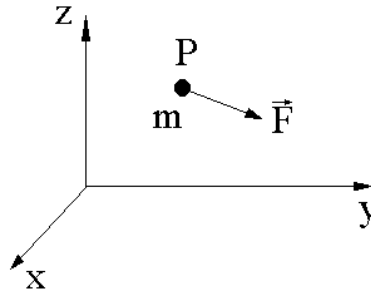


### Twierdzenie o wiriale:

Rozważmy cząstkę P o masie  $m$ , na którą działa siła  $\vec{F}$ :



W inercjalnym układzie odniesienia:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F} \quad / \cdot \vec{r}$$

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} \cdot \vec{r} = \vec{F} \cdot \vec{r} \quad (1)$$

Można zauważyć, że:

$$m \frac{d}{dt} (\vec{r} \cdot \vec{v}) = m \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \vec{v} + m \vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = mv^2 + m \frac{d\vec{v}}{dt} \cdot \vec{r},$$
$$\Downarrow$$
$$m \frac{d\vec{v}}{dt} \cdot \vec{r} = m \frac{d}{dt} (\vec{r} \cdot \vec{v}) - mv^2.$$

gdzie  $v$  jest modulem prędkości. Podstawiając to do równania (2) mamy:

$$m \frac{d}{dt} (\vec{r} \cdot \vec{v}) = \vec{F} \cdot \vec{r} + mv^2.$$

Uśredniając to po czasie  $\tau$  dostajemy:

$$m \left\langle \frac{d}{dt} (\vec{r} \cdot \vec{v}) \right\rangle = \langle \vec{F} \cdot \vec{r} \rangle + m \langle v^2 \rangle. \quad (2)$$

Rozpisując lewą stronę mamy:

$$\left\langle \frac{d}{dt} (\vec{r} \cdot \vec{v}) \right\rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} (\vec{r} \cdot \vec{v}) dt = \frac{1}{\tau} [\vec{r} \cdot \vec{v}]_0^\tau.$$

Załóżmy, że cząstka porusza się w ograniczonym obszarze przestrzeni ze skończoną prędkością. Wtedy, ze względu na skończoną wartość iloczynu  $\vec{r} \cdot \vec{v}$ , powyższe wyrażenie dąży do zera, o ile czas uśredniania  $\tau \rightarrow \infty$ .

Tak więc wzór (2) upraszcza się wtedy do postaci:

$$m \langle v^2 \rangle = - \langle \vec{F} \cdot \vec{r} \rangle,$$

lub:

$$2 \langle E_k \rangle = - \langle \vec{F} \cdot \vec{r} \rangle.$$

Jest to tzw. **twierdzenie o wiriale**.

[ćwiczenia – przykłady]

Można twierdzenie o wiriale uogólnić na przypadek układu złożonego z  $N$  cząstek o jednakowych masach  $m$ . Dla każdej cząstki można napisać:

$$2\langle E_{k,i} \rangle = -\langle \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (3)$$

Dodając do siebie wszystkie równania (3), otrzymujemy:

$$2N\langle E_k \rangle = -\left\langle \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle, \quad (4)$$

ponieważ:

$$\sum_i \langle E_{k,i} \rangle = N\langle E_{k,i} \rangle = N\langle E_k \rangle.$$

Żadna z cząstek nie jest wyróżniona.

---

Ogólnie siłę działającą na cząstkę można zapisać:

$$\vec{F}_i = \vec{F}_{i,z} + \sum_j \vec{F}_{ij},$$

$$\vec{F}_{ij} \parallel \vec{r}_{ij}, \quad \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j.$$

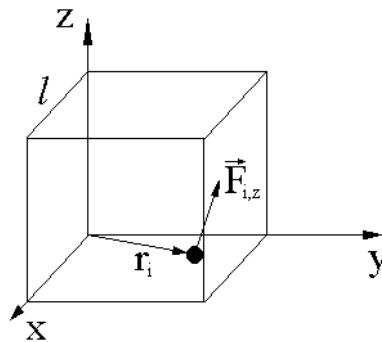
Można pokazać, że:

$$\left\langle \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle = \left\langle \sum_i \vec{F}_{i,z} \cdot \vec{r}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i,j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ji} \right\rangle.$$

Tak więc równanie (4) przepisać można w postaci:

$$N\langle E_k \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i \vec{F}_{i,z} \cdot \vec{r}_i \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i,j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ji} \right\rangle. \quad (5)$$

Spróbujmy policzyć wielkość  $\left\langle \sum_i \vec{F}_{i,z} \cdot \vec{r}_i \right\rangle$ . W tym celu rozważmy dla wygody układ  $N$  cząstek w naczyniu sześciennym, o długości boków  $l$ . Obierzmy układ współrzędnych, którego początek pokrywa się z jednym z wierzchołków sześcianu:



Przy zderzeniach ze ściankami w naczyniu działają siły zewnętrzne:

$$\vec{F}_{i,z} = \vec{F}_{i,n} + \vec{F}_{i,t},$$

gdzie  $\vec{F}_{i,n}$  jest składową siły prostopadłą do ścianki a  $\vec{F}_{i,t}$  jest składową styczną do ścianki.

