$\frac{dn}{dv}$ = Anzahl Teilchen mit Geschwindigkeitsbetrag zwischen v und dv

$v = |\vec{v}|$

$$= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Beispiel (WH): 5 Teilchen auf 2 Niveaus

Anzahl der Möglichkeiten, Zustand mit Besetzungszahlen n_1 und n_2: $P = \frac{N!}{n_1!\, n_2!}$

$n_1 + n_2 = N$

allgemein: # n_1 Teilchen aus N auf ε_1 anzuordnen ergibt $P_1 = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$

n_2 Teilchen aus $(N-n_1)$ auf ε_2:

$$P_2 = \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!}$$

$\boxed{\ln\frac{a}{b} = \ln a - \ln b \qquad \ln g^n = n \ln g}$

Produkt: $P_1 P_2 = \frac{N!}{n_1!\, n_2!} = P$

→ verallgemeinern für mehr als 2 Energieniveaus

Zustände ε_i sollen auch mögliche Eigenwahrscheinlichkeiten g_i besitzen können

g_i: Wahrscheinlichkeit für <u>ein</u> Teilchen in ε_i

$(g_i)^m$: —"— m Teilchen in ε_i

$$\Rightarrow P = \frac{N!\,(g_1)^{n_1}(g_2)^{n_2}(g_3)^{n_3}(g_4)^{n_4}\ldots}{n_1!\, n_2!\, n_3!\, n_4! \ldots}$$

alle Teilchen identisch und <u>ununterscheidbar</u> → $\frac{1}{N!}$

$$\Rightarrow P = \frac{g_1^{n_1}\, g_2^{n_2}\, g_3^{n_3} \ldots}{n_1!\, n_2!\, n_3! \ldots} = \prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

Ausdruck für Wahrscheinlichkeit in Maxwell-Boltzmann

Finde nun den Gleichgewichtszustand, d.h. diejenigen n_i, welche P maximieren mit $N = \sum n_i$ und $U = \sum \varepsilon_i n_i$ (*)

ln P ist eine monoton wachsende Funktion von P

→ Extremum von P an derselben Stelle wie ln P ← einfacher

$$\ln P = n_1 \ln g_1 - \ln n_1! + n_2 \ln g_2 - \ln n_2! + \ldots$$

| Stirlingsche Formel für die Fakultät

$$x \gg 1 \qquad \ln x! \simeq x \ln x - x$$

$$\Rightarrow \ln P = n_1 \ln g_1 - (n_1 \ln n_1 - n_1) + n_2 \ln g_2 - (n_2 \ln n_2 - n_2) + \ldots$$

$$= -n_1 \ln\left(\frac{n_1}{g_1}\right) - n_2 \ln\left(\frac{n_2}{g_2}\right) - \ldots + \underbrace{(n_1 + n_2 + \ldots)}_{N}$$

$$\| \ln P = N - \sum n_i \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) \|$$

Ableiten: i fest

$$\frac{\partial \ln P}{\partial n_i} = \underbrace{\frac{\partial N}{\partial n_i}}_{= \frac{\partial n_i}{\partial n_i} = 1} - \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) - n_i \left(\frac{g_i}{n_i}\right) \frac{1}{g_i} = -\ln \frac{n_i}{g_i}$$

Extremalbedingung

$$\sum \Big[\ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) + \underbrace{\alpha + \beta \varepsilon_i}_{\text{um (X) zu berücksichtigen}} \Big] dn_i \overset{!}{=} 0$$

α, β: Lagrangemultiplikatoren, eingeführt um Nebenbedingungen (X), d.h. U, N fest, und n_i nicht frei wählbar

α, β: Konstanten, welche eine bestimmte Gleichgewichtsverteilung charakterisieren.

