

Rozkład Boltzmanna.

Rozważmy odosobniony układ N cząstek ($N=\text{const}$, $U=\text{const}$). Załóżmy, że cząstki układu mogą mieć tylko ściśle określone energie E_1, E_2, \dots, E_r (energia cząstek jest skwantowana). Niech $n_i = n_i(E_i)$ oznacza liczbę cząstek mających energię E_i . Możemy wtedy napisać:

$$(*) \quad U = \sum_{i=1}^r n_i E_i = \text{const},$$

$$(**) \quad N = \sum_{i=1}^r n_i = \text{const},$$

gdzie sumowanie wykonujemy po wszystkich dostępnych poziomach energetycznych. Przyjmujemy, że prawdopodobieństwo rozdziału N cząstek pomiędzy r komórek (poziomów energetycznych) dane jest przez:

$$P = \frac{N!}{\prod_{i=1}^r n_i!}.$$

Postępując podobnie jak poprzednio, możemy napisać:

$$\ln P = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \approx N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i.$$

Będziemy szukać takiego rozkładu, który jest najbardziej prawdopodobny, tzn. $P = P_{\text{max}}$. Możemy napisać:

$$d(\ln P) = (N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i) = 0.$$

Na ten rozkład nałożone są dwa dodatkowe warunki:

$$\left. \begin{array}{l} dU = \sum E_i dn_i \\ dN = \sum dn_i = 0 \end{array} \right| \begin{array}{l} | \cdot -\beta \\ | \cdot -\alpha \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \text{metoda mnożników Lagrange'a} \\ + \end{array} \right.$$

Obliczamy też jak poprzednio:

$$d(\ln P) = -\sum (\ln n_i) dn_i$$

Dostajemy:
$$\sum (\ln n_i + \beta E_i + \alpha) dn_i = 0,$$

dn_i są dowolne, zatem:

$$n_i = \exp(-\alpha - \beta E_i).$$

Wzór ten nie uwzględnia faktu, że różne poziomy energetyczne mogą być zajmowane przez cząstki z różnym prawdopodobieństwem. Niech $g_i = g_i(E_i)$ będzie prawdopodobieństwem znalezienia cząstki na poziomie i . Prawdopodobieństwo podziału N cząstek między r poziomów energetycznych będzie dane wzorem:

$$P = N! \frac{\prod_{i=1}^r g_i^{n_i}}{\prod_{i=1}^r n_i!}.$$

Obliczając $\ln P$ otrzymujemy:

$$\ln P = N \ln N - N + \sum (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) = N \ln N + \sum (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i).$$

Stosując metodę mnożników Lagrange'a otrzymujemy:

$$n_i(E_i) = g_i \exp(-\alpha - \beta E_i).$$

Stałą α można wyznaczyć z warunku:

$$N = \sum_{i=1}^r n_i = g_i \exp(-\alpha - \beta E_i) = \exp(-\alpha) \cdot \sum g_i \exp(-\beta E_i),$$

$$\exp(-\alpha) = \frac{N}{\sum g_i \exp(-\beta E_i)} = \frac{N}{Z},$$

gdzie:

$$Z = \sum g_i \exp(-\beta E_i) - \text{tzw. funkcja podziału.}$$

Można rozkład Boltzmann'a zapisać następująco:

$$n_i(E_i) = \frac{N}{Z} g_i \exp(-\beta E_i),$$

gdzie g_i jest liczbą mikrostanów odpowiadających danemu poziomowi energetycznemu.

Teraz możemy przejść od dyskretnych poziomów energetycznych do przypadku ciągłego widma energii:

$$n_i(E_i) \rightarrow dn(E) - \text{liczba cząstek mających energię w przedziale } (E, E+dE).$$

Możemy wówczas napisać:

$$dn(E) = \frac{N}{Z} \exp(-\beta E) g(E) dE,$$

$$Z = \int_0^{\infty} \exp(-\beta E) g(E) dE,$$

gdzie $g(E)dE$ – określa gęstość stanów energetycznych.

