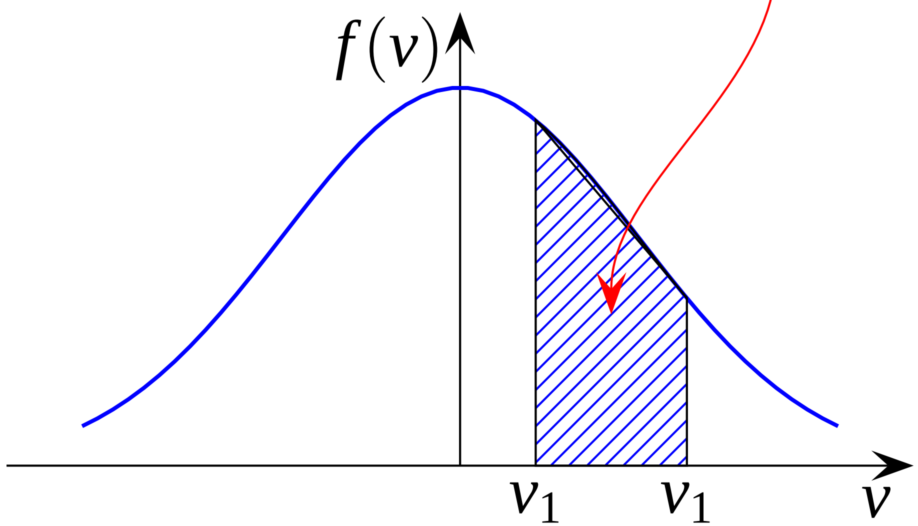
Klasična statistička fizika

malo ponavljanja

Raspodjela po brzinama, $f(v)$, govori nam o broju čestica u nekom intervalu brzina:

$$N(v_1 < v < v_2) = \int_{v_1}^{v_2} dv\ f(v)$$



broj čestica u intervalu brzina od v_1 do v_2

▷ Ukupan broj čestica:

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} dv \ f(v)$$

▷ Raspodjela normirana na jedinicu:

$$F(v) = \frac{f(v)}{N}$$

▷ Vjerojatnost da se čestica ima brzinu unutar nekog intervala, npr. (v_1, v_2):

$$w(v_1 < v < v_2) = \int_{v_1}^{v_2} F(v) \ dv$$

▷ Za $dw = F(v) \ dv$ vrijedi:

$$1 \geq dw \geq 0 \qquad \text{i} \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} dw = 1$$

▷ dw je vjerojatnost da čestica ima brzinu unutar infinitezimalno malog intervala širine dv oko brzine v.

- U tri dimenzije imamo funkciju raspodjele po komponentama brzine:

$$N(\text{u 3D intervalu brzina}) = \int d^3v\, f_{3D}(v_x, v_y, v_z) = N \int d^3v\, F_{3D}(v_x, v_y, v_z)$$

- Postoji i funkcija raspodjele po samo jednoj komponenti brzine, npr. x-komponenti (bez obzira na iznose drugih komponenti brzine):

$$N_x(v_1 < v_x < v_2) = \int_{v_1}^{v_2} dv_x\, f_x(v_x) = N \int_{v_1}^{v_2} dv_x\, F_x(v_x)$$

- A vjerojatnost da čestica ima x-komponentu brzine u intervalu (v_1, v_2) je:

$$p(v_1, v_2) = \frac{N_x(v_1 < v_x < v_2)}{N}$$

- A vjerojatnost da čestica ima x-komponentu brzine u vrlo malom intervalu širine Δv_x oko v_x:

$$p(v_x - \frac{\Delta v_x}{2}, v_x + \frac{\Delta v_x}{2}) = \int_{v_x - \frac{\Delta v_x}{2}}^{v_x + \frac{\Delta v_x}{2}} dv_x \, F_x(v_x) \approx F_x(v_x) \cdot \Delta v_x$$

