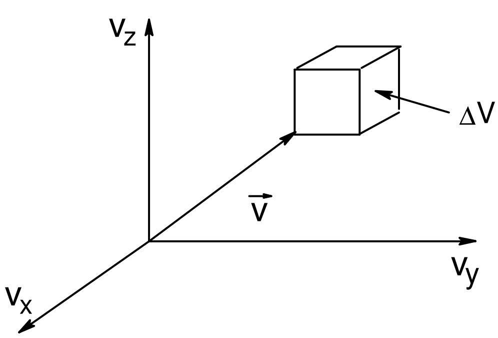
7. Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung und der Gleichverteilungssatz

Wir betrachten ein ideales Gas (punktförmige Teilchen, die nur durch Stöße wechselwirken): Die Teilchen bewegen sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten, die sich aufgrund von Zusammenstößen (mit der Wand des Gefäßes und untereinander) ständig ändern. Wie hoch sind die Geschwindigkeiten der Teilchen?
Aus dem Boltzmann'schen Prinzip wurde im vorhergehenden Abschnitt eine Verteilung für die Energie der Teilchen hergeleitet. Dabei war der Ansatz sehr allgemein (gleich wahrscheinliche Mikrozustände, Gleichgewicht: Makrozustand mit max. Anzahl von Mikrozuständen). Aus der Verteilung der Energie kann man die Verteilung der Geschwindigkeiten erhalten, wenn ein Zusammenhang $E = E(\vec{v})$ bekannt ist.
Wir möchten jedoch einen weniger formalen Weg gehen und die Form der Verteilung der Geschwindigkeiten aus direkten physikalisch motivierten Annahmen für das ideale Gas herleiten.

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen mit der Geschwindigkeit $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ anzutreffen?
Im Rahmen der klassischen Mechanik ist Geschwindigkeit eine kontinuierliche Größe!
Die Frage muss etwas präzisiert werden:
Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit im Bereich $\{(v_x, v_x+\Delta v_x), (v_y, v_y+\Delta v_y), (v_z, v_z+\Delta v_z)\}$, d.h. im Bereich ΔV um $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ anzutreffen?

ΔV : Volumenelement im Geschwindigkeitsraum
(„kleine Änderung der Geschwindigkeit")



Für ΔV << 1: Wahrscheinlichkeit, Teilchengeschwindigkeit in ΔV um $\vec{v}$ anzutreffen ist proportional zu ΔV .
Proportionalitätskonstante P ist abhängig von $\vec{v}$:
$P(v_x, v_y, v_z)$:   Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Geschwindigkeit

Mit anderen Worten: Wahrscheinlichkeit, Teilchen mit G. in ΔV um $\vec{v}$ anzutreffen
$= P(v_x, v_y, v_z)\underbrace{\Delta v_x\, \Delta v_y\, \Delta v_z}_{\Delta V}$

$$\Delta V \to dV$$

Im Grenzfall („ΔV unendlich klein"): $(\Delta v_x,\ \Delta v_y,\ \Delta v_z) \ \to\ (dv_x,\ dv_y,\ dv_z)$

Die Wahrscheinlichkeit, Teilchen mit Geschwindigkeit im endlich großen Geschwindigkeitsbereich B anzutreffen ist durch das Integral im Geschwindigkeitsraum

$$\int_B P(v_x, v_y, v_z)\, dv_x dv_y dv_z$$

angegeben.

Wir bringen jetzt einige physikalisch motivierte Annahmen ins Spiel, um etwas über die Funktion $P(v_x, v_y, v_z)$ zu erfahren:

1. Geschwindigkeiten in den drei Raumrichtungen sind unabhängig voneinander

D.h., Wahrscheinlichkeit, T. mit Geschwindigkeit in x-Richtung im Intervall $(v_x,\ v_x + dv_x)$ zu finden, ist unabhängig von v_y und v_z .

Sein $w_x(v_x, v_y, v_z)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Geschwindigkeit in Richtung x :

$w_x\, dv_x$ = Wahrscheinlichkeit, T. mit v_x im Intervall $(v_x,\ v_x + dv_x)$ zu treffen.

Nach dem Obengesagtem hängt aber w_x nur von v_x ab: $w_x = w_x(v_x)$ – analog für w_y, w_z.

