

5.3 Statistische Mechanik

In diesem Kapitel betrachten wir ein (ideales) Gas als Vielteilchensystem. Mit Hilfe von **Mechanik** und **Statistik** werden die phänomenologisch eingeführten Zustandsgrößen Druck und Temperatur sowie thermodynamischen Eigenschaften (insbesondere der Gase) erklärt. Bei thermodynamischen Vorgängen spielen **Energie** und die verschiedenen **Energieformen** eine wichtige Rolle. Um die damit zusammenhängenden Größen (Innere Energie, Wärme, Wärmekapazität etc.) verstehen zu können, betrachten wir zuerst die mikroskopische Beschreibung der (ungeordneten) Wärmebewegung.

5.3.1 Gasdruck

Was ist Druck? Wie entsteht die Kraft, die ein Gas auf die Gefäßwand ausübt?

- Druckkräfte entstehen durch **Stöße** der Gasteilchen an die Wand.

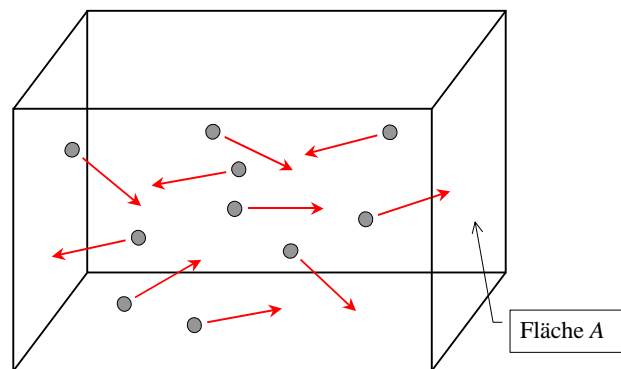
Zur Berechnung des Drucks verwenden wir ein einfaches **Modell** für ein ideales Gas:

- In einem „Kasten“ mit Volumen V befindet sich eine große Anzahl N von Teilchen (Atome oder Moleküle) gleicher Masse:

Masse eines Moleküls: m_M

Dichte der Teilchen: $\frac{N}{V}$

- Die Ausdehnung der Teilchen wird vernachlässigt („punktförmige“ Gasteilchen)
- Zwischen den Teilchen wirken keine Kräfte, außer bei Stößen
- Alle Stöße (zwischen 2 Teilchen oder zwischen Teilchen und Wand) verlaufen elastisch.



Wir betrachten zunächst nur Stöße an die rechte Wand (Fläche A). Die Teilchen sollen sich dabei mit der Geschwindigkeit $\pm v_x$ auf die Wand zu bzw. von ihr wegbewegen.

- vor dem Stoß: Geschwindigkeit $\vec{v} = \begin{pmatrix} +v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}$ Impuls $\vec{p} = \begin{pmatrix} +m_M v_x \\ m_M v_y \\ m_M v_z \end{pmatrix}$

- nach dem Stoß: Geschwindigkeit $\vec{v}' = \begin{pmatrix} -v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}$ Impuls $\vec{p}' = \begin{pmatrix} -m_M v_x \\ m_M v_y \\ m_M v_z \end{pmatrix}$

- Impulsübertrag auf die Wand: $\Delta p_x = 2m_M v_x$ (pro Stoß!) [Gl. 5.3.1.]

- In der Zeit Δt erreichen 50% der Teilchen aus dem Abstand $(v_x \Delta t)$ bzw. aus dem Volumen $A \cdot (v_x \Delta t)$ die Wand. Mit der Dichte der Teilchen $\frac{N}{V}$ ergibt sich dann die

Anzahl der Stöße : $\frac{1}{2} \cdot \frac{N}{V} \cdot A \cdot (v_x \Delta t)$ [Gl. 5.3.2.]

- Gesamter Impulsübertrag: $\Delta p_{x \text{ ges.}} = 2m_M v_x \cdot \frac{1}{2} \frac{N}{V} A \cdot (v_x \Delta t)$

$$\Delta p_{x \text{ ges.}} = \frac{N}{V} \cdot m_M v_x^2 \cdot A \Delta t \quad \text{[Gl. 5.3.3.]}$$

- Die Kraft auf die Wand ergibt sich aus dem Impulsübertrag pro Zeit

$$(II. Newtonsches Gesetz) \quad F_x = \frac{\Delta p_{x \text{ ges.}}}{\Delta t} = m_M \cdot \frac{N}{V} v_x^2 \cdot A \quad [\text{Gl. 5.3.4.}]$$

- Schließlich erhält man den Druck als Kraft/Fläche: $p = \frac{F}{A} = \frac{N}{V} \cdot m_M v_x^2$ [Gl. 5.3.5.]

