

VIII.1 Pojęcia mikrostanu i makrostanu układu  $N$   
punktów materialnych. Prawdopodobieństwo  
termodynamiczne. Entropia.  
VIII.2 Rozkład Boltzmannna  
VIII.3 Twierdzenie o wiriale

## Uwagi wstępne

W przyrodzie mamy często do czynienia z układami składającymi się z bardzo dużych liczb cząstek (które przybliżamy przez punkty materialne). Np. gaz w tej sali ma ok.  $10^{19}$  cząstek/cm<sup>3</sup> ( $10^{22}$  cz./litr).

Nawet gdyby mechanika klasyczna wystarczała do opisu takiego gazu, rozwiązanie zagadnienia początkowego  $10^{19}$  sprzężonych równań ruchu jest poza naszym zasięgiem – analitycznie i/lub numerycznie.

Na szczęście, rzadko kiedy interesuje nas los pojedynczych cząsteczek, bardziej interesujące fizycznie są makroskopowe parametry stanu układu jako całości takie jak temperatura, ciśnienie, objętość i gęstość; takie parametry mierzymy eksperymentalnie i takie parametry udaje się wyznaczać metodami statystycznymi.

cd.

Parametry makroskopowe układu wielu cząstek są wyznaczone przez średnie zachowanie się cząsteczek.

Przykładowo  $N$  identycznych nieoddziałujących ale zderzających się ze sobą i ściankami cząstek o masie  $m$  w naczyniu o objętości  $V$  powoduje wywieranie ciśnienia na ścianki naczynia. Ciśnienie  $p$  dane jest jest związane ze średnią wartością kwadratu prędkości cząstek  $\langle v^2 \rangle$  lub z ich średnią energią kinetyczną  $\langle E_k \rangle$  wzorem:

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_k \rangle$$

Podczas gdy prędkości cząstek nieustannie ulegają zmianie, ich średnia energia kinetyczna w warunkach równowagi jest stała.

cd.

Obliczanie średnich wartości parametrów mikroskopowych w układach bardzo wielu cząstek jest przedmiotem fizyki statystycznej. Zazwyczaj takie obliczenia wymagają przyjęcia pewnych założeń dotyczących mikroskopowych własności oddziaływań między cząstkami.

Związek tak obliczonych średnich z mierzalnymi parametrami makroskopowymi jest także przedmiotem fizyki statystycznej.

cd.

W dalszych rozważaniach będziemy zajmowali się układami bardzo wielu punktów materialnych, które

- nie oddziałują ze sobą na odległość,
- oddziałują sprężystymi siłami kontaktowymi w wyniku zderzeń.

Taki układ jest np. modelem gazu jednoatomowego (gaz doskonały).

Liczba stopni swobody układu  $N$  takich cząstek wynosi  $6N$ ;  
Dla każdej cząstki mamy 3 składowe położenia i 3 składowe pędu (prędkości).

## Rozkład Boltzmannna

Najbardziej prawdopodobny rozkład liczb cząstek o danych energiach dla układu  $N$  cząstek w temperaturze  $T$ :

$$N(\mathbf{E}) d\mathbf{E} = \frac{N}{Z} e^{-\frac{\mathbf{E}}{kT}} g(\mathbf{E}) d\mathbf{E}$$

gdzie normalizacja dana jest przez:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} g(\mathbf{E}) e^{-\frac{\mathbf{E}}{kT}} d\mathbf{E} \quad \text{i} \quad N = \int N(\mathbf{E}) d\mathbf{E}$$

**Funkcja  $g(\mathbf{E})$  jest gęstością stanów o danej energii  $\mathbf{E}$ .**

## Mikro- i makrostany

Rozważmy układ złożony z bardzo dużej  $N \rightarrow \infty$  liczby identycznych (ale ponumerowanych) cząstek w objętości  $V$ . Na ile sposobów można te cząstki podzielić między  $K$  komórek przestrzeni fazowej (np. dzieląc  $V$  na małe komórki lub dzieląc dostępny obszar energii  $E$  na  $E_i$ ,  $i=1, \dots, K$  komórek – poziomów)? Kombinatoryka dostarcza odpowiedzi:

$$P(N_1, \dots, N_K) = \binom{N}{N_1} \binom{N-N_1}{N_2} \cdots \binom{N - \sum_{i=1}^{K-1} N_i}{N_K} = \frac{N!}{\prod_{i=1, \dots, K} N_i!}$$

Ten wzór określa prawdopodobieństwo termodynamiczne.