Die Wahrscheinlichkeit für das simultane Auftreten unabhängiger Ereignisse ist das Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeiten. Damit erhalten wir für mehrere Dimensionen:

Wahrscheinlichkeit, T. mit G. in dV um $\vec{v}$ anzutreffen $= (w_x\, dv_x)\cdot(w_y\, dv_y)\cdot(w_z\, dv_z)$

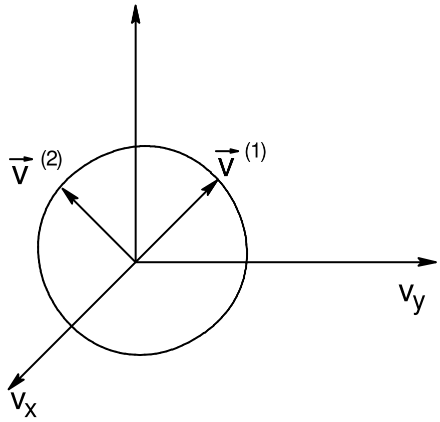
$= w_x\, w_y\, w_z\ dv_x dv_y dv_z$

Andererseits haben wir gesehen : $= P(v_x, v_y, v_z)\underbrace{dv_x\, dv_y\, dv_z}_{dV}$

D.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte hat eine einfache faktorisierte Form:

$$P(v_x,\ v_y,\ v_z) = w_x\, w_y\, w_z \qquad \text{mit} \qquad w_x = w_x(v_x),\quad w_y = w_y(v_y),\quad w_z = w_z(v_z)$$

2. Isotropie des Raumes



Es gibt keinen Grund dafür, dass sich ein Teilchen bevorzugt in eine bestimmte Richtung bewegt:

$$P\left(v_x^{(1)}, v_y^{(1)}, v_z^{(1)}\right) = P\left(v_x^{(2)}, v_y^{(2)}, v_z^{(2)}\right)$$

$$\text{sofern } \left|\vec{v}^{(1)}\right| = \left|\vec{v}^{(2)}\right|$$

Demzufolge kann die Wahrscheinlichkeitsdichte nur vom Betrag des Geschwindigkeits-vektors abhängen:

$$P\left(v_x, v_y, v_z\right) = P\left(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}\right) = P(v)$$

Folgerung:

$$P(v) = w_x \cdot w_y \cdot w_z$$

mit $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ bzw. $w_x = w_x(v_x) \quad w_y = w_y(v_y) \quad w_z = w_z(v_z)$

Betrachten wir $\ln P$: $\quad \ln P(v) = \ln w_x + \ln w_y + \ln w_z$

Ableitung nach v_x: $\mathrm{d}/\mathrm{d}v_x$

Für die linke Seite (Annahme 2) erhalten wir nach der Kettenregel:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v_x} \ln P(v) = \frac{1}{P}\frac{\mathrm{d}P(v)}{\mathrm{d}v}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}v_x} = \frac{1}{P}\frac{\mathrm{d}P(v)}{\mathrm{d}v} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v_x}\sqrt{v_x^2 + v_z^2 + v_z^2} = \frac{1}{P}\frac{\mathrm{d}P(v)}{\mathrm{d}v} \frac{1}{2}\frac{2\,v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_z^2 + v_z^2}}$$

$$= \frac{1}{P}\frac{\mathrm{d}P(v)}{\mathrm{d}v}\frac{v_x}{v}$$

Für die rechte Seite (Annahme 1.): $\quad \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v_x}\left(\ln w_x + \ln w_y + \ln w_z\right) = \dfrac{1}{w_x}\dfrac{\mathrm{d}w_x}{\mathrm{d}v_x}$

Damit für die obige Gleichung:

$$\frac{1}{P}\frac{\mathrm{d}P(v)}{\mathrm{d}v}\frac{v_x}{v}=\frac{1}{w_x}\frac{\mathrm{d}w_x}{\mathrm{d}v_x} \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{1}{P}\frac{\mathrm{d}P(v)}{\mathrm{d}v}\frac{1}{v}=\frac{1}{v_x\,w_x}\frac{\mathrm{d}w_x}{\mathrm{d}v_x}$$

In der letzten Gleichung muss die rechte Seite unabhängig von v_y und v_z sein (Ann. 1) !
Analoge Rechnungen mit $\mathrm{d}/\mathrm{d}v_y$ und $\mathrm{d}/\mathrm{d}v_z$ ergeben:

$$\frac{1}{P}\frac{\mathrm{d}P(v)}{\mathrm{d}v}\frac{1}{v} = \frac{1}{v_x\,w_x}\frac{\mathrm{d}w_x}{\mathrm{d}v_x} = \frac{1}{v_y\,w_y}\frac{\mathrm{d}w_y}{\mathrm{d}v_y} = \frac{1}{v_z\,w_z}\frac{\mathrm{d}w_z}{\mathrm{d}v_z} \equiv f(v_x,v_y,v_z)$$

