

Ækvipartitionsprincippet
og
Maxwells Hastighedsfordeling

Ole Witt-Hansen

august 2016

Indhold

1. Ækvipartitionsprincippet.....	1
2. Den statistiske mekanik	1
3. Gibbs' ensemble.....	2
4. Maxwells hastighedsfordeling	4
5. Ækvipartitionsprincippet.....	7

1. Ækvipartitionsprincippet

I den kinetiske molekylteori¹, viser man det såkaldte ækvipartitionsprincip, altså den fundamentale relation, som knytter middelværdien af et atoms kinetiske energi, sammen med den termodynamiske temperatur T .

$$(1.1) \quad \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$$

m er massen af atomet, v er hastigheden, k er Boltzmann's konstant $k = 1.372 \cdot 10^{-16} \text{ J/K}$, og T er den absolutte temperatur. Denne ligning gælder for en én-atomig gas. Mere generelt gælder der,

$$(1.2) \quad \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{n}{2}kT$$

Hvor n betegner antallet af frihedsgrader. For en én-atomig gas, har atomet 3 frihedsgrader, idet det kan bevæge sig i tre retninger, (x , y , z). Et to-atomigt molekyle, har foruden de tre rumlige frihedsgrader også én frihedsgrad til vibration og én frihedsgrad til rotation, så antallet af frihedsgrader er 5.

Sammenhængen mellem den termodynamiske temperatur, og den middelkinetiske energi af molekylerne hører til de helt store erkendelsesmæssige landvindinger i den teoretiske fysik, som hovedsagelig tilskrives Ludvig Boltzmann (1844-1906).

Den kinetiske molekylteori giver svar på sammenhængen mellem den kinetiske energi og temperaturen, men giver ikke en tilsvarende forklaring på de øvrige tilstandsvariable i termodynamikken, f.eks. entropien. Den giver heller ikke nogen forklaring på, hvorledes hastighederne er fordelt omkring middelværdien, eller på fluktuationerne i temperatur og energi for et system i termodynamisk ligevægt.

For at få et svar på sådanne spørgsmål, er man henvist til den statistiske mekanik.

2. Den statistiske mekanik

Mens den kinetiske molekylteori bygger på Newtons mekanik, så er udgangspunktet for den statistiske mekanik et helt andet, men for at forstå dette, må man først gøre sig nogle indledende betragtninger.

I den analytiske mekanik i Lagrange og Hamiltons formuleringer, fastlægger man et fysisk systems mekaniske konstitution ved de generaliserede koordinater $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$, hvor $n = 3N$, hvor så N er antallet af partikler. De generaliserede koordinater kan skrives som funktioner af de sædvanlige koordinater.

$$(2.1) \quad q_i = q_i(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad i = 1 \dots n$$

Eventuelt kan der være nogle bånd på disse koordinater, således at der kun er $n - m$ uafhængige koordinater, hvor m er antallet af sådanne bånd.

Der er en lang tradition for at betegne differentiation med hensyn til tiden med en prik over en variabel: For eksempel $\dot{q} = dq/dt$.

De generaliserede hastigheder skrives: $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dots, \dot{q}_n$. Man anvender ikke noget selvstændigt bogstav for de generaliserede hastigheder. Det gør man derimod for de generaliserede impulser.

Impulsen er i almindelige koordinater, som bekendt defineret som produktet af masse og hastighed: $\vec{p} = m\vec{v}$.

I den analytiske mekanik, har man tradition for at skrive den kinetiske energi med bogstavet T (ikke at forveksle med den absolutte temperatur), og den potentielle energi med bogstavet U . I Lagrange og Hamilton formalismen defineres de generaliserede impulser som:

$$p_k = \frac{\partial T(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}_k} \quad (T \text{ er den kinetiske energi})$$

Et systems **mekaniske fase** betegner fastlæggelsen af systemets generaliserede impulser og generaliserede koordinater:

$$(2.2) \quad (p, q) = (p_1, p_2, p_3, \dots, p_n, q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$$

Determinismen i den klassiske fysik kan formuleres på den måde, at hvis et systems mekaniske fase (p_0, q_0) er kendt på et givet tidspunkt t_0 , og hvis de kræfter, afledt af potentialer

$U_i(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)$, der virker på systemet eller mellem systemets enkelte dele er kendte, så kan man beregne systemets mekaniske fase (p_t, q_t) til ethvert senere tidspunkt.