**Mikrostan:** stan zawierający określone cząstki w komórkach przestrzeni fazowej.

**Makrostan:** stan zawierający określoną liczbę cząstek w komórkach przestrzeni fazowej.

Przykład: Podział 4 cząstek między 2 komórki przestrzeni fazowej.

Mamy 5 makrostanów:  $\{4,0\}$ ,  $\{3,1\}$ ,  $\{2,2\}$ ,  $\{1,3\}$ ,  $\{0,4\}$  i 16 mikrostanów:

na  $\{4,0\}$  i  $\{0,4\}$  przypadają po 1 mikrostanie,

na  $\{3,1\}$  i  $\{1,3\}$  przypada po 4 mikrostanany,

na  $\{2,2\}$  przypada 6 mikrostanów.

**Boltzmann: prawdopodobieństwa wystąpienia mikrostanów o tych samych energiach są takie same.**



## Prawdopodobieństwo i entropia

Boltzmann powiązał prawdopodobieństwo termodynamiczne z entropią – termodynamiczną funkcją stanu układu:

$$S = k \cdot \ln P(N_1, \dots, N_K)$$

czyli

$$S = k (\ln N! - \ln N_1! - \dots - \ln N_K!)$$

## Wyprowadzenie rozkładu Boltzmanna

Najbardziej prawdopodobny rozkład energii to taki dla którego entropia osiąga maksimum.

Znalezienie maksimum  $S$  sprowadza się do znalezienia maksimum  $\ln P$ .

$$\begin{aligned} \ln P &= \ln N! - \sum_{i=1}^K N_i \ln N_i \approx \tilde{N} \ln N - N - \left( \sum N_i \ln N_i \right) + \sum N_i = \\ &= N \ln N - \sum N_i \ln N_i \end{aligned}$$

ekstremum :  $d \ln P = d(N \ln N) - d\left(\sum N_i \ln N_i\right) = 0$

cd.

Ponadto mamy dwa równania więzów:

$$U = \sum N_i E_i = \text{const} \quad \text{czyli} \quad dU = d\left(\sum N_i E_i\right) = \sum E_i dN_i = 0$$

$$N = \sum N_i \quad \text{czyli} \quad dN = d\left(\sum N_i\right) = \sum dN_i = 0$$

Posłużymy się metodą mnożników Lagrange'a , żeby znaleźć ekstremum związane  $\ln P$ :

$$d \ln P = -\left(\sum dN_i \ln N_i + \sum \alpha dN_i + \sum E_i \beta dN_i\right) = 0$$

cd...

czyli dla każdego  $i$  musi zachodzić znikanie współczynników przy niezależnych  $dN_i$  :

$\ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0$  czyli całkując  $N_i = g_i \exp(-\beta E_i) \exp(-\alpha)$

Znajdujemy mnożnik Lagrange'a z  $\alpha$  równan więzów:

$$N = \sum N_i = e^{-\alpha} \sum g_i \exp(-\beta E_i) \text{ czyli } \exp(-\alpha) = \frac{N}{\sum g_i \exp(-\beta E_i)} = \frac{N}{Z}$$

Mnożnik Lagrange'a  $\beta$  : dla dwóch układów w równowadze  $\beta = \beta(T) = 1 / kT$

## Przykład rozkładu Boltzmanna: gaz nieoddziaływających twardych cząstek

Jest to rozkład Maxwella- Boltzmanna.

Obliczymy explicite funkcję podziału Z w tym przypadku.

Niech U jest całkowitą energią kinetyczną cząstek gazu:

$$U = \sum_{i=1}^N E_{k,i} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

Obliczymy całkowitą liczbę mikrostanów o  $E < U$  –  $G(U)$  posługując się rozkładem Boltzmana. Jeżeli  $g(E)$  jest gęstością stanów a na jeden stan przypada objętość  $d$  w 6-wymiarowej przestrzeni fazowej możemy napisać:

$$G(U) = \frac{1}{d} \iiint_V dV \iiint_{U=\text{const}} d_3p = \frac{V}{d} \left( \frac{4\pi}{3} \right) (2mU)^{3/2}$$

cd.

