

6. Boltzmann-Verteilung

Thermodynamik behandelt Systeme, die aus einer großen Zahl von Teilchen (z.B. Atome, Moleküle) bestehen. Bei der makroskopischen Beschreibung verzichtet man auf die genaue Angabe der Zustände aller Teilchen (z.B. Positionen, Geschwindigkeiten) und beschreibt das System durch nur wenige makroskopische Zustandsgrößen (z.B. Druck, Temperatur), welche sich oft aus gewissen Mittelwerten der einzelnen Teilchen ergeben. Ein bestimmter solcher **Makrozustand** kann dabei mikroskopisch betrachtet, durch unterschiedliche **Mikrozustände** realisiert werden. Wir werden nur Systeme betrachten, in denen alle Mikrozustände mit der *gleichen Wahrscheinlichkeit* auftreten. Dann ist die Frage, in welchem Makrozustand sich das System ‚am Liebsten‘ befindet, besonders leicht zu beantworten: in jenem, der durch die meisten Mikrozustände realisiert wird.

Die Anzahl der möglichen Mikrozustände, die zu einem bestimmten Makrozustand gehören nennt man die **Permutabilität** (Bezeichnung W).

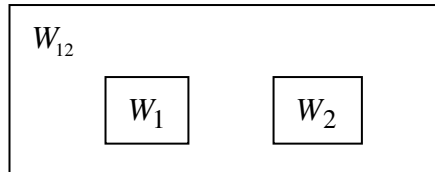
Nach dem Obigen ist die Permutabilität eines Makrozustands proportional zu dessen Auftrittswahrscheinlichkeit. Boltzmann postulierte den folgenden Zusammenhang zwischen W und der Entropie S der phänomenologischen Thermodynamik (siehe auch Boltzmanns Grabstein im Wiener Zentralfriedhof):

$$\boxed{S = k \ln W} \quad k = \frac{R}{L} = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (Boltzmann-Konstante)} \quad (*)$$

$$R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad , \quad L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ (Loschmidt'sche Zahl)}$$

Demnach ist *der Zustand maximaler Entropie jener*, der durch die meisten Mikrozustände realisiert wird und welcher demnach *mit der höchsten Wahrscheinlichkeit* auftritt. Damit wird die aus der phänomenologischen Thermodynamik bekannte Tatsache, dass der Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts eben jener mit maximaler Entropie ist, auf die statistisch-mikroskopische Natur des Systems zurückgeführt! (Boltzmannsches Prinzip) Mit diesem Prinzip sowie mit seinen Zusammenhängen zur phänomenologisch definierten Entropie wollen wir uns später noch ausführlicher beschäftigen. Zunächst einige Schlussfolgerungen.

Die durch (*) definierte Entropie ist eine **extensive Größe**. Um dies zu sehen, betrachten wir zwei *unabhängige* Teilsysteme mit Permutabilitäten W_1, W_2 . Wie ist die Permutabilität W_{12} des Gesamtsystems?



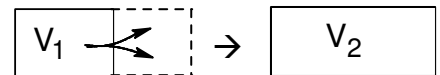
Beispiel: Falls sich ein Teilchen im System 1 in zwei Zuständen A und B aufhalten kann, und im System 2 in zwei Zuständen X und Y, gibt es für das Gesamtsystem die Möglichkeiten: $\{AX, AY, BX, BY\}$ d.h. $2 \cdot 2 = 4$ Möglichkeiten.

Allgemein: Die Anzahl der möglichen Mikrozustände multipliziert sich bei der "Addition" zweier unabhängiger Subsysteme. Die Entropie verhält sie sich jedoch wegen des Logarithmus additiv:

$$W_{12} = W_1 \cdot W_2 \quad \Leftrightarrow \quad S_{12} = k \ln(W_{12}) = k \ln(W_1 W_2) = k \ln W_1 + k \ln W_2 = S_1 + S_2.$$

Beispiel: Entropieänderung bei **irreversibler Expansion** eines idealen Gases aus Volumen V_1 in Volumen $V_2 > V_1$:

$$\Delta S = ?$$



Anzahl der möglichen Platzierungen eines Teilchens in V_1 sei Z_1

Dann ist Anzahl der möglichen Platzierungen in V_2 : $Z_2 = Z_1 \frac{V_2}{V_1}$.