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{n_i}{g_i}\right) + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

$$\Leftrightarrow \| n_i = g_i\, e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)} = g_i\, e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} \|$$

Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Kontinuierliche Zustände:

$$dn(\epsilon) = g(\epsilon) \cdot e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon} d\epsilon$$

$\alpha \leftrightarrow$ Normierungsfaktor

$\beta \leftrightarrow$ Temperatur

Ideales Gas (einatomig, keine Rotation):

$$\frac{dE}{dv} = \frac{1}{2} m \, 2v = m \cdot v$$

$$E = E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2$$

$$\frac{dn(v)}{dv} = \frac{dn(E)}{dE} \cdot \frac{dE}{dv} = \underbrace{m \cdot v \, g(E)}_{g(v)} \, e^{-\alpha} \, e^{-\beta \frac{m v^2}{2}}$$

$g(v) \hat{=}$ Anzahl Möglichkeiten, Geschwindigkeitsbetrag zwischen v und $v + dv$ zu haben.

$$dv_x \, dv_y \, dv_z = v^2 \, dv \, d\Omega \quad \text{Kugelkoordinaten} \rightarrow 4\pi v^2 \, dv$$

isotrop $\int d\Omega = 4\pi$

Anzahl der Möglichkeiten entspricht Volumen im $\vec{v}$-Raum

$$\Rightarrow g(v) = 4\pi v^2$$

Normierung der M-B-Verteilung

$$\int \frac{dn}{dv} \cdot dv \overset{!}{=} N$$

$$= 4\pi e^{-\alpha} \int_0^\infty dv \, v^2 e^{-\beta \frac{m v^2}{2}} = 4\pi e^{-\alpha} \left(\frac{2}{m\beta}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

$$= e^{-\alpha} \left(\frac{2\pi}{m\beta}\right)^{3/2} \Rightarrow e^{-\alpha} = N \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2}$$

Innere Energie U = Mittelwert der Energie

$$= \langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k T$$

$$v_{RMS} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

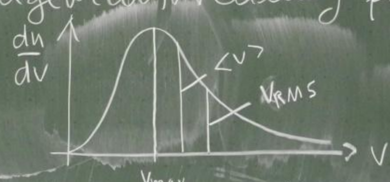
Berechne

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{m}{2} \int_0^\infty dv \, v^2 \frac{dn}{dv}$$

$$= \frac{m}{2} N \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} 4\pi \underbrace{\int_0^\infty dv \, v^4 e^{-\frac{\beta m v^2}{2}}}_{\frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{\beta m}{2}\right)^5}}}$$

$$= N m \frac{3}{4} \left(\frac{m\beta}{2}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{\beta m}\right)^{5/2} = N \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\beta} \Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$$

$\Rightarrow$ M-B-Verteilung = Gleichgewichtsverteilung für ein klassisches, ideales Gas.



Statistik ⟶ Thermodynamik

2. Hauptsatz der Thermodynamik gibt Richtung vor (z.B. Tinte in Wasser, etc)

Verständnis mittels Zustandsgröße Entropie S

$S \equiv k \ln P$, P: # Möglichkeiten, einen Zustand zu realisieren

$\ln P$ anstatt P?

Seien P_1, P_2 die # Möglichkeiten zweier unabhängiger Zustände

Dann ist die Gesamtzahl der Möglichkeiten für beide Zustände $P_{ges} = P_1 P_2 \Rightarrow S_{ges} = k \ln P_{ges} = k \ln(P_1 \cdot P_2)$

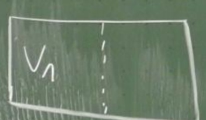
$= k \ln P_1 + k \ln P_2 = S_1 + S_2$ S ist additiv

2. Hauptsatz: Die Entropie eines isolierten Systems nimmt nie ab

$$\Delta S \geq 0$$

Gleichgewicht $\hat{=}\ P_{max} \longrightarrow S_{max}$

Beispiel: Gas mit N Atomen im Volumen V



Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß alle Atome sich in einer Hälfte d.h. $V_1 = \frac{V}{2}$ befinden

1 Teilchen in V_1: $P_1 = 1/2$

N –"– $P = \left(\frac{1}{2}\right)^N \ll 1$ für $N = O(N_A)$

Verboten durch 2. HS:

$$\Delta S = S_{\text{alle in } V_1} - S_{\text{alle in } V} = k \ln\left(\frac{P_1}{P}\right)$$

$$= k \ln(2^{-N}) = -N k \ln(2) < 0$$