Gęstość stanów  $g(E)=dG(E)/dE$ :

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

Możemy więc obliczyć funkcję podziału  $Z$  oznaczając przez  $\beta=1/kT$ :

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^{\infty} g(E) dE = \frac{2\pi(2m)^{3/2} V}{d} \int_0^{\infty} \sqrt{E} e^{-\beta E} dE = \\ &= \left| \begin{array}{l} \varepsilon = \beta E \\ d\varepsilon = \beta dE \end{array} \right| = \frac{2\pi(2m)^{3/2} V}{d} \frac{1}{\beta^{3/2}} \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon} d\varepsilon = \\ &= \frac{2\pi(2m)^{3/2} V}{d} \frac{1}{\beta^{3/2}} \Gamma(3/2) = \left( \frac{V}{d} \right) \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

$\Gamma(3/2) = \pi^{1/2}/2$  jest funkcją gamma Eulera.

## Uzupełnienie: własności funkcji $\Gamma$ Eulera

Funkcja  $\Gamma$  jest uogólnieniem silni na dowolne liczby rzeczywiste.

**Definicja:**

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt; \quad x > 0$$

$$\Gamma(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n^n n!}{x(x+1)\dots(x+n)}$$

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x); \quad \Gamma(n+1) = n!$$

**Własności:**

$$\Gamma(x)\Gamma(x-1) = \frac{\pi}{\sin \pi x} \quad (x \neq 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$$\Gamma(1/2) = 2 \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt = \sqrt{\pi}; \quad \Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$$

$$\Gamma(n+1/2) = \frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{n! 2^{2n}}; \quad \Gamma(-n+1/2) = \frac{(-1)^n n! 2^{2n} \sqrt{\pi}}{(2n)!} \quad (n=0,1,2,\dots)$$

cd..

### Gęstość prawdopodobieństwa

$$N(E) dE = N f(E) dE = \left( \frac{N}{Z} \right) g(E) e^{-\beta E} dE =$$

$$f(E) = \frac{1}{\left( \frac{V}{d} \right) \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}} \frac{2\pi (2m)^{3/2} V \sqrt{E}}{d} e^{-\beta E} =$$

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} E^{1/2} e^{-\beta E}$$



cd...

Zastosujemy otrzymany rozkład do obliczenia średniej energii energii kinetycznej gazu twardych kulek:

$$\langle E \rangle = \langle E_k \rangle = \frac{\int_0^{\infty} E f(E) dE}{\int_0^{\infty} f(E) dE} = \frac{\Gamma(5/2) \left(\frac{1}{\beta}\right)^{5/2}}{\Gamma(3/2) \left(\frac{1}{\beta}\right)^{3/2}} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} kT$$

## Rozkład prędkości cząsteczek

Znając  $f(E)$  możemy obliczyć rozkład prędkości cząsteczek zamieniając zmienne:

$$dN(v)dv = Nf(v)dv; \quad dN(E)dE = Nf(E)dE$$

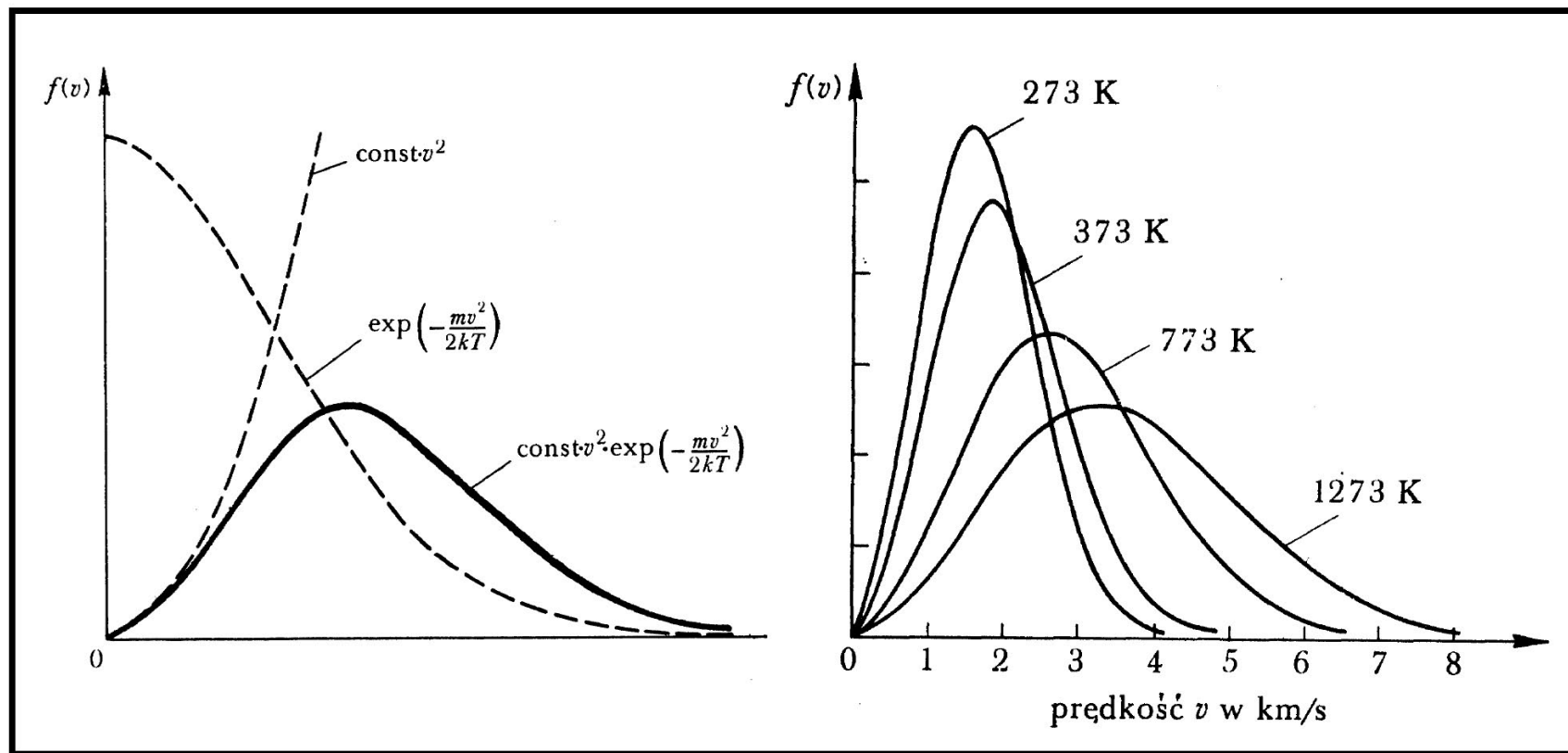
$$\frac{dN}{dv} = \frac{dN}{dE} \frac{dE}{dv} = \frac{dN}{dE} mv$$

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

Rozkłady składowych prędkości są rozkładami normalnymi, tym szerszymi im wyższa jest temperatura.

cd.

## Kształt rozkładu Maxwella



cd..

Prędkość najbardziej prawdopodobna  
odpowiada maksimum rozkładu

Maxwella:

$$v_{pr} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Prędkość średnia (pr. średnia  
kwadratowa):

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv =$$

$$= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^2 \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}$$