Annahme 1 folgt: Die Funktion f muss nun einerseits unabhängig von v_y und v_z, aber auch von v_x und v_z, sowie von v_x und v_y sein. Also ist sie konstant bezüglich aller drei Variablen.

$$konst=\frac{1}{v_x\,w_x}\frac{\mathrm{d}w_x}{\mathrm{d}v_x}\equiv -2\gamma \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{1}{w_x}\frac{dw_x}{dv_x}=-2\gamma\cdot v_x \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{\mathrm{d}\ln w_x}{\mathrm{d}v_x}=-2\gamma\cdot v_x$$

dies lässt sich direkt integrieren: $\ln w_x=-\gamma v_x^2+\alpha \qquad \Leftrightarrow \qquad w_x=\underbrace{e^{\alpha}}_{\equiv A_x}\,e^{-\gamma v_x^2}$

Nach analogen Rechnungen für w_y, w_z $\qquad w_x=A_x\,e^{-\gamma v_x^2} \quad w_y=A_y\,e^{-\gamma v_y^2} \quad w_z=A_z\,e^{-\gamma v_z^2}$

$$P(v_x,v_y,v_z)=w_x\,w_y\,w_z=A_xA_yA_z\,e^{-\gamma(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} = A^3e^{-\gamma\cdot v^2} \qquad \text{mit} \quad A^3\equiv A_xA_yA_z$$

für die Wahrscheinlichkeitsdichte. Die Konstante A^3 erhalten wir aus der Normierung:

$$1\overset{!}{=}\iiint\limits_{(-\infty,\infty)}A^3e^{-\gamma\cdot(v_x^2+v_z^2+v_z^2)}\,dv_xdv_ydv_z=A^3\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\gamma\cdot v_x^2}\,dv_x\right)\cdot\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\gamma\cdot v_x^2}\,dv_x\right)\cdot\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\gamma\cdot v_x^2}\,dv_x\right)=A^3\left(\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}\right)^3$$

$$A^3=\left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad \text{und damit:} \qquad P(v)=\left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\gamma(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}$$

Wir erhalten also für jede Geschwindigkeitskoordinate eine Normalverteilung mit Standardabweichung $2\sqrt{\gamma}$. Dies ist mit der Boltzmann-Verteilung verträglich, was nicht selbstverständlich ist, denn die zugrunde liegenden Annahmen waren ganz andere.
Den verbliebenen Parameter γ erhalten wir aus der Boltzmann-Verteilung. Nach diesem gilt:

$$P \sim e^{-E/kT}$$

Wir nehmen nun an, dass nur die lineare kinetische Energie eine Rolle spielt, d.h. die Verbindung zwischen Energieniveaus und Geschwindigkeiten lautet:

$$E = E_{kin} = \frac{m}{2} v^2 \qquad \Rightarrow \qquad P \sim e^{-E_{kin}/kT} = e^{-\frac{m}{2}v^2/kT} \qquad (*)$$

durch vergleich mit der oben erhaltenen Verteilung *P(v)* folgt:

$$\frac{m}{2} v^2 \Big/ kT \overset{!}{=} \gamma v^2 \qquad \Leftrightarrow \qquad \gamma = \frac{m}{2kT}$$ damit erhalten wir schließlich die

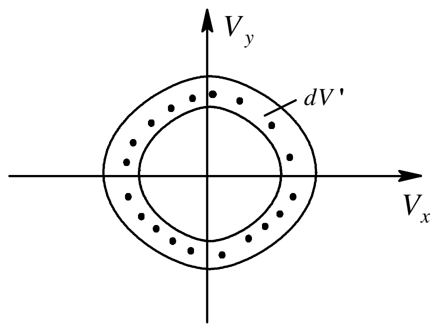
Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung:

$$\boxed{P(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2}}$$

Verteilung der Geschwindigkeitsbeträge

Die oben angegebene Verteilung gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, eine Geschwindigkeit im Volumselement *dV* um $\vec{v}$, aber <u>nicht</u> dafür, eine Geschwindigkeit mit Betrag um $|\vec{v}|$ zu treffen. In der Praxis ist man mehr an der Verteilung der Beträge der Geschwindigkeiten unabhängig von der Richtung interessiert.
Wir suchen also die Wahrscheinlichkeitsdichte $P_r(v)$, Teilchen mit Geschwindigkeit an einer Sphäre mit Radius $v=|\vec{v}|$ anzutreffen.