Bisher haben wir nur eine feste Geschwindigkeit v_x betrachtet. Durch die Stöße untereinander haben die Teilchen aber verschiedene Geschwindigkeiten. Wir müssen deshalb Mittelwerte verwenden. Da in der Formel für den Druck die Geschwindigkeit quadratisch eingeht (Impulsübertrag pro Stoß ist $\sim v_x$ und Zahl der Stöße ist $\sim v_x$) brauchen wir den Mittelwert von v_x^2 .

Mittelwerte werden durch einen Querstrich oben ($\overline{\dots}$) gekennzeichnet: $v_x^2 \rightarrow \overline{v_x^2}$

Die Teilchen bewegen sich im 3-dimensionalen Raum, haben also statistisch verteilte Geschwindigkeiten in x-, y- und z-Richtung. Für den Betrag der Geschwindigkeit gilt

$$|\vec{v}|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2, \text{ somit für den Mittelwert} \quad \overline{|\vec{v}|^2} = \overline{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

- Da x,y,z gleichberechtigt sind, sind die Mittelwerte in allen 3 Richtungen gleich

$$\text{Isotropie des Raums), } \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}, \text{ somit } \overline{|\vec{v}|^2} = 3 \cdot \overline{v_x^2} \text{ bzw. } \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \cdot \overline{|\vec{v}|^2} \quad [\text{Gl. 5.3.6.}]$$

- Druck von N Teilchen im Volumen V : $p = \frac{N}{V} \cdot m_M \cdot \frac{1}{3} \overline{|\vec{v}|^2}$ [Gl. 5.3.7.]

- Da $N \cdot m_M$ die Masse des Gases und $\rho = \frac{N}{V} \cdot m_M$ die Dichte des Gases ist, kann man diese

$$\text{Beziehung auch folgendermaßen schreiben: } p = \frac{1}{3} \rho \cdot \overline{|\vec{v}|^2} \quad [\text{Gl. 5.3.8.}]$$

Daraus ergibt sich die sogenannte „mittlere Geschwindigkeit“ (genauer: Wurzel aus mittlerem

Geschw.-Quadrat!) zu $v_m = \sqrt{\overline{|\vec{v}|^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$. Diese hängt eng mit der Schallgeschwindigkeit

$$c = \sqrt{\frac{\kappa p}{\rho}} \quad (\kappa: \text{Adiabatexponent, siehe Kap. 5.4.5.3 und 5.5.4; für Luft ist } \kappa = 1,4)$$

zusammen, die ebenfalls proportional zu $\sqrt{p/\rho}$ ist.

- Die (mittlere) kinetische Energie der Teilchen ist $\overline{E}_{kin} = \frac{1}{2} m_M \overline{|\vec{v}|^2}$. Damit erhält man die

$$\text{wichtige Beziehung} \quad pV = \frac{2}{3} N \overline{E}_{kin} \quad [\text{Gl. 5.3.9.}]$$

Beachten Sie dabei, dass $N \cdot \overline{E}_{kin}$ die gesamte kinetische Energie aller Teilchen im System ist!

5.3.2 Gleichverteilungssatz

Wenn wir das Ergebnis aus 5.3.1 mit der Zustandsgleichung des idealen Gases vergleichen erhalten wir einen Zusammenhang zwischen Temperatur und kinetischer Energie Moleküle:

- Zustandsgleichung des idealen Gases: $pV = N \cdot kT$

- ... aus „kinetischer Theorie“ $pV = N \cdot \frac{2}{3} \overline{E}_{kin}$

- mittlere Energie der Teilchen $\overline{E}_{kin} = 3 \cdot \frac{1}{2} kT$ [Gl. 5.3.10.]

Temperatur \Leftrightarrow mittlere **kinetische Energie** der Teilchen

Bisher haben wir nur die **Translation**bewegung punktförmiger Teilchen (einatomiges Gas)bzw. nur eine Energieform, die **kinetische Energie der Translation** betrachtet.