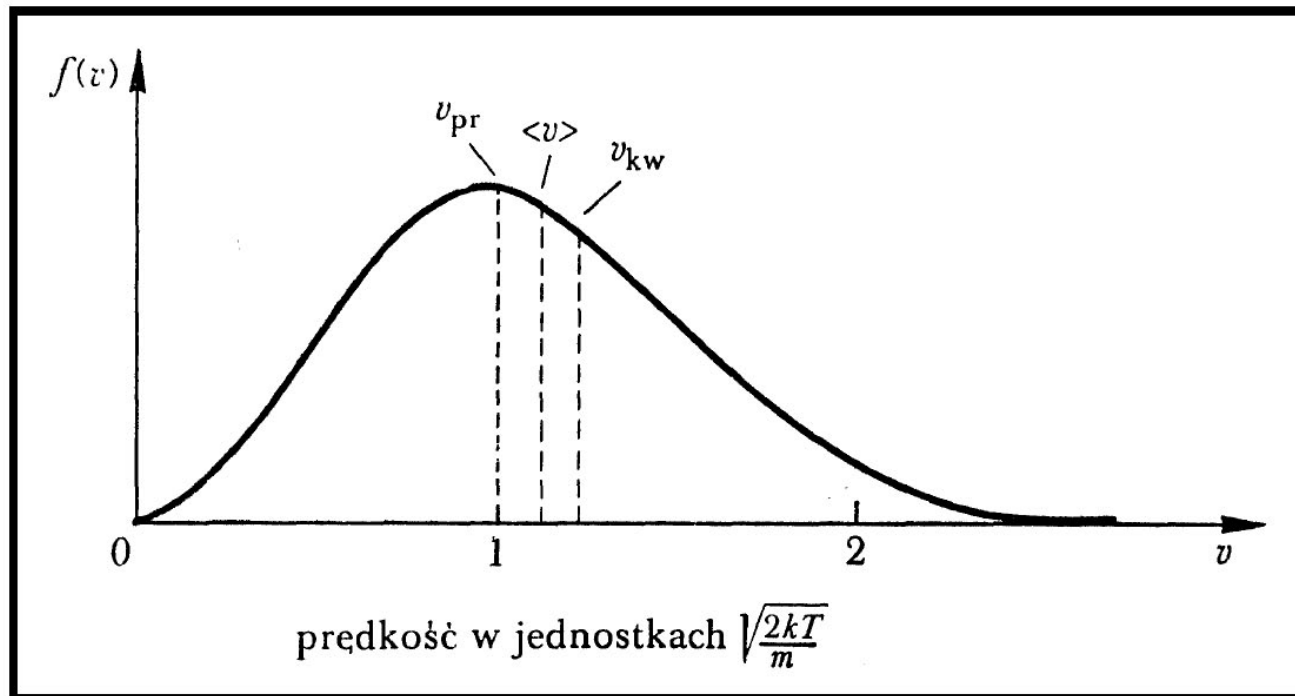
$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{2}{m} \langle E \rangle = \frac{3kT}{m}$$

$$\langle v \rangle_{kw} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

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

cd...

## Prędkości średnie:



## Twierdzenie o wiriale

Jest to związek między średnią energią kinetyczną i średnią wartością iloczynu skalarnego  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{F}$ .

Wyprowadzenie:

R. ruchu cząstki:

Uśredniamy po długim okresie czasu

cd.

Dla  $N$  jednakowych cząstek możemy dodać wzory dostając:

$$2N\langle E_k \rangle = -\left\langle \sum \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle$$

Uwzględniając to, że na  $i$ -tą cząstkę działają siły zewnętrzne i siły wewnętrzne dostajemy:

$$N\langle E_k \rangle = -\frac{1}{2}\left\langle \sum \vec{F}_{zi} \cdot \vec{r}_i \right\rangle - \frac{1}{2}\left\langle \sum \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle$$

cd.

Jeżeli cząstka porusza się w ograniczonym obszarze przestrzeni i z ograniczoną prędkością co narzuca ograniczenia na lewą stronę tego równania:

$$\left\langle m \frac{d}{dt} (\vec{r} \cdot \vec{v}) \right\rangle = m \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{d}{dt} (\vec{r} \cdot \vec{v}) dt = \frac{m}{\tau} [\vec{r} \cdot \vec{v}]_0^{\tau} \rightarrow 0$$

Dostajemy więc twierdzenie o wiriale (R. Clausius, 1870):

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



## Zastosowania tw. o wiriale

1. Związek między średnią energią kinetyczną i średnią energią potencjalną dla cząstki oddziałującej siłą centralną  $-k/r^m$  z pewnym centrum siły.

Ponieważ w tym przypadku  $\vec{F} \cdot \vec{r} = -r \frac{dE_p}{dr}$  dostajemy natychmiast:

$$2\langle E_k \rangle = n\langle E_p \rangle$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{n}{n-2} E$$

2. Ciśnienie gazu

Rozważmy gaz doskonały w sześciennym naczyniu o krawędzi  $a$ .