- Isto tako, možemo govoriti o vjerojatnosti da čestica ima y/z-komponentu brzine u vrlo malom intervalu širine $\Delta v_{y/z}$ oko $v_{y/z}$:

$$\begin{aligned} p(v_y - \frac{\Delta v_y}{2}, v_y + \frac{\Delta v_y}{2}) &\approx F_y(v_y) \cdot \Delta v_y \\ p(v_z - \frac{\Delta v_z}{2}, v_z + \frac{\Delta v_z}{2}) &\approx F_z(v_z) \cdot \Delta v_z \end{aligned}$$

- Kolika je vjerojatnost da čestica ima brzinu u vrlo malom prostornom intervalu širine $(\Delta v_x, \Delta v_y, \Delta v_z)$, oko brzine $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$?

Ova je vjerojatnost može izračunati na dva načina.

▷ Preko F_{3D} funkcije raspodjele:

$$p(v_x - \frac{\Delta v_x}{2}, v_x + \frac{\Delta v_x}{2}; v_y - \frac{\Delta v_y}{2}, v_y + \frac{\Delta v_y}{2}; v_z - \frac{\Delta v_z}{2}, v_z + \frac{\Delta v_z}{2}) \approx F_{3D}(\vec{v})\ \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

▷ Ili preko funkcija raspodjela po komponentama:

$$\begin{aligned} p(v_x - \frac{\Delta v_x}{2}, v_x + \frac{\Delta v_x}{2}; v_y - \frac{\Delta v_y}{2}, v_y + \frac{\Delta v_y}{2}; v_z - \frac{\Delta v_z}{2}, v_z + \frac{\Delta v_z}{2}) &\approx [F_x(v_x)\ \Delta v_x] \cdot [F_y(v_y)\ \Delta v_y] \cdot [F_z(v_z)\ \Delta v_z] \\ &\approx F_x(v_x)\ F_y(v_y)\ F_z(v_z)\ \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z, \end{aligned}$$

jer se traži da čestica zadovoljava tri nezavisna uvjeta istovremeno i čije su nam vjerojatnosti poznate.

(Koristimo se pravilom množenja vjerojatnost!)

- Izjednačavanjem izraza za vjerojatnost dobivamo vezu između 3D funkcije raspodjele po komponentama brzine i funkcija raspodjele po pojedinim komponentama brzine:

$$F_{3D}(\vec{v}) \equiv F_{3D}(v_x, v_y, v_z) = F_x(v_x) \cdot F_y(v_y) \cdot F_z(v_z)$$

- Ako su svi smjerovi međusobno ekvivalentni, onda su funkcije F_x, F_y i F_z identične. Ovu jedinstvenu funkciju možemo označiti s F_{1D}. Dakle vrijedi:

$$F_{3D}(v_x, v_y, v_z) = F_{1D}(v_x) \cdot F_{1D}(v_y) \cdot F_{1D}(v_z).$$

Razlika među funkcijama raspodjele po x,y i z-komponentama brzina je u različitom argumentu.

Maxwellova raspodjela čestica po brzinama

Malo prije dobiveni izraz između funkcija raspodjele F_{3D} i F_{1D} iskoristit ćemo za određivanje Maxwellove raspodjele čestica po brzinama, a koju je on izveo 1859. godine.

Dakle znamo da vrijedi:

$$F_{3D}(v_x, v_y, v_z) = F_{1D}(v_x) \cdot F_{1D}(v_y) \cdot F_{1D}(v_z).$$

Da bi odredili formu funkcija F_{3D} i F_{1D} poslužit ćemo se s nekoliko simetrijskih argumenata koji vrijede u *homogenom izotropnom* sustavu. Dakle nema djelovanja vanjskih sila na sustav.

- ▷ Funkcije raspodjele ne ovise o predznaku komponenti brzina.
- ▷ Funkcija raspodjele F_{3D} ne ovisi o izboru koordinatnog sustava.