Die „3“ bei $\bar{E}_{kin} = 3 \cdot \frac{1}{2} kT$ ergab sich aus **3** unabhängigen Bewegungsmöglichkeiten im **3-dimensionalen** Raum:

- **3-dim. Raum** \Rightarrow Translationsbewegung in **x - , y- , z – Richtung** \Rightarrow **3** in der Formel

Die Anzahl der unabhängigen Bewegungsmöglichkeiten bzw. Energieformen, auf die sich im thermodynamischen Gleichgewicht die Gesamtenergie aufteilt heißt Anzahl der **Freiheitsgrade f**. Das einatomige Gas hat demzufolge

- **f = 3 Freiheitsgrade** (Translationsfreiheitsgrade)

- Die Energie pro Freiheitsgrad beträgt damit $\bar{E}_f = \frac{1}{2} kT$ [Gl. 5.3.11.]

Allgemein gilt der

Gleichverteilungssatz:

- Im thermodynamischen Gleichgewicht verteilt sich die Energie gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade. Jeder Freiheitsgrad hat die (mittlere) thermische Energie $\bar{E}_f = \frac{1}{2} kT$

- Was zählt als Freiheitsgrad ?

Jede Energieform die am thermodynamischen Energieaustausch „teilnimmt“, d.h. die durch Stöße der Teilchen angeregt werden kann

Translation – bei allen Molekülformen, 3 Freiheitsgrade (x,y,z)

Rotation – je nach Molekülform 0, 2 oder 3 Freiheitsgrade

Schwingungen – abhängig von Molekülform und Bindungskräften gibt es eine unterschiedliche Anzahl von möglichen Schwingungsformen des Moleküls. Da bei jeder Schwingung **zwei Energieformen** beteiligt sind (kinetische und potentielle Energie!) gilt **zwei** Freiheitsgrade pro Schwingungsform




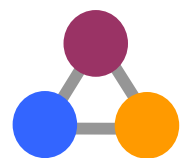
Ein einzelnes Molekül hat pro Freiheitsgrad bei gegebener Temperatur die Energie $\bar{E}_f = \frac{1}{2} kT$. Aus der Anzahl der Freiheitsgrade ergibt sich demzufolge auch ...

- die **innere Energie** (gesamte Energie der ungeordneten Bewegung) des Systems bei gegebener Temperatur

und

- die **Wärmekapazität** des Systems (bzw. die spezifische oder molare Wärmekapazität eines Materials)

Freiheitsgrade und mittlere Energie der Moleküle

Molekülform		Freiheitsgrade				\bar{E}
		Translation	Rotation	Schwingung	f	
1-atomig		3	–	–	3	$\frac{3}{2}kT$
2-atomig, starr		3	2	–	5	$\frac{5}{2}kT$
2-atomig, schwingend		3	2	2	7	$\frac{7}{2}kT$
mehratomig, starr		3	3	–	6	$\frac{6}{2}kT$

5.3.3 Maxwell-Boltzmannsche- Geschwindigkeitsverteilung

In diesem Kapitel fragen wir nach der Verteilung der Energien und Geschwindigkeiten der Atome im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h.

- Wie oft kommen im thermodynamischen Gleichgewicht (bei fester Temperatur \Rightarrow fester mittlerer Energie) verschiedenen Werte der Energie bzw. Geschwindigkeit vor ?

Die Gesetzmäßigkeiten, die wir dabei kennen lernen werden, gelten nicht nur für ein Gas im thermodynamischen Gleichgewicht, sondern viel allgemeiner für **Vielteilchensysteme**. Sie lassen sich beispielsweise anwenden auf ...

- Verdampfung von Flüssigkeiten: Wie viele Moleküle in einer Flüssigkeit haben genügend Energie, um die Anziehungskräfte der Flüssigkeit zu überwinden und die flüssige Phase zu verlassen?
- Glühemission: Wie viele Elektronen in einem Metall haben genügend Energie, um das Metall zu verlassen?
- Elektronen-Loch-Paarbildung in einem Halbleiter, Diodenkennlinie: Wie viele Elektronen-Loch-Paare werden bei einer bestimmten Temperatur im Halbleiter erzeugt?
- Viskosität von Flüssigkeiten: Wie ändert sich der Anteil der frei beweglichen Moleküle (z.B. eines Öls) mit der Temperatur?
- Lebensdauer von Halbleiterbauelementen und IC (Aktivierung von Störstellen): Wie hängt die Alterung/Ausfallrate von elektronischen Bauelementen von der Temperatur ab? Wie viel schneller „altern“ Bauteile bei höherer Temperatur?
- Kernspinresonanz: Wie viele der Wasserstoffatomkerne in einem Menschen ($\vartheta = 37^\circ\text{C}$), der im starken Magnetfeld eines Magnetresonanztomographen liegt, richten sich parallel bzw. antiparallel (n_\uparrow/n_\downarrow) zum B-Feld aus?
- Chemische Reaktionen (Arrhenius-Gesetz): Warum und wie stark erhöht sich die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen mit wachsender Temperatur? Warum beschleunigt ein Katalysator chemische Reaktionen?