Für N Teilchen: Zahl der möglichen Mikrozustände in V_1 : Z_1^N , und in V_2 : Z_2^N .

(Annahme: Teilchen verdrängen sich gegenseitig nicht von ihren Plätzen). Daraus folgt für die Entropieänderung:

$$\ln W_1 = N \ln Z_1, \quad \ln W_2 = N \ln Z_2 = N \ln \frac{V_2}{V_1} + N \ln Z_1$$

$$\Delta S = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k N \ln \frac{V_2}{V_1}$$

für ein Mol des Gases gilt: $N = L = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ und wegen $R = kL$:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ pro Mol des Gases.}$$

in Übereinstimmung mit dem Resultat der phänomenologischen Thermodynamik (siehe dort).

Wichtig: Das Ergebnis ist unabhängig von Z_1 , d.h. Verfeinerung der Positionsbestimmung ist beliebig genau vorstellbar und gilt damit sowohl für die klassische Mechanik (kontinuierlicher Phasenraum) als auch für Quantenmechanische Systeme. (vgl. Minimalvolumen im Phasenraum, Quantenmechanik, Unbestimmtheitsrelation).

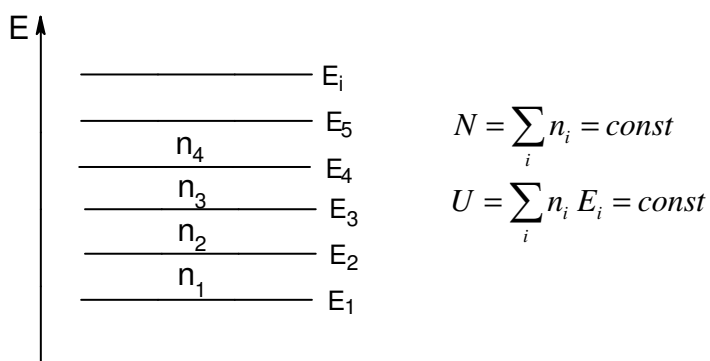
Wir betrachten jetzt speziell ein Ensemble von Teilchen, die in einem vorgegebenen Volumen V , unterschiedliche Energien annehmen können. Z.B. setzen wir, entsprechend der QM voraus, dass wir nur diskrete Energieniveaus unterscheiden können. Z.B. beim harmonischen Oszillator sind diese durch

$$E_i = \hbar \omega \left(i + \frac{1}{2} \right)$$

gegeben. Das System soll makroskopisch ausschließlich durch zwei Nebenbedingungen charakterisiert sein:

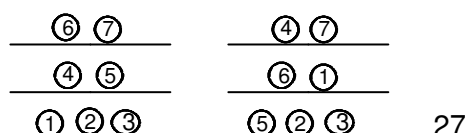
Gesamtteilchenzahl: N

Gesamtenergie (innere Energie): U



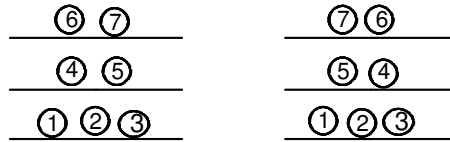
Die Makrozustände sind dann durch die Besetzungszahlen n_i vollständig charakterisiert. Für die Charakterisierung des Mikrozustandes würde man z.B. zusätzlich wissen wollen, *welche* Teilchen sich in welchem Energieniveau befinden.