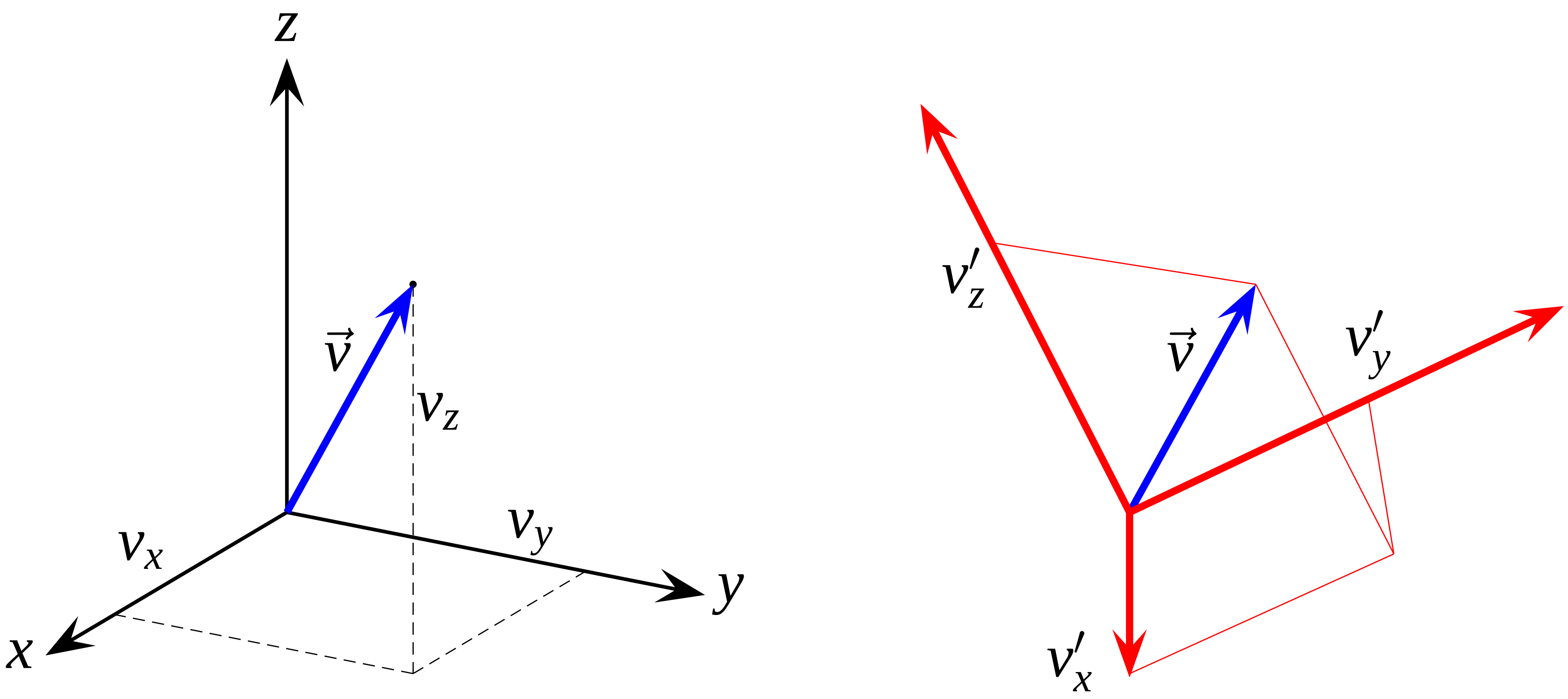
- Ako funkcije raspodjele ne ovise o predznaku komponenti onda su one funkcije kvadrata komponenti:

$$\begin{aligned} F_{3D}(\pm v_x, \pm v_y, \pm v_z) &= \tilde{F}_{3D}(v_x^2, v_y^2, v_z^2) \\ F_{1D}(\pm v_x) &= \tilde{F}_{1D}(v_x^2) \\ F_{1D}(\pm v_y) &= \tilde{F}_{1D}(v_y^2) \\ F_{1D}(\pm v_z) &= \tilde{F}_{1D}(v_z^2) \end{aligned}$$

- Prema tome veza među funkcijama raspodjele glasi:

$$\tilde{F}_{3D}(v_x^2, v_y^2, v_z^2) = \tilde{F}_{1D}(v_x^2) \cdot \tilde{F}_{1D}(v_y^2) \cdot \tilde{F}_{1D}(v_z^2)$$

A što se događa ako zarotiramo koordinatni sustav prema kojem računamo komponente vektora brzine ?