Boltzmann-Faktor

Wir gehen von der **barometrischen Höhenformel** aus¹ (Kap. 1.5), die den Luftdruck bei fester Temperatur als Funktion der Höhe beschreibt:

➤ Barometrische Höhenformel:
$$p(h) \sim e^{-\frac{\rho_0 g h}{p_0}}$$

Bei fester Temperatur bedeutet größerer Druck auch größere Dichte und damit größere Teilchenzahl. Die barometrischen Höhenformel beschreibt also gleichzeitig, wie sich die Teilchen bei konstanter Temperatur auf ...

- verschiedene Höhen h
- verschiedene potentielle Energie ($E \sim h$) verteilen:

➤ Dichte (Anzahl) der Teilchen
$$n_E \sim \exp\left(-\frac{\rho_0}{p_0} \cdot gh\right) \quad [\text{Gl. 5.3.12.}]$$

Da bei jeder Vertikalbewegung potentielle und kinetische Energie ineinander umgewandelt werden, wird auf Grund der Energieerhaltung die durch die barometrische Höhenformel beschriebene Verteilung der potentiellen Energie in gleicher Weise auch für die kinetische Energie (und andere Energieformen) gelten.

Wir formen den Exponent in Gl. 5.3.12. so um, dass dort direkt die potentielle Energie der Teilchen $E = m_M gh$ auftaucht:

Mit $N =$ Teilchenzahl, $m_M =$ Masse des Teilchens (Moleküls)

$V_0 =$ Volumen, $p_0 =$ Druck

ergibt sich die Dichte bei $h = 0$ zu $\rho_0 = \frac{N \cdot m_M}{V_0}$ und damit $\Leftrightarrow \frac{\rho_0}{p_0} \cdot gh = \frac{N}{p_0 \cdot V_0} \cdot \underbrace{m_M gh}_{=E}$

Der Faktor $\frac{N}{p_0 \cdot V_0}$ kann mit Hilfe der **Zustandsgleichung des idealen Gases** (Kap. 5.2.3)

berechnet werden:
$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T} = n \cdot R_m = N \cdot k \quad (k = \text{Boltzmann-Konstante!})$$

$\Leftrightarrow \frac{N}{p_0 \cdot V_0} = \frac{1}{kT}$

¹ Herleitung des Boltzmann-Faktors ohne Benutzung der barom. Höhenformel (nur Skizze !):

$f(E)$ ist die gesuchte Dichtefunktion, d.h. $f(E)dE$ ist der Bruchteil der Teilchen im Intervall $(E, E + dE)$. Damit ist die Zahl der Stöße zweier Teilchen mit den Energien E_1, E_2 (vor dem Stoß) proportional zu $f(E_1) \cdot f(E_2)$. Beim Stoß zweier Teilchen mit den Energien E_1, E_2 vor dem Stoß und E'_1, E'_2 nach dem Stoß gilt Energieerhaltung: $E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2$. Im Gleichgewicht gibt es genau so viele Stöße $E_1, E_2 \rightarrow E'_1, E'_2$ wie in umgekehrter Richtung, sofern der Energiesatz erfüllt ist:

$$f(E_1) \cdot f(E_2) = f(E'_1) \cdot f(E'_2) \quad \text{für beliebige } E, \text{ sofern } E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2 !$$

Das Produkt $f(E_1) \cdot f(E_2)$ darf also **nur** von der Summe $E_1 + E_2$ abhängen, nicht von E_1, E_2 einzeln. Die einzige Funktion mit dieser Eigenschaft ist aber die exp-Funktion: $e^a \cdot e^b = e^{a+b}$! Der Exponent ergibt sich schließlich aus dem Mittelwert der Energie.

Damit wird aus Gl. 5.3.12. : $n_E \sim \exp\left(-\frac{1}{kT} \cdot m_M gh\right) = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$

Dieses Ergebnis gilt allgemein. Für Teilchen, die z.B. zwei verschiedene Energiezustände E_2, E_1 mit der Energiedifferenz $\Delta E = E_2 - E_1$ einnehmen können gilt für die Besetzungszahlen oder die

Teilchendichten
$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\exp(-E_2/kT)}{\exp(-E_1/kT)} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

Boltzmann-Faktor: $\sim e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ [Gl. 5.3.13.]