Wir nummerieren die Teilchen 1, 2, ..., N . Vertauscht man die Teilchen zwischen den Energieniveaus, ändert sich der Mikrozustand, aber nicht der Makrozustand, z.B.



gleicher Makrozustand, aber
verschiedener Mikrozustand

Vertauschung von Teilchen innerhalb eines Energieniveaus ändert weder den Makrozustand noch den Mikrozustand.



Für die Permutabilität W des Makrozustandes mit den Besetzungszahlen n_i , die insgesamt k Energieniveaus besetzen, findet man:

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!}$$

Die Faktoren $n_i!$ im Nenner ergeben sich aus der Tatsache, dass es bei einer Vertauschung von Teilchen, die sich im gleichen Energieniveau aufhalten, zu keiner Veränderung des Mikrozustandes kommt.

Nach Anwendung der Stirling'schen Formel ($\ln N! \cong N \ln N - N$) für $N!$ und die $n_i!$ erhält man:

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - \ln \left(\prod_{i=1}^k n_i! \right) = \ln N! - \sum_{i=1}^k \ln(n_i!) \\ &\cong N \ln N - N - \sum_{i=1}^k (n_i \ln n_i - n_i) \\ &= N \ln N - N + \underbrace{\sum_{i=1}^k n_i}_{= N} - \sum_{i=1}^k n_i \ln n_i \end{aligned}$$

$$\ln W = N \ln N - \sum_{i=1}^k n_i \ln n_i$$

(Wegen $N, n_i \gg 1$ können wir diese Näherung des Logarithmus als exakt betrachten!)

Entsprechend dem Boltzmann-Prinzip suchen wir nun den Makrozustand mit maximaler Entropie, d.h. diejenigen Zahlen n_j , für die die Größe $\ln W$ maximal wird unter der Nebenbedingung $N = \text{konst.}$ $U = \text{konst.}$ (das sind die vorgegebenen makroskopischen Größen). (die der Gleichgewichtsverteilung entsprechen soll)

Verwendung der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren: Suche $(\ln W - \alpha N - \beta U) \rightarrow \max$ (α, β : Lagrange-Multiplikatoren).

$$\begin{aligned}
 0 &\stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial n_j} [\ln W - \alpha N - \beta U] && \text{mit } N = \sum_i n_i \quad \text{und} \quad U = \sum_i n_i E_i \\
 &= \frac{\partial}{\partial n_j} \left[N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i - \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i E_i \right] && \text{(Abl. lässt nur je einen Summanden über)} \\
 &= -\ln n_j - 1 - \alpha - \beta E_j = -\ln n_j - \underbrace{(1 + \alpha)}_{\equiv \alpha'} - \beta E_j \Leftrightarrow \ln n_j = -\alpha' - \beta E_j \Leftrightarrow \\
 n_j &= e^{-\alpha'} e^{-\beta E_j}
 \end{aligned}$$

Die beiden Nebenbedingungen $N = \sum_i n_i$ und $U = \sum_i n_i E_i$, legen die Lagrangeschen Multiplikatoren α' und β fest:

$$N = \sum_i n_i = e^{-\alpha'} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \Leftrightarrow \quad e^{-\alpha'} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (**)$$

damit erhalten wir für die Besetzungszahlen n_j

$$n_j = \frac{N e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}.$$

Division durch die Gesamtzahl N ergibt die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein zufällig ausgewähltes Teilchen im Zustand j mit Energie E_j befindet:

$$P_j = \frac{n_j}{N} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Das ist die **Boltzmann-Verteilung** mit einem noch unbekanntem Parameter β . Man sieht, dass $\sum P_j = 1$ gilt, wobei die Summe die Rolle des Normierungsfaktors spielt. β wird im Prinzip mittels der obigen Besetzungszahlen festgelegt durch:

$$U = \sum_j n_j E_j = \frac{\sum_j N E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (***)$$