$P = P(v)$ ist nur von *v* abhängig, daher konstant an der Sphäre



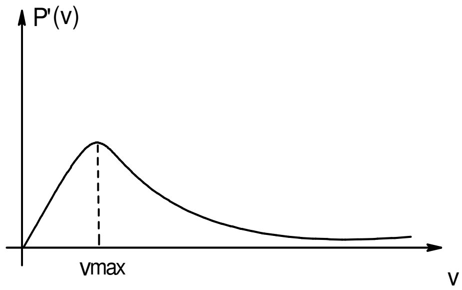
Nehmen als Volumselement eine dünne Kugelschale mit Radius *v* und Dicke *dv*

Volumen der Kugelschale: $dV' = 4\pi v^2 dv$

$P_r(v)\, dv =$ Wahrscheinlichkeit, eine Geschwindigkeit $\vec{v}$ in dieser Schale anzutreffen

Diese ist wegen des ungefähr konstanten Wertes von $P=P(v)$ (da $dv<<1$) gegeben durch

$$P_r(v)\,dv = P(v)dV' = P(v)\,4\pi v^2 dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2}\,4\pi v^2 \cdot dv$$



$$\Rightarrow \qquad P_r(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2}$$

Wahrscheinlichkeitsdichte für die Geschwindigkeitsbeträge

Berechnung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit:

$$\frac{dP_r}{dv} = 2ve^{-\frac{m}{2kT}v^2} - \frac{m}{kT}v^3 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \overset{!}{=} 0 \quad \Leftrightarrow \quad 2 - \frac{m}{kT}v^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Moleküle steigt also mit T und sinkt mit m.

Der Gleichverteilungssatz

Wir betrachten die mittlere Energie eines Moleküls. Im Gegensatz zu vorher, betrachten wir jetzt nicht nur die Energie aus den linearen Geschwindigkeiten, sondern aus weiteren Freiheitsgraden, z.B. aus der Rotation um eine Achse. Dementsprechend verwenden wir statt Gleichung ($*$) die folgende Energiefunktion (Hamiltonfunktion):

$$E = E_{kin} + E_{rot} = \frac{m}{2}v^2 + \frac{I}{2}\omega^2 = M\,v^2 + L\omega^2 \qquad \text{Abkürzung: } M \equiv \frac{m}{2}, \quad L \equiv \frac{I}{2}$$

(I : Drehmoment um Rotationsachse, ω: Winkelgeschwindigkeit um diese Achse) die der Einfachheit halber nur eine Geschwindigkeitskomponente v sowie einen Rotationsfreihetsgrad pro Teilchen berücksichtigt. Aus der Boltzmann-Verteilung erhalten wir:

$$P(v,\omega) = C\,e^{-\frac{1}{kT}\left(Mv^2 + L\omega^2\right)} \qquad \text{mit der Normierung:}$$

$$\frac{1}{C} = \iint\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\left(Mv^2+L\omega^2\right)}{kT}}\,dv\,d\omega = \left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M\,v^2}{kT}}\,dv\right)\cdot\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\,d\omega\right)$$

$P(v,\omega)$ beschreibt die Verteilung der Werte dieser zwei Freiheitsgrade. Die mittlere Energie ist nach Definition:

$$\overline{E} \equiv \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} E(v,\omega)\,P(v,\omega)\,dv\,d\omega = C\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \left(Mv^2 + L\omega^2\right) e^{-\frac{1}{kT}\left(Mv^2+L\omega^2\right)}\,dv\,d\omega =$$

$$= C\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left(Mv^2\, e^{-\frac{Mv^2}{kT}} e^{-\frac{L\omega^2}{kT}} + L\omega^2\, e^{-\frac{Mv^2}{kT}} e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\right) dv\,d\omega$$

$$= C\left(\left(\int Mv^2\, e^{-\frac{Mv^2}{kT}}\,dv\right)\left(\int e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\,d\omega\right) + \left(\int e^{-\frac{Mv^2}{kT}}\,dv\right)\left(\int L\omega^2 e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\,d\omega\right)\right)$$