Na cząstki gazu i działają newtonowskie siły zewnętrzne  $F_{zi}$ , a więc cząsteczki działają na ścianki  $-F_{zi}$ , co jest przyczyną ciśnienia gazu na ścianki naczynia.

cd.

Siłę możemy rozłożyć na składowe prostopadłe i równoległe do ścianek:

$$\vec{F}_{zi} = \vec{F}_{z\perp} + \vec{F}_{z\parallel}$$

Średniując po czasie sumę po wszystkich cząstkach otrzymujemy:

$$\left\langle \sum \vec{F}_z \cdot \vec{r} \right\rangle = \left\langle \sum \vec{F}_{z\perp} \cdot \vec{r} \right\rangle$$

Dla 3 ścianek sześcianu, które stykają się w początku układu wiriał jest równy zeru, dla trzech pozostałych ścianek zachodzi:

$$\left\langle \sum \vec{F}_{z\perp} \cdot \vec{r} \right\rangle = -a \left\langle \sum \vec{F}_{z\perp} \right\rangle = -aF = -pa^3 = -pV$$

cd..

Gdzie przez  $F$  oznaczyliśmy całkowitą średnią wartość siły wywieranej przez ścianki na gaz, a  $p=F/a^2$  jest ciśnieniem.

Ponieważ mamy  $N$  cząstek gazu i trzy ścianki dające wkład do wiriału sił zewnętrznych dostajemy ostatecznie:

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

Dla gazu doskonałego wiriał sił wewnętrznych znika i dostajemy znane równanie gazu doskonałego:

$$N \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} p V$$

lub

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle; \quad \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k T; \quad p = \frac{N}{V} k T$$

cd...

### 3. Ruchy Browna

Beźładny ruch cząsteczek pyłku kwiatowego zawieszonych w cieczy został odkryty przez botanika R. Browna w 1827.

Był to pierwszy doświadczalny dowód realności kinetycznego, cząsteczkowego obrazu materii.

Teorię ruchów Browna podali niezależnie A. Einstein i M. Smoluchowski w 1906. Poniżej podamy przybliżone wyprowadzenie wzoru Einsteina- Smoluchowskiego metodą Langevina z 1908.

Będziemy badali ruch pojedynczej cząsteczki zawiesiny.

Przyjmijmy, że na cząsteczkę działają dwa rodzaje sił:

1. Beźładne siły zderzeniowe pochodzące od wszystkich cząstek cieczy, mające wypadkowy wektor  $\vec{F}_c = (X, Y, Z)$ ,
2. Siła oporu (lepkości) cieczy  $\vec{F}_L = -6\pi\eta r_0 \frac{d\vec{r}}{dt} = -K\vec{v}$

cd....

Będziemy rozważali ruch cząsteczki zawieszony wzdłuż dowolnie wybranej osi (np. OX). Składowa siły:

$$F_x = X - Kx$$

Skorzystamy z tw. o wiriale, mnożąc przez  $x$  i uśredniając po długim czasie:

$$m\langle v_x^2 \rangle = -\langle \vec{F} \cdot \vec{r} \rangle_x = -\langle Xx \rangle + K\langle x^2 \rangle = K\langle x^2 \rangle$$

Skoro cząstka porusza się bezładnie to  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$

i lewa strona równości wynosi:

$$m\langle v_x^2 \rangle = kT$$

Zaś stronę prawą możemy napisać jako:

$$\langle Kx^2 \rangle = \frac{K}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$$

cd.....

Dostajemy równanie Einsteina- Smoluchowskiego:

$$kT = \frac{K}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$$

$$kT \int_0^t dt = kTt = \frac{K}{2} \int_0^t \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} dt = \frac{K}{2} \langle x^2 \rangle$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{3\pi\eta r_0} t = \frac{RT}{3\pi\eta r_0 N_A} t$$

Wynik nie zależy od masy cząsteczki zawiesiny!

Mierząc  $\langle x^2(t) \rangle$  możemy więc wyznaczyć liczbę Avogadro.