Der **Boltzmann-Faktor** beschreibt, wie viele Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T die Energieschwelle ΔE überschreiten bzw. wie die „Besetzungs-Wahrscheinlichkeit“ (\sim Anzahl der Teilchen mit Energie E) von der Energie abhängt.

Wie oben bereits erwähnt ist der **Boltzmann-Faktor** auf eine Vielzahl von physikalischen Problemen anwendbar (Glühemission, Diodenkennlinie, Reaktionsgeschwindigkeit etc.). Streng genommen gilt die „**Boltzmann-Statistik**“ aber nur für klassische (nicht-quantenmechanische!) Teilchen.

- **Boltzmann-Faktor** gilt für „klassische Teilchen“
- **Quantenphysik** \Rightarrow 2 Teilchensorten / Verteilungsfunktionen:
 - **Fermi-Dirac**-Verteilung z.B. für Elektronen, ...
 - **Bose-Einstein**-Verteilg. z.B. für Photonen, Cooper-Paare (Supraleiter), ...

Die **Fermi-Dirac**-Verteilung gilt für alle „Fermionen“, z.B. Elektronen. Sie beschreibt Teilchen, für die das „Pauli-Prinzip“ gilt und ist von großer Bedeutung z.B. für die Festkörperphysik (Bändermodell bei Halbleitern etc.). Die **Bose-Einstein**-Verteilung beschreibt Teilchen, für die das „Pauli-Prinzip“ nicht gilt („Bosonen“), z.B. die Photonen (Lichtquanten) oder die „Phononen“ (Quasiteilchen, mit denen die quantisierten Gitterschwingungen eines Festkörpers beschrieben werden). Es sind letztlich genau diese unterschiedlichen Teilcheneigenschaften der Fermionen und Bosonen, durch die das Funktionieren eines Halbleiters, eines Supraleiters oder eines Laser erst möglich wird! (siehe Lit.!)

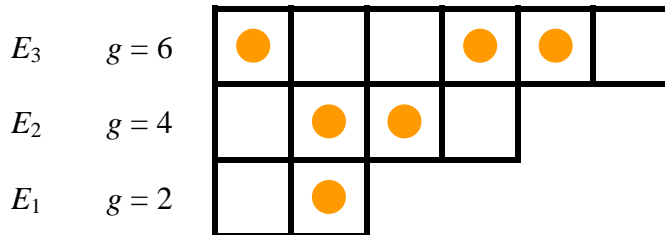
Bei kleinen Energien und niedrigen Temperaturen gibt es große Unterschiede zwischen der **Boltzmann**-, **Fermi-Dirac**- und **Bose-Einstein**-Verteilung. Bei großen Energien verschwinden die Unterschiede, auch die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen nehmen näherungsweise gemäß einer exp-Funktion ab!

Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung

Wir haben bisher nur die „Besetzungswahrscheinlichkeit“ berechnet. Um die Anzahl der Teilchen mit Geschwindigkeit $|\vec{v}|$ zu erhalten, muss noch ein „statistisches Gewicht“ berücksichtigt werden.

Als Beispiel betrachten wir ein System, in dem die Teilchen 3 verschiedene Energien einnehmen können („Kästen“/„Zellen“ in 3 verschiedenen Höhen). Allerdings soll es für die 3 Energieniveaus $g = 2, 4$ bzw. 6 „Kästen“ geben.

Die Anzahl der „besetzten Zellen“ ergibt sich dann zu
= Besetzungswahrscheinlichkeit * Anzahl der Möglichkeiten (statistisches Gewicht g)



Wie erhalten wir das statistische Gewicht g für die Geschwindigkeit $|\vec{v}|$ der Moleküle in einem **Gas**?