Przykład: klasyczny gaz jednoatomowy, zawarty w zbiorniku o objętości V . Zaniedbujemy oddziaływanie pomiędzy atomami.

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \text{energia cząstki.}$$

Wprowadźmy pomocniczo funkcję:

$$G(E) = \int_0^E g(E') dE' - \text{całkowita liczba mikrostanów o energii } \leq E.$$

Jest to jednocześnie objętość V' części przestrzeni μ ograniczonej hiperpowierzchnią stałej energii E , podzielona przez objętość jednej komórki $d\mu$, odpowiadającej jednemu mikrostanowi.

$$G(E) = \frac{1}{d\mu} \int_V dx dy dz dp_x dp_y dp_z = \frac{1}{d\mu} \int_V dx dy dz \int_{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \leq 2mE} dp_x dp_y dp_z = \frac{1}{d\mu} V \frac{4\pi}{3} (\sqrt{2mE})^3.$$

Możemy teraz wyliczyć $g(E)$:

$$g(E) = \frac{dG}{dE},$$

$$g(E) = \frac{2\pi V (2m)^{3/2} E^{1/2}}{d\mu}.$$

Jest to gęstość stanów jednoatomowego gazu.

Sens fizyczny parametru β .

Rozważmy układ izolowany, złożony z dwóch różnych rodzajów cząstek. Każdy z tych rodzajów nazwiemy podukładem (np. jeden z mieszaniny gazów). Układy wymieniają pomiędzy sobą energię, ale średnio przepływu energii nie ma; temperatura układów jest jednakowa.

E_i, E_j – poziomy energetyczne dostępne dla obu rodzajów cząstek.

Ze względu na zachowanie masy i energii:

$$N_1 = \sum_i n_i = \text{const},$$

$$N_2 = \sum_j n_j = \text{const},$$

$$U = \sum_i n_i E_i + \sum_j n_j E_j = \text{const}.$$

Jakie są rozkłady $n_i(E_i)$ i $n_j(E_j)$? Prawdopodobieństwo termodynamiczne dane jest wzorem:

$$P = \left[N_1! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right] \left[N_2! \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \right].$$

Obliczmy $d(\ln P)$:

$$d(\ln P) = -\sum_i \ln \frac{n_i}{g_i} dn_i - \sum_j \ln \frac{n_j}{g_j} dn_j.$$

Szukamy minimum $\ln P$, przyrównując powyższe wyrażenie do zera i narzucając dodatkowe warunki:

$$dN_1 = \sum_i dn_i = 0,$$

$$dN_2 = \sum_j dn_j = 0,$$

$$dU = \sum_i dn_i E_i + \sum_j dn_j E_j = 0.$$

Stosując metodę mnożników Lagrange'a otrzymujemy:

$$\sum_i \left(\ln \frac{n_i}{g_i} + \beta E_i + \alpha_1 \right) dn_i + \sum_j \left(\ln \frac{n_j}{g_j} + \beta E_j + \alpha_2 \right) dn_j = 0.$$

Ażeby to równanie było spełnione dla dowolnych dn_i, dn_j , musi zachodzić:

$$\ln \frac{n_i}{g_i} + \alpha_1 + \beta E_i = 0,$$

$$\ln \frac{n_j}{g_j} + \alpha_2 + \beta E_j = 0.$$

Stąd:

$$\begin{aligned} n_i(E_i) &= g_i \exp(-\alpha_1 - \beta E_i), \\ n_j(E_j) &= g_j \exp(-\alpha_2 - \beta E_j). \end{aligned}$$

Układy są w równowadze termodynamicznej $\Rightarrow \beta = \beta(T)$.