Den potentielle energi U , kan også afhænge af nogle ydre parametre $(a) = a_1, a_2, \dots, a_l$. Herefter skrives den kinetiske energi T , og den potentielle energi U , som:

$$(2.3) \quad \begin{aligned} T &= T(p, q) = T(p_1, p_2, p_3, \dots, p_n, q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) \\ U &= U(q, a) = U(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n, a_1, a_2, \dots) \end{aligned}$$

Bevægelsesligningerne for et dynamisk system, kan enten opskrives ved Lagrange ligningerne eller med Hamilton funktionen, (som er det samme som energien), men opskrevet som funktion af den mekaniske fase:

$$(2.4) \quad H(p, q, a) = T(p, q) + U(q, a)$$

Hamiltons kanoniske ligninger er:

$$(2.5) \quad \frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H(p, q, a)}{\partial p_k} \quad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H(p, q, a)}{\partial q_k}$$

Hamiltons kanoniske ligninger kan udledes af Lagranges ligninger ved en Legendre transformation, men det er matematisk ret abstrakt¹

3. Gibbs' ensemble

Lad os antage, at vi har et meget stort antal identiske systemer alle i den samme termodynamiske ligevægtstilstand, det vil sige, den samme temperatur T . Selv om den termodynamiske tilstand er den samme, kan man ikke slutte overhovedet, at systemerne har den samme mekaniske fase.

¹ Statistical Mechanics 1. www.olewitthansen.dk

Man kan derimod – og det viser sig – godt tale om sandsynligheden for at et system befinder sig i et bestemt område Ω af faserummet.

Dette skal forstås på den måde, at vi for hvert af systemerne i ensemblet afsætter et punkt i faserummet. Hvis der er N systemer i ensemblet, og N_Ω systemer i området Ω , så definerer man sandsynlighedstætheden (sandsynligheden for at finde et system med en fase beliggende i Ω), som

$$(3.1) \quad P_\Omega = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_\Omega}{N}$$

At P_Ω faktisk repræsenterer en sandsynlighed, som har fysisk signifikans, kan vi ikke vide på forhånd, og hvis vi drager konsekvenser, så skal de naturligvis kunne bekræftes ved sammenligning med erfaringen fra eksperimenter foretaget i den fysiske virkelighed.

Hvis vi lader Ω skrumpes ind til et infinitesimalt volumen $dV = dpdq$, så definerer vi $P(p, q)dpdq$, som sandsynligheden for at finde et systems fase af i volumen elementet dV .

Sandsynligheden for at finde et system i volumen elementet Ω er så:

$$(3.2) \quad P(\Omega) = \int \int \int \dots \int P(p, q) dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$$

Hvor integrationen i faserummet udstrækkes over et volumen Ω .

Integralet af sandsynlighedstætheden $P(p, q)$ over hele faserummet, skal – ifølge definitionen af sandsynligheder - normaliseres til 1.

$$(3.3) \quad \int \int \int \dots \int P(p, q) dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1$$

At fastlægge udtrykket for sandsynlighedstætheden, er matematisk krævende, men her antager vi, at den er en funktion af Hamiltonfunktionen (energien), temperaturen T og de ydre parametre (a).

$$(3.4) \quad P = P(H(p, q), T, a).$$

Hvorefter vi anvender et simpelt argument.

Lad os antage, at vi har to systemer A og B , som begge er i termodynamisk ligevægt ved samme temperatur. Hvis vi bringer dem i kontakt med hinanden, må produktet af sandsynlighederne, (ifølge regning med sandsynligheder for to uafhængige hændelser), for at finde systemet A i $dV_A = dp_A dq_A$ og systemet B i $dV_B = dp_B dq_B$ være lig med sandsynligheden for at finde systemet $A + B$ i $dV_{A+B} = dp_A dq_A dp_B dq_B$, i samme termodynamiske ligevægt. Så der må gælde:

$$P(H_A + H_B, T, a_A, a_B) dp_A dq_A dp_B dq_B = P(H_A, T, a_A) dp_A dq_A P(H_B, T, a_B) dp_B dq_B$$

Hvis vi bortforkorter dp 'erne og dq 'erne, og undlader parametrene T og (a), får vi ligningen:

$$(3.5) \quad P(H_A + H_B) = P(H_A) \cdot P(H_B)$$

Dette ses imidlertid at være funktional-ligningen for eksponentialfunktionen.