Rotacijom dobivamo drugi skup komponenti:

$$(v_x, v_y, v_z) \xrightarrow{\text{rotacija}} (v'_x, v'_y, v'_z)$$

Novi skup komponenti je linearna kombinacija starih komponenti:

$$\begin{aligned} v'_x &= a_{11}\, v_x + a_{12}\, v_y + a_{13}\, v_z \\ v'_y &= a_{21}\, v_x + a_{22}\, v_y + a_{23}\, v_z \\ v'_z &= a_{31}\, v_x + a_{32}\, v_y + a_{33}\, v_z \end{aligned}$$

Komponente matrice a_{ij} opisuju rotaciju koordinatnog sustava.

Je li naša funkcija raspodjele postala drugačija funkcije u novim koordinatama ? Ne. Ona mora ostati ista i nakon rotacije:

$$\tilde{F}_{3D}(v_x^2, v_y^2, v_z^2) = \tilde{F}_{3D}(v_x'^2, v_y'^2, v_z'^2)$$

To je moguće samo ako je:

$$\tilde{F}_{3D}(v_x^2, v_y^2, v_z^2) = \tilde{F}_{3D}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \tilde{F}_{3D}(|\vec{v}|^2)$$

jer se iznos (dužina) vektora ne mijenja kod rotacije koordinatnog sustava!

Veza između funkcija raspodjele sada se može zapisati u slijedećem obliku:

$$\tilde{F}_{3D}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \tilde{F}_{1D}(v_x^2) \cdot \tilde{F}_{1D}(v_y^2) \cdot \tilde{F}_{1D}(v_z^2)$$

Ova će relacija vrijediti za proizvoljne v_x, v_y, v_z samo ako su funkcije $\tilde{F}_{3D}$ i $\tilde{F}_{1D}$ eksponencijalne funkcije.

Prema tome, funkcije raspodjele po komponentama brzina su:

$$F_{1D}(v_i) \quad = \quad \tilde{F}_{1D}(v_i^2) \quad = A \; \exp\left(-\alpha \, v_i^2\right) \qquad\qquad i = x, y, z$$

$$F_{3D}(\vec{v}) \quad = \quad \tilde{F}_{3D}(|\vec{v}|^2) = A^3 \; \exp\left(-\alpha \, (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right)$$

gdje su A i α neke nepoznate konstante koje treba odrediti.

Konstanta A može se odmah izračunati iz uvjeta normalizacije funkcije raspodjele po brzinama:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} dv\, F_{1D}(v) &= 1 \\ &= A\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\end{aligned}$$

pa je normalizacijska konstnta

$$A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}.$$

Pri ovome koristimo relaciju:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$$

Kako računati integrale s eksponencijalnom funkcijom

Opći integral s eksponecijalnom funkcijom:

$$I_n = \int_0^\infty dx\, x^n\, e^{-x^2}$$

Slučaj I_0:

$$\begin{aligned}(2\,I_0)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-x^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dy\, e^{-y^2} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} dxdy\, e^{-(x^2+y^2)} \\ &= \int_0^\infty d\rho\, \rho \int_0^{2\pi} d\varphi\, e^{-\rho^2} \qquad \left\{ \begin{array}{ll} \text{Uvodimo polarne} & x = \rho\cos\varphi \\ \text{koordinate:} & y = \rho\sin\varphi \end{array} \right\} \\ &= 2\pi \int_0^\infty d\rho\, \rho\, e^{-\rho^2} = \pi \int_0^\infty d\rho^2 e^{-\rho^2} = \pi \int_0^\infty dz\, e^{-z} = \pi\end{aligned}$$