Ten wynik jest związany z założeniem, że oba podukłady mogą wymieniać energię. Gdyby założyć, że energia każdego z podukładów jest stała, wówczas były by dwa różne parametry β_1 i β_2 . Taka sytuacja może się realizować w pewnym stopniu w zjonizowanym gazie, gdyż wymiana energii pomiędzy swobodnymi elektronami i jonami zachodzi bardzo powoli ze względu na dużą różnicę mas:

$$\beta_1 \text{ i } \beta_2 \rightarrow \beta \text{ (powoli).}$$

Rozkład Maxwella.

Zastosujemy teraz wyprowadzone poprzednio wzory dla N cząstek gazu doskonałego w objętości V . Obliczmy:

$$Z = \int_0^{\infty} \exp(-\beta E) g(E) dE = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{d\mu} \int_0^{\infty} \exp(-\beta E) E^{1/2} dE,$$

a ponieważ:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta E) E^{1/2} dE = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \beta^{-3/2},$$

więc:

$$Z = \frac{V}{d\mu} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}.$$

Możemy więc obliczyć rozkład $dn(E)$:

$$\begin{aligned} dn(E) &= \frac{N}{Z} \exp(-\beta E) g(E) dE = N \frac{\exp(-\beta E)}{\frac{V}{d\mu} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}} \cdot \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{2\mu} E^{1/2} dE = \\ &= N (2\sqrt{\pi} \beta^{3/2}) E^{1/2} \exp(-\beta E) dE = N \cdot f(E) dE, \end{aligned}$$

gdzie $f(E)$ jest to **funkcja rozkładu energii**.

Rozkład $dn(E) = Nf(E)dE$ nazywamy **rozkładem Maxwella**.

Możemy wyliczyć **średnią energię** cząstek gazu:

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{\infty} E f(E) dE}{\int_0^{\infty} f(E) dE} = \frac{3}{2\beta},$$

co łatwo policzyć wykonując całkę z licznika przez części.

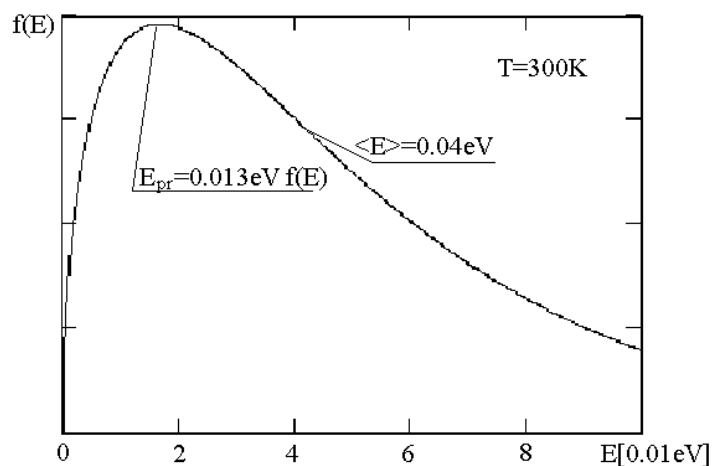
Podczas wyprowadzania równania stanu gazu doskonałego otrzymaliśmy, że

$\langle E \rangle = RT = \frac{3}{2} kT$, tak więc:

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

Możemy teraz napisać rozkład Maxwella w następującej postaci:

$$f(E) = 2\sqrt{\pi} (kT)^{-3/2} E^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$