- Moleküle bewegen sich mit Geschwindigkeit \vec{v} ; kinetischer Energie $E_{kin} = \frac{1}{2} m_M |\vec{v}|^2$
- Wie viele Einstellmöglichkeiten gibt es für den Vektor \vec{v} (bei gegebener Energie) ?
- Im „Geschwindigkeits-Raum“ liegen alle Punkte mit gegebener Energie auf einer Kugel mit Radius $|\vec{v}|$

- Die **Kugeloberfläche** ist proportional zu $|\vec{v}|^2$: $A \sim |\vec{v}|^2$
- Damit ist auch das **statistische Gewicht** proportional zu $|\vec{v}|^2$:

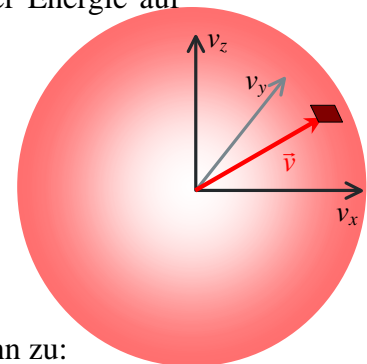
$$g(v) \sim |\vec{v}|^2$$

(der Proportionalitätsfaktor wird später bestimmt!)

- Die Verteilungsfunktion für die Geschwindigkeit ergibt sich dann zu:

$$f(v) \sim g(v) \cdot e^{-E/(kT)}$$

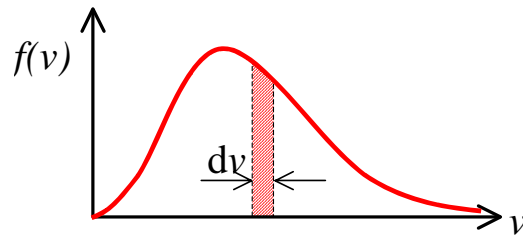
$$f(v) \sim v^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} m_M v^2 / (kT)}$$



[Gl. 5.3.14.]

- Welche Bedeutung hat diese Verteilungsfunktion $f(v)$ („Dichtefunktion“)?

$f(v) \cdot dv$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Teilchengeschwindigkeit im Intervall $(v, v + dv)$ liegt²:



- Den noch unbestimmten Proportionalitätsfaktor C erhält man aus der Normierung: Die Gesamt-Wahrscheinlichkeit ist 100 %!

$$f(v) = C \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} m_M v^2 / (kT)}, \quad \int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \Rightarrow C = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m_M}{kT} \right)^{\frac{3}{2}}$$

(aus Tabelle für bestimmte Integrale 0...∞)

Maxwell Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung:

$$f(v) dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m_M}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} m_M v^2 / (kT)} dv \quad [\text{Gl. 5.3.15.}]$$

Aus der **Maxwell Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung** kann dann berechnet werden...

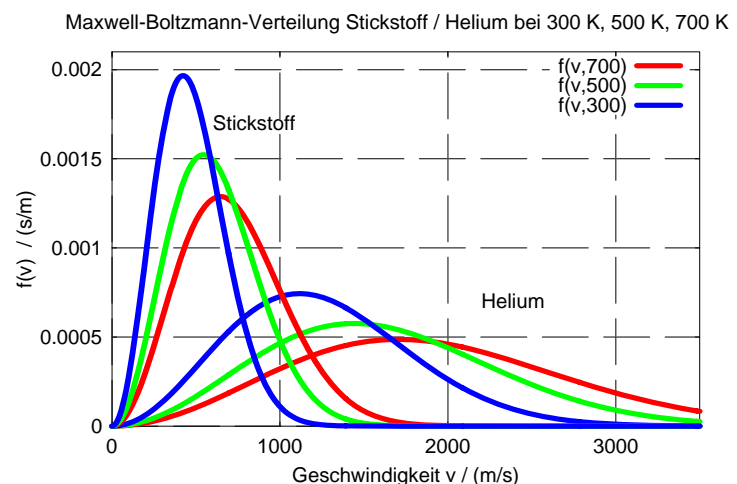
- Der Anteil der Moleküle mit $v_1 < v < v_2$: $\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$ [Gl. 5.3.16.]
- Die häufigste Geschwindigkeit:

Maximum der Kurve, $\frac{df}{dv} = 0 \Rightarrow v_w = \sqrt{\frac{2kT}{m_M}}$ [Gl. 5.3.17.]

Bsp: Stickstoff N_2 , $T = 300 \text{ K}$,

$$m_M = \frac{2 \cdot 14 \text{ g/mol}}{6 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}} \Rightarrow v_w = 420 \text{ m/s !}$$

☞ Sehr große Geschwindigkeiten, bis mehrere 1000 m/s !!



² $f(v)$ hat eigentlich nur dann eine anschauliche Bedeutung, wenn man es mit einer kleinen (!!!) Intervallbreite dv multipliziert bzw. wenn man über ein endliches Intervall integriert ($\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$).

Um dies deutlich zu machen schreibt man oft auf beiden Seiten der Gleichung das „ dv “ dazu!