Das ist bei vorgegebenen E_i und N, U im Prinzip eine Bestimmungsgleichung für β - allerdings nichtlinear und nicht nach β auflösbar. Wir versuchen über β etwas zu erfahren indem wir einen Anschluss an die phänomenologische Thermodynamik herstellen und die Gleichheit der statistisch definierten Entropie S_{stat} und der phänomenologisch definierten Entropie S_{ph} verlangen:

Wir betrachten eine infinitesimale Zustandsänderung: $U \rightarrow U + dU$ (z.B. durch Temperaturerhöhung). System ist geschlossen (Energieaustausch, aber kein Austausch von Teilchen), und $V = \text{konst.}$ (keine Arbeitsleistung). Entsprechend der phänomenologischen Thermodynamik gilt:

$$dS_{ph} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{dU}{T}$$

Wie verhält sich die statistisch definierte Entropie S_{stat} bei der Zustandsänderung $U \rightarrow U + dU$?

Die Gleichung (***) Definiert einen Zusammenhang $\beta = \beta(U)$. Damit können wir schreiben:

$$\begin{aligned} \beta = \beta(U) &\Rightarrow \beta \rightarrow \beta + d\beta \\ \alpha' = \alpha'(\beta) &\Rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha' + d\alpha' \end{aligned}$$

Wegen der Gleichung (**) für $e^{-\alpha'}$ hängen jedoch Variationen von α' von den Variationen von β ab. Wir bestimmen diesen Zusammenhang indem wir die Bedingung der Konstanten

Teilchenzahl in der Form $d(\ln N) = 0$ verwenden:

$$0 = d \ln N = -d\alpha' + d \left[\ln \overbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}^{\equiv f(\beta)} \right] = -d\alpha' + \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \beta} d\beta = -d\alpha' - \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i} d\beta}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = -d\alpha' - \left(\frac{U}{N} \right) d\beta$$

$$d\alpha' = -d\beta \left(\frac{U}{N} \right)$$

Zur Berechnung der Änderung von $S_{stat} = k \ln W$

Allgemein:
$$\ln W = N \ln N - \sum n_i \ln n_i$$

Speziell im Gleichgewicht ($W = W_{max}$): $n_i = e^{-\alpha'} e^{-\beta E_i} \Leftrightarrow \ln n_i = -(\alpha' + \beta E_i)$ damit

$$\ln W_{max} = N \ln N + \sum_i n_i (\alpha' + \beta E_i) = N \ln N + \alpha' \sum_i n_i + \beta \sum_i n_i E_i$$

$$\ln W_{max} = N \ln N + \alpha' N + \beta U$$

Bei der Zustandsänderung $U \rightarrow U + dU \quad \alpha' \rightarrow \alpha' + d\alpha' \quad \beta \rightarrow \beta + d\beta$

$$\begin{aligned} d(\ln W_{max}) &= d\alpha' N + U d\beta + \beta dU && \text{mit dem obigen Resultat } d\alpha' = -d\beta \left(\frac{U}{N}\right) \\ &= -d\beta \left(\frac{U}{N}\right) N + U d\beta + \beta dU \\ &= \beta dU \end{aligned}$$

damit erhalten wir für die Entropieänderung:

$$dS_{stat} = k d(\ln W_{max}) = k\beta dU$$

Aus der Forderung der Gleichheit von dS_{ph} und dS_{stat} erhalten wir:

$$dS_{stat} = k\beta dU \stackrel{!}{=} \frac{dU}{T} = dS_{ph} \quad \Leftrightarrow \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Damit lautet die **Boltzmann-Verteilung**:

$$P_j = \frac{n_j}{N} = \frac{e^{-E_j/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

damit die Besetzungszahlen:

$$n_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}$$

Die Wahrscheinlichkeit eines Teilchens im Zustand j zu sein hängt nur von der Energie E_j des Zustandes ab (wobei $E_j = E_i$ für zwei Zustände gelten kann!). Die als Normierungsfaktor

auftretende Summe über alle möglichen Zustände eines Teilchens wird als **Zustandssumme** (engl.: partition function) bezeichnet. Sie spielt in der gesamten statistischen Physik eine zentrale Rolle.