Vi fastsætter derfor som en arbejdshypotese, at sandsynlighedstætheden P har den generelle form:

$$(3.6) \quad P(H, T, a) = ce^{\lambda H}$$

Hvor λ må være en universel funktion af temperaturen T , uafhængig af hvilket system vi betragter. Konstanten c er bestemt af normalitetsbetingelsen for sandsynlighedsfunktionen:

$$(3.6) \quad \int \int \int \dots \int P(H, T, a) dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1 \quad \Leftrightarrow$$

$$\int \int \int \dots \int ce^{\lambda H} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1$$

Da integralet udstrækkes over et uendelig stort område, må eksponenten λH nødvendigvis være negativ. Vi sætter: $\lambda = -\frac{1}{\theta}$ og $c = e^{\frac{\psi}{\theta}}$

Sandsynlighedstætheden får herefter den universelle form:

$$(3.7) \quad P = P(H, T, a) = e^{\frac{\psi - H}{\theta}}$$

hvor $\theta = \theta(T) > 0$, $H = H(p, q, a)$ er Hamilton funktionen, og $\psi = \psi(T, a)$

Konstanten ψ , kan bestemmes ud fra (4.8)

$$(3.8) \quad \int \int \int \dots \int e^{\frac{\psi - H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1$$

Sandsynlighedstætheden kan herefter anvendes til at bestemme middelværdien og spredningen på alle termodynamiske tilstandsvariable², men her vil vi kun anvende den til at bestemme Maxwells hastighedsfordeling og vise ækvipartitionsprincippet.

4. Maxwells hastighedsfordeling

Sandsynligheden for at et molekyle (1) befinder sig i en rumfang $d\Omega = dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1$ af faserummet er:

$$P_1 dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1 = dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1 \cdot \int \dots \int e^{\frac{\psi - \sum_{k=1}^n \frac{1}{2m} (dp_{kx}^2 + dp_{ky}^2 + dp_{kz}^2) - \sum_{k=1}^n U_i(x_i, y_i, z_i)}{\theta}} dp_{2x} \dots dz_n$$

Idet
$$e^{\frac{\psi - H}{\theta}} = e^{\frac{\psi}{\theta}} e^{-\frac{H_1 + H_2 + H_n + \dots + H_n}{\theta}} = e^{\frac{\psi}{\theta}} e^{-\frac{H_1}{\theta}} e^{-\frac{H_2 + H_n + \dots + H_n}{\theta}}$$

kan vi sætte $e^{\frac{\psi}{\theta}} e^{-\frac{H_1}{\theta}}$ udenfor integralet, og udføre integrationen for de øvrige variable $dp_{2x} \dots dz_n$, som vi samler i konstanten C .

² Statistisk Mekanik: www.olewitthansen.dk

$$(4.1) \quad C e^{\frac{-\frac{1}{2m}(dp_{1x}^2 dp_{1y}^2 dp_{1z}^2) - U_1(x_i, y_i, z_i)}{\theta}} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1 = e^{\frac{\psi_1 - H_1}{\theta}} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1$$

Dette gælder for hvert molekyle, hvilket betyder, at hvert molekyle er kanonisk fordelt, så vi undlader indeks (1).

Afgørende for denne antagelse er imidlertid, at vekselvirkningen mellem molekylerne er forsvindende. Konstanten ψ_1 kan bestemmes ved:

$$(4.2) \quad \int e^{\frac{\psi_1 - H_1}{\theta}} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1 = 1$$

Når antallet af molekyler er stort nok, kan vi opfatte dette som et ensemble af molekyler med temperatur $\theta = kT$. Det relative antal molekyler, som har hastigheder (v_x, v_y, v_z) i "hastighedsvolumet" $dv_x dv_y dv_z$, må derfor være:

$$(4.3) \quad c e^{\frac{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{\theta}} dv_x dv_y dv_z$$

Indfører vi polære koordinater, hvor $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ bliver volumen elementet

$dV = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$, og efter en triviell integration over vinklerne θ og φ , som vi samler i en konstant, kan vi opskrive sandsynligheden for at finde et molekyle med fart v i intervallet dv .

$$(4.4) \quad P(v)dv = c_1 e^{\frac{-mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

Hvor konstanten c_1 kan bestemmes ud fra normaliseringsbetingelsen: $\int_0^{\infty} P(v)dv = 1$

$$(4.5) \quad c_1 \int_0^{\infty} e^{\frac{-mv^2}{2kT}} v^2 dv = 1$$

For at bestemme c_1 indfører variablen:

$$x^2 = \frac{mv^2}{2kT} \Rightarrow v^2 = \frac{2kT}{m} x^2 \Rightarrow x = \sqrt{\frac{m}{2kT}} v \Rightarrow dx = \sqrt{\frac{m}{2kT}} dv \Rightarrow dv = \sqrt{\frac{2kT}{m}} dx$$

Hvorefter integralet kan omskrives til:

$$(4.6) \quad c_1 \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} x^2 dx = 1$$

Integralet kan udregnes ved partiel integration efter formelen vist nedenfor

$$\int f(x)g'(x)dx = \int f(x)dg(x) = f(x)g(x) - \int g(x)df(x)$$

Anvendt på integralet.