Mamy:

$$\langle \vec{F}_{i,z} \cdot \vec{r} \rangle = \langle \vec{F}_{i,n} \cdot \vec{r} \rangle + \langle \vec{F}_{i,t} \cdot \vec{r} \rangle$$

$$\parallel$$

$$0$$

bo kierunki padania cząstek na ściankę są przypadkowe.

Średnia z iloczynu  $\langle \vec{F}_{i,n} \cdot \vec{r} \rangle$  także wynosi zero dla ścian leżących w płaszczyznach x-y, x-z, y-z, gdyż wówczas długość promienia  $r$  wynosi zero. Dla pozostałych ścian średnia ta wynosi:

$$\langle \vec{F}_{i,n} \cdot \vec{r} \rangle = -F_{i,n} \cdot l,$$

gdzie  $F_{i,n}$  jest siłą oddziaływania cząstki ze ścianką. Stąd mamy:

$$\left\langle \sum_i \vec{F}_{i,n} \cdot \vec{r} \right\rangle = -l \left\langle \sum_i F_{i,n} \right\rangle = -lF = -pl^3 = -pV$$

dla jednej ścianki. Dla wszystkich ścian równanie (5) można więc napisać w postaci:

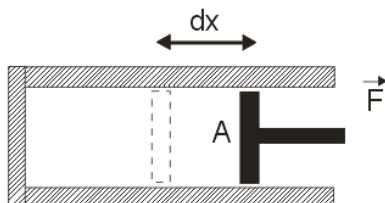
$$N \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} pV - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i,j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle$$

równanie stanu  
gazu doskonałego

oddziaływania pomiędzy  
cząsteczkami

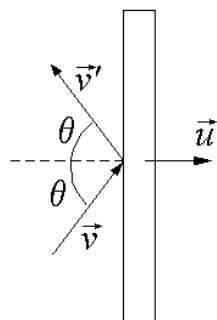
### Zasada zachowania energii.

W ramach termodynamiki fenomenologicznej rozważaliśmy pracę wykonaną przez gaz:



$$dW_{ukl} = \vec{F}_{wew} \cdot d\vec{x} = pdV.$$

Rozważmy elastyczne zderzenia cząstek z poruszającą się ścianą (tłokiem):



Założmy też, że  $u \ll \langle v \rangle$ .

Przed zderzeniem z tłokiem:

$$v_{\parallel} = v \cos \Theta, \quad v_{\perp} = v \sin \Theta.$$

Po zderzeniu:

$$v'_{\parallel} = v_{\parallel}, \quad v'_{\perp} = -(v_{\perp} - 2u).$$

[ćwiczenia]

Energia kinetyczna cząstki:

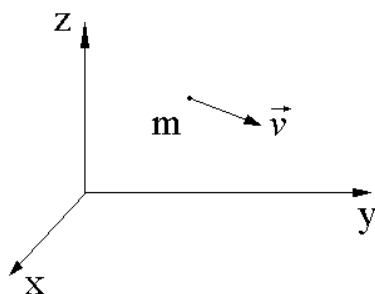
$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} mv_{\parallel}^2 + \frac{1}{2} mv_{\perp}^2 = E_{k\parallel} + E_{k\perp},$$

$$E'_{k\parallel} = E_{k\parallel},$$

ale zmiana energii kinetycznej cząstki  $\Delta E_k = E'_{k\perp} - E_{k\perp} < 0$ , zatem całkowita energia kinetyczna cząstki zmalała na koszt energii kinetycznej tłoka.

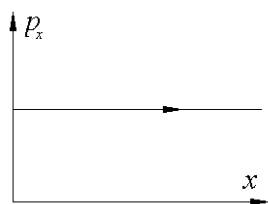
### Statystyka Maxwella – Boltzmann.

Rozpocznijmy od wprowadzenia pojęcia przestrzeni fazowej.