Gleichverteilung

Bei der Ableitung der Boltzmann-Verteilung hatten wir aus $S_{stat} = k \ln W \rightarrow \max$ die Verteilung von N Teilchen auf k Energieniveaus unter den Nebenbedingungen

$$N = \sum n_i = \text{konst} \quad \text{und} \quad U = \sum n_i E_i = \text{konst}$$

errechnet. Dabei ging die Höhe der Energien der Zustände nur durch die zweite Nebenbedingung ein. Welche Verteilung hätten wir erhalten, wenn wir ausschließlich die erste Nebenbedingung $\sum_{i=1}^k n_i = N$ berücksichtigt hätten ?

(z.B. realisiert durch ein Volumen, unterteilt in k Teilvolumina, in denen sich jeweils n_i Gasteilchen befinden.)

$$\ln W = N \ln N - \sum_{i=1}^k n_i \ln n_i$$

Mit dem Lagrang'schen Multiplikator α :

$$\ln W = \ln W - \alpha N = N \ln N - \sum_{i=1}^k n_i \ln n_i - \alpha \sum_{i=1}^k n_i$$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_j} = -\ln n_j - 1 - \alpha = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \ln n_j = -(1 + \alpha) \equiv -\alpha' \quad \Leftrightarrow$$

$$n_j = e^{-\alpha'} \quad \text{unabhängig von } j$$

$$N = \sum_{j=1}^k n_j = \sum_{j=1}^k e^{-\alpha'} = k e^{-\alpha'} \quad \Leftrightarrow \quad e^{-\alpha'} = \frac{N}{k}$$

$$n_j = \frac{N}{k}$$

d.h. Gleichverteilung, über alle möglichen Zustände. Das ist das aus Symmetriegründen erwartete Ergebnis, weil zwischen den k möglichen Zuständen nicht mehr unterschieden wurde.

Berechnung von Thermodynamischen Größen aus der Zustandssumme

1. Innere Energie

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \sum_i e^{-\beta E_i} \right) = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \left(- \sum_k E_k e^{-\beta E_k} \right) = -\frac{U}{N}$$

$$N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -U, \quad \text{mit } \beta = \frac{1}{kT}, \quad T = \frac{1}{k\beta} \quad \text{folgt}$$

$$N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \frac{dT}{d\beta} = -U \quad \text{mit} \quad \frac{dT}{d\beta} = -\frac{1}{k\beta^2} = -\frac{k^2 T^2}{k}; \quad \frac{dT}{d\beta} = -kT^2$$

$$U = NkT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (*)$$

2. Entropie

$$S = k \ln W_{\max}$$

Wir hatten hergeleitet: $\ln W_{\max} = N \ln N + \alpha' N + \beta U$

$$\text{mit } \beta = \frac{1}{kT} \quad \text{sowie} \quad e^{-\alpha'} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha' = -\ln N + \ln \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \text{damit ist}$$

$$S = k \ln W_{\max} = kN \ln N - kN \ln N + kN \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) + \frac{U}{T} = kN \ln Z + \frac{U}{T} \quad (**)$$

daraus mittels (*)

$$S = kN \ln Z + NkT \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

3. Freie Energie

mit Hilfe der Gleichung (**) für S

$$F = U - TS = U - T \left(kN \ln Z + \frac{U}{T} \right) = -kTN \ln Z$$

Anmerkungen: Der einfachste Zusammenhang zwischen der Zustandssumme und einer thermodynamischen Größe besteht für die freie Energie $F \approx \ln Z$.

Aus den Ableitungen geht deutlich hervor, dass alle betrachteten Größen proportional zu N sind, d.h. es handelt sich um extensive Zustandsgrößen.