Można pokazać, że **energia najbardziej prawdopodobna** E_{pr} :

$$E_{pr} = \frac{1}{2} kT .$$

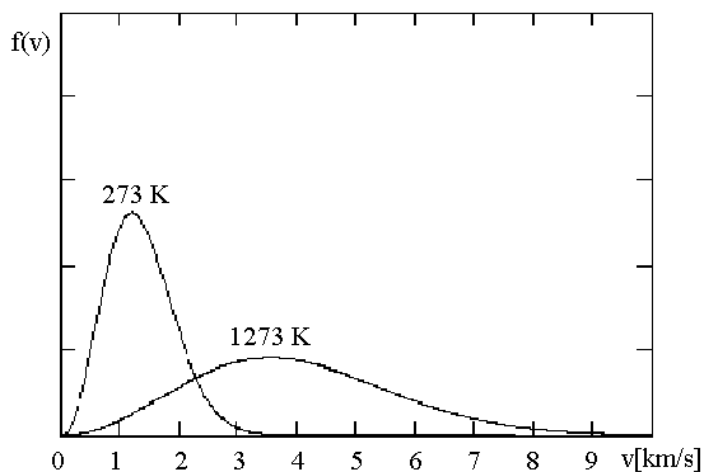
Możemy także rozkład Maxwella zapisać w funkcji prędkości cząstek:

$$\frac{dn}{dv} = \frac{dn}{dE} \frac{dE}{dv} = \frac{dn}{dE} mv .$$

Możemy napisać:

$$dn(v) = Nf(v)dv ,$$

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \cdot 4\pi v^2 .$$



Możemy, jak poprzednio dla energii, obliczyć:

$$v_{pr} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad - \text{ najbardziej prawdopodobna prędkość,}$$

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad - \text{ prędkość średnia,}$$

$$v_{kw} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad - \text{ prędkość średnia kwadratowa.}$$

Dla rozkładu Maxwella mamy:

$$v_{kw} > \langle v \rangle > v_{pr}.$$

Możemy rozkład Maxwella zapisać we współrzędnych kartezjańskich:

wyrażenie $4\pi v^2 \rightarrow dv_x dv_y dv_z$ (przejście z układu współrzędnych sferycznych do układu współrzędnych kartezjańskich). Dostajemy wtedy:

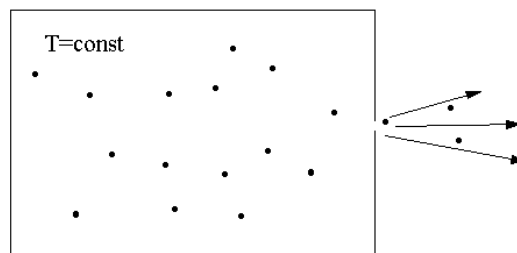
$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right].$$

Możemy wyznaczyć rozkład Maxwella dla jednej ze składowych, np. dla v_x :

$$\begin{aligned} dn(v_x) &= N dv_x \left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{3/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) = \\ &= N \left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x = Nf(v_x)dv_x, \end{aligned}$$

gdzie f przedstawia rozkład normalny.

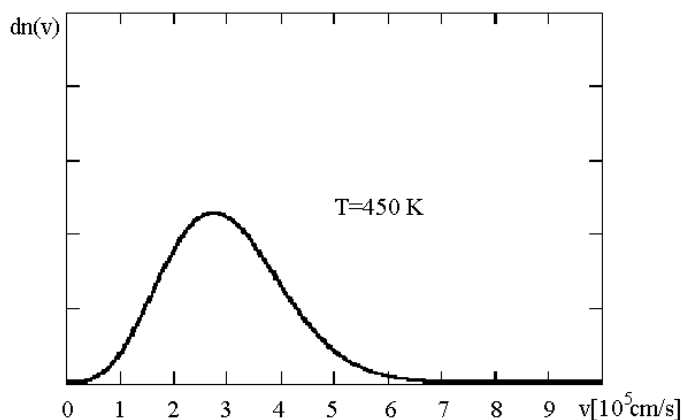
Efuzja i wiązki molekularne.



Można pokazać, że rozkład prędkości cząstek wylatujących ze zbiornika dany jest wzorem:

$$dn(v) = N \left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{3/2} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv.$$

Rozkład ten był wielokrotnie testowany eksperymentalnie.



Tak wygląda widmo prędkości neutronów, wylatujących z reaktora jądrowego.