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} x^2 dx = \int_0^{\infty} \frac{x^2}{-2x} de^{-x^2} = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} x de^{-x^2} =$$

$$(4.7) \quad -\frac{1}{2} [xe^{-x^2}]_0^{\infty} + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = 0 + \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \quad \text{i det} \quad \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

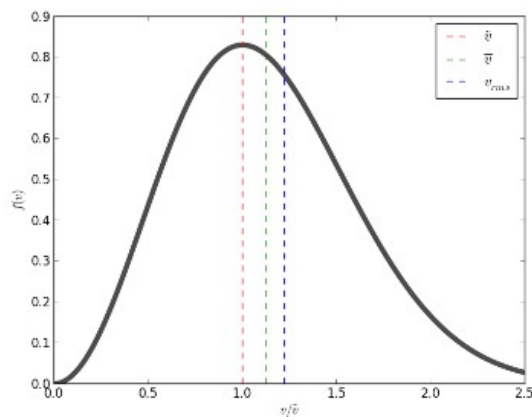
Så resultatet af (4.6) bliver:

$$(4.8) \quad c_1 \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad c_1 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Som derefter leverer udtrykket for Maxwells hastighedsfordeling.

$$(4.9) \quad P(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Nedenfor er tegnet en kurve, der viser et eksempel på Maxwells hastighedsfordeling.



Farten af de molekyler, som har den største frekvens, (det vil sige den hastighed, som svarer til maksimum af kurven), kan bestemmes ved at differentiere funktionen: $f(v) = v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$

$$f'(v) = e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(-\frac{m}{2kT} 2v \right) v^2 + e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 2v = 2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(-\frac{m}{2kT} v^2 + 1 \right)$$

$$(4.10) \quad f'(v) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \left(-\frac{m}{2kT} v^2 + 1 \right) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Indsætter man værdier for N (Nitrogen): $M_N = 28 \text{ u}$, $T = 300 \text{ K}$ (stuetemperatur), Boltzmann's konstant: $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ og $m_N = 28 \cdot 1.660 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, finder man $v_{\text{hyppigst}} = 422 \text{ m/s}$.

Vi kan også udregne middelværdien for v .

$$(4.11) \quad \bar{v} = \int_0^{\infty} vP(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv^2$$

Ligesom før anvender vi substitutionen: $x^2 = \frac{mv^2}{2kT} \Rightarrow v^2 = \frac{2kT}{m} x^2$, som giver:

$$\int_0^{\infty} vP(v)dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx^2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx$$

Integralet udregnes ved partiel integration

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx &= \int_0^{\infty} \frac{x^3}{-2x} de^{-x^2} = \\ &= -\frac{1}{2} \left(\left[x^2 e^{-x^2} \right]_0^{\infty} - 2 \int_0^{\infty} x e^{-x^2} dx \right) = 0 + \int_0^{\infty} x e^{-x^2} dx = -\frac{1}{2} \left[e^{-x^2} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Hvorefter vi får:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} vP(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Idet vi anvender de samme værdier som ovenfor fås: $\bar{v} = 476 \text{ m/s}$.

5. Ækvipartitionsprincippet

Udregningerne ovenfor bringer, os nu i stand til at slutte, hvor vi begyndte, nemlig ved at vise ækvipartitionsprincippet. Vi udregner derfor middelværdien af v^2 .

$$(5.1) \quad \int_0^{\infty} v^2 P(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Vi anvender igen substitutionen: $x^2 = \frac{mv^2}{2kT} \Rightarrow v^2 = \frac{2kT}{m} x^2$, som giver

$$(5.2) \quad \int_0^{\infty} v^2 P(v) dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{5}{2}} \int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx$$

Integralet udregnes ved en partiel integration som før, idet vi anvender (4.7)

$$(5.3) \quad \int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \int_0^{\infty} \frac{x^4}{-2x} de^{-x^2} =$$

$$-\frac{1}{2} \left(\left[x^3 e^{-x^2} \right]_0^{\infty} - 3 \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx \right) = 0 + \frac{3}{2} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Vi får da:

$$\int_0^{\infty} v^2 P(v) dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{5}{2}} \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{3kT}{m}$$

Og hermed for middelværdien af den kinetiske energi, og ækvipartitionsprincippet.

$$(5.4) \quad \overline{\frac{1}{2}mv^2} = \int_0^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 P(v) dv = \frac{3}{2}kT$$