Boltzmann-Verteilung im Kontinuierlichen Fall

Wir betrachten die Situation, wenn es statt abzählbar vieler Zustände mit index i , kontinuierlich viele gibt, die durch q parametrisiert seien (Koordinate(n) im Zustandsraum). Auch die Energie ist i.a. eine kontinuierlich veränderbare Größe $E(q)$. Z.B. für Teilchen eines Idealen Gases deren Energie von der Geschwindigkeit abhängt ist $q = v$ und $E(v) = mv^2/2$. I.a. gilt:

$$\begin{aligned} E_i &\rightarrow E(q) \text{ Energie eines Zustandes} \\ \sum_i &\rightarrow \int dq \text{ Summe/Integral über alle Zustände} \end{aligned}$$

Anzahl von Zuständen \rightarrow Volumen eines Bereiches im Zustandsraum

$$n_i = N P_i = \frac{N e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}} \rightarrow dn = N P(q) dq = \frac{N e^{-\frac{E(q)}{kT}}}{\int e^{-\frac{E(q')}{kT}} dq'} dq \quad \text{Zahl der Teilchen im Zustandsbereich } dq \text{ um } q$$

wobei
$$P(q) = \frac{e^{-\frac{E(q)}{kT}}}{\int e^{-\frac{E(q')}{kT}} dq'}$$
 Boltzmann-Verteilungsdichte im kontinuierlichen Fall

Analog für mehrere Dimensionen, z.B. für $q = \vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ ist $dq = dv_x dv_y dv_z$ (Volumenelement im Geschwindigkeitsraum).

Verteilung der Energie

Oft will man die Energieverteilung $P_\epsilon(E)$ anstatt der Verteilung der Zustände wissen, z.B. um zu ermitteln, wie viele Teilchen es im Energieintervall $(E, E+dE)$ gibt. Dabei ist zu beachten, dass zu einem Energieniveau mehrere Zustände gehören können. Dabei spielt die Tatsache eine Rolle, dass die Boltzmann-Verteilung nur von der Energie Abhängt: $P(q)=P(E(q))$

Diskreter Fall:

Entartungsgrad $g_j \equiv$ Anzahl der Zustände mit Energie E_j

Damit ist $g_j \cdot E_j \cdot e^{E_j/kT}$ die Gesamtanzahl der Teilchen mit Energie E_j

$$\Rightarrow P_\varepsilon(E_j) = \frac{g_j e^{-E_j/kT}}{\sum_l g_l e^{-E_l/kT}}$$

Besetzungswahrscheinlichkeit der Energieniveaus für diskretes Energiespektrum (index läuft über möglichen Energieniveaus)

Kontinuierlicher Fall: Zunächst müssen wir eine Definition von g_j finden, die für den kontinuierlichen Fall geeignet ist. Dazu betrachten wir die folgende Deutung von g_j : um wie viel wächst die Anzahl der Zustände mit Energie $\leq E_j$ beim Übergang $E_{j-1} \rightarrow E_j$.

Im kontinuierlichen Fall: um wie viel wächst das Volumen des Bereiches im Zustandsraum mit Energie $\leq E$ beim Übergang $E \rightarrow E + dE$, bezogen auf dE . Damit erhalten wir die

Zustandsdichte:

$$g(E) \equiv \frac{d}{dE} \text{Vol}(B_E) \quad B_E \equiv \text{Bereich im Zustandsraum mit Energie } \leq E$$

dabei bezeichnet $\text{Vol}(B_E)$ das Volumen von B_E (d.h. die Länge eines Intervalls in einem eindimensionalen, eine Fläche in einem zweidimensionalen Zustandsraum u.s.w.).