Stan cząstki można określić jednoznacznie w określonej chwili przez podanie zbioru  $\{x, y, z, p_x, p_y, p_z\}$ , określających jej położenie i pęd w trójwymiarowej przestrzeni. W ten sposób tworzymy nową, 6-wymiarową przestrzeń położenia i pędów zwaną **przestrzenią fazową** dla jednej cząstki.

Jednowymiarowej przestrzeni położenia odpowiada 2-wymiarowa przestrzeń fazowa:



← Trajektorja cząstki swobodnej poruszającej się wzdłuż osi  $x$ .

Dla  $N$  cząstek będziemy posługiwać się  $6N$ -wymiarową przestrzenią fazową  $\Gamma$ .

Ruch układu określa zbiór położenia punktu określającego jego stan w danej chwili. Wędruje on w przestrzeni fazowej po hiperpowierzchni stałej energii.

W tej przestrzeni definiujemy element objętości:

- dla jednej cząstki:  
 $d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z,$

- dla układu  $N$  cząstek:

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} .$$

Mikrostan układu jest określony, jeśli współrzędne wszystkich cząstek układu zawarte są w  $d\Gamma$ . Każda dozwolona komórka przestrzeni  $\Gamma$  określa 1 mikrostan układu.

Wprowadźmy funkcję  $f(x_i, y_i, z_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})_{i=1, \dots, N}$  określającą gęstość prawdopodobieństwa znalezienia układu w określonej komórce przestrzeni fazowej. Prawdopodobieństwo to wyniesie:

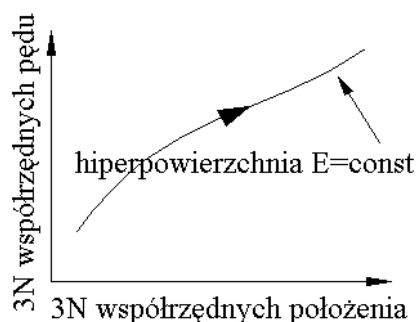
$$f(x_i, y_i, z_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}) \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} .$$

**Hipoteza Boltzmana:** wszystkie mikrostanu odpowiadające jednakowej energii  $E$  układu są jednakowo prawdopodobne:

$$f = f(E(x_i, y_i, z_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})).$$

**Hipoteza ergodyczna:**

Rozważmy odosobniony układ  $N$  cząstek w stanie równowagi, przedstawiającej pewien ustalony stan makroskopowy. Wskutek ruchu cząstek i ich zderzeń stan mikroskopowy ulega ciągłej zmianie:



Punkt odpowiadający układowi w przestrzeni fazowej wędruje po hiperpowierzchni  $E=const$ .

Powstaje pytanie: czy w dostatecznie długim czasie układ startujący z określonego punktu tej hiperpowierzchni może osiągnąć jej inny, dowolny punkt? Twierdząca odpowiedź na to pytanie to właśnie **hipoteza ergodyczna Boltzmana**. Dziś wiadomo, że nie jest ona prawdziwa, zastąpić ją należy hipotezą kwazi-ergodyczną: po dostatecznie długim czasie układ może się znaleźć dowolnie blisko zadanego punktu hiperpowierzchni  $E=const$ .

**Przestrzeń  $\mu$ .**

Alternatywnie układ  $N$  cząstek można opisać jako zbiór  $N$  punktów w 6-wymiarowej przestrzeni  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ :

**Przestrzeń  $\mu$**  = przestrzeń geometryczna  $x, y, z$  + przestrzeń pędów  $p_x, p_y, p_z$ .

Rozważmy układ odosobniony zajmujący objętość  $V$  i mający całkowitą energię

$$U = \sum_{i=1}^N E_i = const. \text{ Punkty reprezentujące układ mogą poruszać się w objętości } V \text{ przestrzeni}$$

geometrycznej oraz w objętości kuli o promieniu  $\sqrt{2mU}$  w przestrzeni pędów (gdyż  $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \leq 2mU$  - cząstka może mieć co najwyżej całkowitą energię układu).

Będziemy szukali funkcji  $f$  takiej, że  $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) dx dy dz dp_x dp_y dp_z$  określa prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w elementarnej komórce przestrzeni  $\mu$ . Zgodnie z hipotezą Boltzmana:

$$f = f(E(x, y, z, p_x, p_y, p_z)).$$

Jak jednak pokazaliśmy wcześniej, w przestrzeni geometrycznej cząstki są równomiernie rozłożone, zatem:

$$f = f(E(p_x, p_y, p_z)).$$