls eines Atoms eines klassischen idealen Gases nicht miteinander korreliert sind.

Bemerkung: Statt aus der kanonischen Zustandssumme auszugehen, kann man die Einteilchendichten aus der großkanonischen Zustandssumme (IX.9b) berechnen. Dann findet man die faktorisierte Form (IX.16) wieder, mit einer unveränderten Impulsverteilungen und der Atomdichte

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda_{\text{th}}^3} e^{[\mu - V(\vec{r})]/k_B T}. \quad (\text{IX.17})$$

Dank der Gl. (IX.31) unten ist dieser Ausdruck äquivalent zu Gl. (IX.10).

IX.2.3 Gleichverteilungssatz

Unter Gl. (IX.13) wurde schon erwähnt, dass jede Komponente des Impulses eines Atoms einen Beitrag $\frac{1}{2}k_B T$ zur durchschnittlichen kinetischen Energie gibt, die hier wegen der Abwesenheit von bedeutender potentieller Energie gleich der mittleren Gesamtenergie ist. Dies stellt ein besonderer Fall des *Gleichverteilungssatzes* (auch *Äquipartitionstheorem* genannt) dar:

Im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T besitzt jeder Freiheitsgrad eines klassischen thermodynamischen Systems, wovon die Hamilton-Funktion des Systems quadratisch abhängt, im Mittel die gleiche Energie

$$\langle e \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (\text{IX.18})$$

vorausgesetzt der Freiheitsgrad bei der Temperatur tatsächlich relevant ist.

Wenn f Freiheitsgrade bei der Temperatur relevant sind, d.h. sie können tatsächlich angeregt werden, dann ist die gesamte innere Energie des Systems

$$U = \frac{f}{2} k_B T.$$

Für den Beweis dieses Satzes muss man nur die kanonische Zustandssumme entsprechend der Hamilton-Funktion

$$H_f(\{\chi_j\}) = \sum_{j=1}^f \frac{1}{2} k_j \chi_j^2$$

für die f Freiheitsgrade χ_1, \dots, χ_f berechnen, wobei k_1, \dots, k_f positive Konstanten sind, und zwar

$$Z_f(\beta) = C \int e^{-\beta H_f(\{\chi_j\})} d\chi_1 \dots d\chi_f,$$

mit einer unwesentlichen Konstante C . Die Gaußschen Integrale führen sofort zu

$$Z_f(\beta) = C \prod_{j=1}^f \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k_j}}.$$

Dann ist die durchschnittliche Energie für den Freiheitsgrad j durch

$$\langle e_j \rangle \equiv \left\langle \frac{1}{2} k_j \chi_j^2 \right\rangle = -k_j \frac{\partial \ln Z_f}{\partial (k_j \beta)} = \frac{1}{2\beta},$$

wobei Gl. (VII.8) [bzw. Gl. (VII.20)] mit einem konstanten Faktor k_j in der Variablen, um den Beitrag von χ_j zu vereinzeln] benutzt wurde. \square

Bemerkungen:

* Ähnlich kann man zeigen, dass die Varianz der inneren Energie ebenfalls die gleiche für jeden relevanten Freiheitsgrad ist:

$$\langle e^2 - \langle e \rangle^2 \rangle = \frac{1}{2} (k_B T)^2 = 2 \langle e \rangle^2. \quad (\text{IX.19})$$

Daraus folgt für f Freiheitsgrade

$$\frac{\langle H_f^2 - U^2 \rangle}{U^2} = \frac{2}{f}, \quad (\text{IX.20})$$

d.h. im Fall der Maxwell-Boltzmann-Verteilung ist die relative Fluktuation der kinetischen Energie um deren Erwartungswert $\sqrt{2/3}$.

* Wichtig ist, dass der Gleichverteilungssatz nur für klassische Freiheitsgrade gültig ist, nicht aber für quantenmechanische Freiheitsgrade. Tatsächlich beruht der obige Beweis auf der Annahme, dass die (innere) Energie eine kontinuierliche Funktion auf dem Raum der Variablen $\{\chi_j\}$ ist, was in der Quantenmechanik natürlich nicht gilt.

* Beim klassischen monoatomaren idealen Gases im dreidimensionalen Raum sind die Freiheitsgrade die drei Translationsfreiheitsgrade.