Beispiel: Gasteilchen in einer Dimension, deren Zustand durch einen Geschwindigkeitsfreiheitsgrad bestimmt ist: $q = v$ und $E(v) = mv^2/2$. B_E für ein bestimmtes E ist dann der Geschwindigkeitsbereich mit $|v| \leq v(E) = \sqrt{2E/m}$, d.h. $B_E = \left[-\sqrt{2E/m}, \sqrt{2E/m} \right]$ (ein reelles Intervall)

$$\Rightarrow \text{Vol}(B_E) = 2\sqrt{2E/m} \quad \text{und daher} \quad g(E) = \frac{d}{dE} \text{Vol}(B_E) = 2\sqrt{2/mE}$$

(Im mehrdimensionalen Fall gibt es mit zunehmender Energie immer mehr Zustände derselben Energie.) Die Form der Zustandsdichte $g(E)$ wird also durch die Energiefunktion $E(q)$ bestimmt.

Mit der Zustandsdichte können wir nun die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Energieverteilung bestimmen:

Nach der obigen Definition ist $g(E) dE$ das Volumen des Zustandsbereiches mit Energie zwischen $(E, E+dE)$. Da für alle Zustände q in diesem Bereich die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(q)=P(E(q))=P(E)$ ungefähr konstant ist, gibt $P(E) g(E) dE$ die Wahrscheinlichkeit an, dass sich ein Teilchen im infinitesimalen Zustandsbereich $g(E) dE$ aufhält. Äquivalent können wir schreiben:

$$dn = N P(E) g(E) dE = N P_\varepsilon dE$$

Zahl der Teilchen im
Energiebereich $(E, E + dE)$

mit $P_\varepsilon \equiv P(E) g(E)$

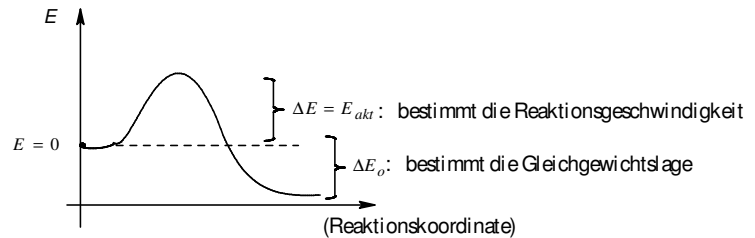
für den speziellen Fall der Boltzmann-Verteilung erhalten wir nach Normierung:

$$P_\varepsilon(E) = \frac{g(E) e^{-E/kT}}{\int_0^\infty g(E') e^{-E'/kT} dE'}$$

Besetzungsdichte der Energieniveaus
für kontinuierliches Energiespektrum

Mit Hilfe von $P_\varepsilon(E)$ lässt sich z.B. die Wahrscheinlichkeit berechnen, dass ein Teilchen eine Energie besitzt, die größer als ein vorgegebener Wert E_c ist:

$$P(E \geq E_c) = \int_{E_c}^\infty P_\varepsilon(E) dE = \frac{\int_{E_c}^\infty g(E) e^{-E/kT} dE}{\int_0^\infty g(E') e^{-E'/kT} dE'}$$



Dies spielt bei zahlreichen physikalischen oder chemischen Prozessen eine Rolle, wie z.B. die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen. Betrachten wir:



v : Reaktionsgeschwindigkeit k : kinetische Konstante A : Konzentration von A

Kollisionswahrscheinlichkeit aufgrund Zahl der Atome: $\propto A^2$

Kollisionsenergie E ist proportional zur Energie eines Atoms, die statistisch durch die Boltzmann-Verteilung gegeben ist.

E muss eine bestimmte Aktivierungsenergie E_{akt} überschreiten

$$\rightarrow k = k_0 P(E \geq E_{akt}) \quad k_0 \text{ enthält weitere Abhängigkeiten, z. B. Größe der Atome}$$

Da $P(E \geq E_{akt})$ i.a. von der Temperatur abhängt, lässt sich damit die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit errechnen.

Z.B. für Teilchen mit lediglich zwei Geschwindigkeitsfreiheitsgraden $E(\vec{v}) = m(v_x^2 + v_y^2)/2$

$$\text{ist } P(E \geq E_{akt}) = e^{-\frac{E_{akt}}{kT}}$$