

Ækvipartitionsprincippet og Maxwells hastighedsfordeling

OLE WITT HANSEN, pensioneret lektor

1. Ækvipartitionsprincippet

I den kinetiske molekylteori ¹⁾ viser man det såkaldte ækvi-partitionsprincip, altså den fundamentale relation, som knytter middelværdien af et atoms kinetiske energi sammen med den termodynamiske temperatur T .

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

m er massen af atomet, v er hastigheden, k er Boltzmanns konstant $k = 1,372 \cdot 10^{-16}$ J/K, og T er den absolutte temperatur. Denne ligning gælder for en én-atomig gas. Mere generelt gælder der,

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

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, fx 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 $n = 3N$ og N er antallet af partikler. De generaliserede koordinater kan skrives som funktioner af de sædvanlige koordinater.

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

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:

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

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:

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

$$U = U(q, a) = U(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n, a_1, a_2, \dots) \quad (2.3)$$

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:

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

Hamiltons kanoniske ligninger er:

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

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.

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

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

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 skrumpe ind til et infinitesimalt volumen $dV = dp \cdot dq$, så definerer vi $P(p, q) \cdot dp \cdot dq$, som sandsynligheden for at finde et systems fase af i volumen elementet dV .

Sandsynligheden for at finde et system i volumenelementet Ω er så:

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

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.

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

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):

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

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 $dV_A = dp_A \cdot dq_A$ og systemet B i $dV_B = dp_B \cdot dq_B$ være lig med sandsynligheden for at finde systemet $A + B$ i $dV_{A+B} = dp_A \cdot dq_A \cdot dp_B \cdot dq_B$ i samme termodynamiske ligevægt. Så der må gælde, at

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

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

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

Dette ses imidlertid at være funktionalligningen for eksponentialfunktionen.

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

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

Hvor λ må være en universel funktion af temperaturen T , uafhængig af hvilket system vi betragter.

Konstanten c er bestemt af normalitetsbetingelsen for sandsynlighedsfunktionen:

$$\int \int \dots \int P(H, T, a) dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1 \\ \Leftrightarrow \int \int \dots \int ce^{\lambda H} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1 \quad (3.7)$$

Da integralet udstrækkes over et uendelig stort område, må eksponenten λH nødvendigvis være negativ. Vi sætter:

$$\lambda = -\frac{1}{\theta} \quad \text{og} \quad c = e^{\frac{\psi}{\theta}}$$

Sandsynlighedstætheden får herefter den universelle form:

$$P = P(H, T, a) = e^{\frac{\psi - H}{\theta}} \quad (3.8)$$

hvor $\theta = \theta(T) > 0$, $H = H(p, q, a)$ er Hamilton funktionen og $\psi = \psi(T, a)$. Konstanten ψ kan bestemmes ud fra (3.8)

$$\iiint \dots \int e^{\frac{\psi - H}{\theta}} dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_n \cdot dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n = 1 \quad (3.9)$$

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:

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

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

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

$$C e^{\frac{-\frac{1}{2m} (dp_{1x}^2 + dp_{1y}^2 + dp_{1z}^2) - U_1(x_1, y_1, z_1)}{\theta}} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1 = e^{\frac{\psi_1 - H_1}{\theta}} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dx_1 dy_1 dz_1 \quad (4.1)$$

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:

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

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:

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

Indfører vi polære koordinater, hvor $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ bliver volumen elementet $dV = v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi$, 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 .

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

hvor konstanten c_1 kan bestemmes ud fra normaliseringsbetin-

gelsen $\int_0^\infty P(v) dv = 1$:

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

For at bestemme c_1 indføres 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:

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

Integralet kan nu 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 fås idet $\int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$, at

$$\int_0^\infty e^{-x^2} x^2 dx = \int_0^\infty \frac{x^2}{-2x} de^{-x^2} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty x de^{-x^2} = -\frac{1}{2} \left[x e^{-x^2} \right]_0^\infty + \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-x^2} dx = 0 + \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \quad (4.7)$$

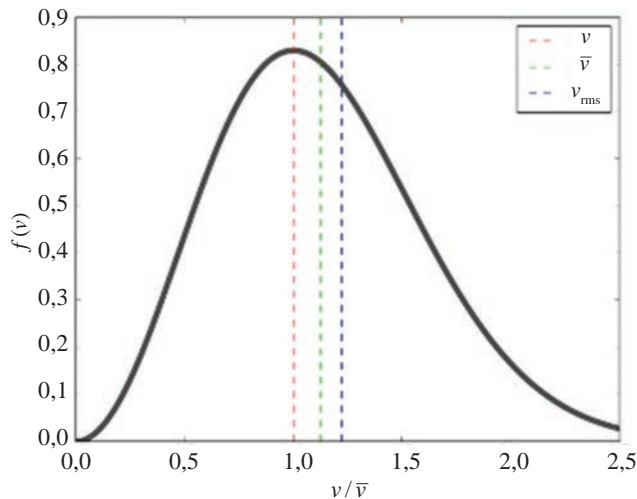
Så resultatet af (4.6) bliver

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

som derefter leverer udtrykket for Maxwells hastighedsfordeling.

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

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 $f(v) = v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$:

$$\begin{aligned} f'(v) &= e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(-\frac{m}{2kT} 2v \right) v^2 + e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 2v \\ &= 2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(-\frac{m}{2kT} v^2 + 1 \right) \\ f'(v) &= 0 \Leftrightarrow \left(-\frac{m}{2kT} v^2 + 1 \right) = 0 \Leftrightarrow v = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Indsætter man værdier for N (Nitrogen): $M_N = 28$ u, $T = 300$ K (stuetemperatur), Boltzmanns konstant: $k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K og $m_N = 28 \cdot 1,660 \cdot 10^{-27}$ kg, finder man $v_{\text{hyppigst}} = 422$ m/s.

Vi kan også udregne middelværdien for v :

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

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

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

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 $\bar{v} = 476$ 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 .

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx &= \int_0^\infty \frac{x^4}{-2x} de^{-x^2} = \\ &= -\frac{1}{2} \left(\left[x^3 e^{-x^2} \right]_0^\infty - 3 \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx \right) = 0 + \frac{3}{2} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \end{aligned} \quad (5.3)$$

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:

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

Noter

1) Statistisk Mekanik: olewitthansen.dk