$$= \frac{\left(\int Mv^2\, e^{-\frac{Mv^2}{kT}}\,dv\right)\left(\int e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\,d\omega\right) + \left(\int e^{-\frac{Mv^2}{kT}}\,dv\right)\left(\int L\omega^2 e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\,d\omega\right)}{\left(\int e^{-\frac{M\,v^2}{kT}}\,dv\right)\cdot\left(\int e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\,d\omega\right)}$$

$$= \frac{\left(\int Mv^2\, e^{-\frac{Mv^2}{kT}}\,dv\right)}{\left(\int e^{-\frac{M\,v^2}{kT}}\,dv\right)} + \frac{\left(\int L\omega^2\, e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\,d\omega\right)}{\left(\int e^{-\frac{L\omega^2}{kT}}\,d\omega\right)} \qquad (**)$$

Da die Namen der unabhängigen Variablen keine Bedeutung haben, unterscheiden sich die beiden Terme nur wegen der Konstanten L und M ! Erst jetzt spielt die spezielle Form der Hamiltonfunktion eine Rolle: die weiteren Betrachtungen beruhen nun auf der Tatsache dass man bei folgendem Integral „ x^2 gegen 1/2 tauschen“ kann:

$$\int_{-\infty}^{\infty} Ax^2 e^{-Ax^2}dx = \int_{-\infty}^{\infty} -A\frac{d}{dA}e^{-Ax^2}dx = -A\frac{d}{dA}\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2}dx}_{=\sqrt{\frac{\pi}{A}}} = -A\frac{d}{dA}\sqrt{\frac{\pi}{A}} = A\left(-\sqrt{\pi}A^{-\frac{3}{2}}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{A}}$$

$$= \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2}dx$$

für eine beliebige Konstante A. Wie eine ähnliche Rechnung zeigt, gilt allgemeiner mit einer weiteren Konstante, die wir mit kT bezeichnen wollen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} Ax^2 e^{-\frac{Ax^2}{kT}}dx = \frac{kT}{2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Ax^2}{kT}}dx$$

Wenn wir dieses Ergebnis bei beiden Termen der Gleichung $(**)$ einsetzen erhalten wir:

$$\overline{E} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = 2\frac{kT}{2}$$

Dieses Ergebnis ist unabhängig von M (Teilchenmasse) und L (Drehmoment)! Das ist eine Konsequenz der speziellen Form der Hamiltonfunktion. Wie man leicht sieht, hätten wir für *f* Freiheitsgrade mit Koordinaten q_i (*i*=1...*f*) und eine Hamiltonfunktion $E = \sum_{i=1}^{f} K_i q_i^{\,2}$ (mit beliebigen Konstanten K_i) als Ergebnis $\overline{E} = f\,\frac{kT}{2}$ erhalten. „Jeder solche Freiheitsgrad schluckt gleich viel Energie“

Allgemeiner gilt der **Gleichverteilungssatz der Statistischen Mechanik** (engl.: equipartition theorem): *Jeder (näherungsweise) kontinuierlich anregbare Freiheitsgrad, dessen Variable quadratisch im Ausdruck für die Gesamtenergie (Hamiltonfunktion) eines Teilchens ist, trägt* $kT/2$ *zur mittleren Energie eines Teilchens bei.*

Die Bedeutung der quadratischen Form und damit des Gleichverteilungssatzes beruht darauf, dass die Energiefunktion in vielen Fällen durch quadratische Terme zumindest angenähert werden kann. (Für manche andere Formen der Hamiltonfunktion gelten aber ähnliche Aussagen)

Die Gesamtenergie eines Systems mit *N* Teilchen und f solchen Freiheitsgraden ist dann

$$\overline{E} = N\,f\,kT/2$$

Daraus kann man z.B. die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen berechnen (Es wird keine zusätzliche Arbeit für die Volumenänderung verwendet.):

$$C_V \equiv \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = N\,f\,\frac{k}{2}$$

Im Fall eines einatomigen idealen Gases wird die Gesamtenergie gleichmäßig auf die 3 Freiheitsgrade (Geschwindigkeit) verteilt. Damit ergibt sich $C_V = N\ (3/2)\,k$.

Zweiatomige Gase besitzen zusätzlich zwei Rotationsfreiheitsgrade (Rotation um die Molekülachse leistet keinen Beitrag), daher ist $C_V = N\ (5/2)\,k$.

Ähnliche Überlegungen gelten für Schwingungsfreiheitsgrade in Festkörpern, da das Potenzial im Kristall o.ä. oft durch einen quadratischen Term angenähert werden kann.