Dakle:

$$I_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Slučaj I_1:

$$I_1 \;=\; \int_0^\infty dx\, x\, e^{-x^2} = \frac{1}{2}\int_0^\infty dx^2\, e^{-x^2} = \frac{1}{2}\int_0^\infty dz\, e^{-z} = \frac{1}{2}$$

Opći slučaj I_n $(n > 1)$:

$$I_n \;=\; \int_0^\infty dx\, x^n\, e^{-x^2} = -\frac{1}{2}\int_0^\infty \overbrace{d\left(e^{-x^2}\right)}^{df}\, \underbrace{x^{n-1}}_{v}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{parcijalna} \\ \text{integracija} \end{array} \qquad \int df \cdot v = f \cdot v - \int dv \cdot f \right\}$$

$$= \;-\frac{1}{2}\left[x^{n-1} e^{-x^2}\right]_{x=0}^{x=\infty} - \int_0^\infty d\left(x^{n-1}\right) e^{-x^2} = \frac{n-1}{2}\int_0^\infty dx\, x^{n-2}\, e^{-x^2}$$

$$= \;\frac{n-1}{2}\, I_{n-2}$$

Konačni rezultat:

$$
\begin{aligned}
I_0 &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\
I_1 &= \frac{1}{2} \\
I_n &= \frac{n-1}{2}\, I_{n-2} \qquad\qquad \text{za } n > 1
\end{aligned}
$$

Primjeri:

$$
\begin{aligned}
I_4 &= \frac{4-1}{2}\, I_2 = \frac{4-1}{2}\,\frac{2-1}{2}\, I_0 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \\
I_5 &= \frac{5-1}{2}\, I_3 = \frac{5-1}{2}\,\frac{3-1}{2}\, I_1 = 2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} = 1 \\
&\ldots
\end{aligned}
$$

Srednje vrijednosti brzina

Srednju vrijednost neke funkcije računamo po pravilu:

$$\overline{g(v_x, v_y, v_z)} = \int d^3v\, g(v_x, v_y, v_z)\, F_{3D}(v_x, v_y, v_z)$$

▷ Srednje vrijednosti komponenti brzine

$$\begin{aligned}
\overline{v_x} &= \int d^3v\, v_x F_{3D}(v_x, v_y, v_z) \\
&= \int dv_x\, v_x\, F_{1D}(v_x) \cdot \underbrace{\int dv_y\, F_{1D}(v_y)}_{\equiv 1} \cdot \underbrace{\int dv_z\, F_{1D}(v_z)}_{\equiv 1} \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x\, \underbrace{v_x\, F_{1D}(v_x)}_{\text{neparna f.}} \equiv 0.
\end{aligned}$$

▷ Isto tako: $\overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$

▷ Srednja kvadratna brzina:

$$\begin{aligned}\overline{v_x^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} dv_x\, v_x^2\, F_{1D}(v_x) = A \int_{-\infty}^{\infty} dv_x\, v_x^2 e^{-\alpha\, v_x^2} = \frac{2A}{\alpha^{3/2}} \int_0^{\infty} dx\, x^2 e^{-x^2} \\ &= \frac{2A}{\alpha^{3/2}} I_2 = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\, \frac{2}{\alpha^{3/2}}\, \frac{2-1}{2}\, \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{1}{2\alpha}\end{aligned}$$

▷ Isto se dobiva i za y i z komponentu brzine:

$$\overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{2\alpha}$$

▷ Također:

$$\overline{|\vec{v}|^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \frac{3}{2\alpha}$$

Srednja vrijednost kinetičke energije:

$$\overline{E} = \frac{m}{2}\,\overline{\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)} = \frac{3m}{4\alpha}$$

Srednju vrijednost kinetičke energije poznajemo iz *zakona jednake raspodjele energija* (ili *ekviparticijskog teorema*):

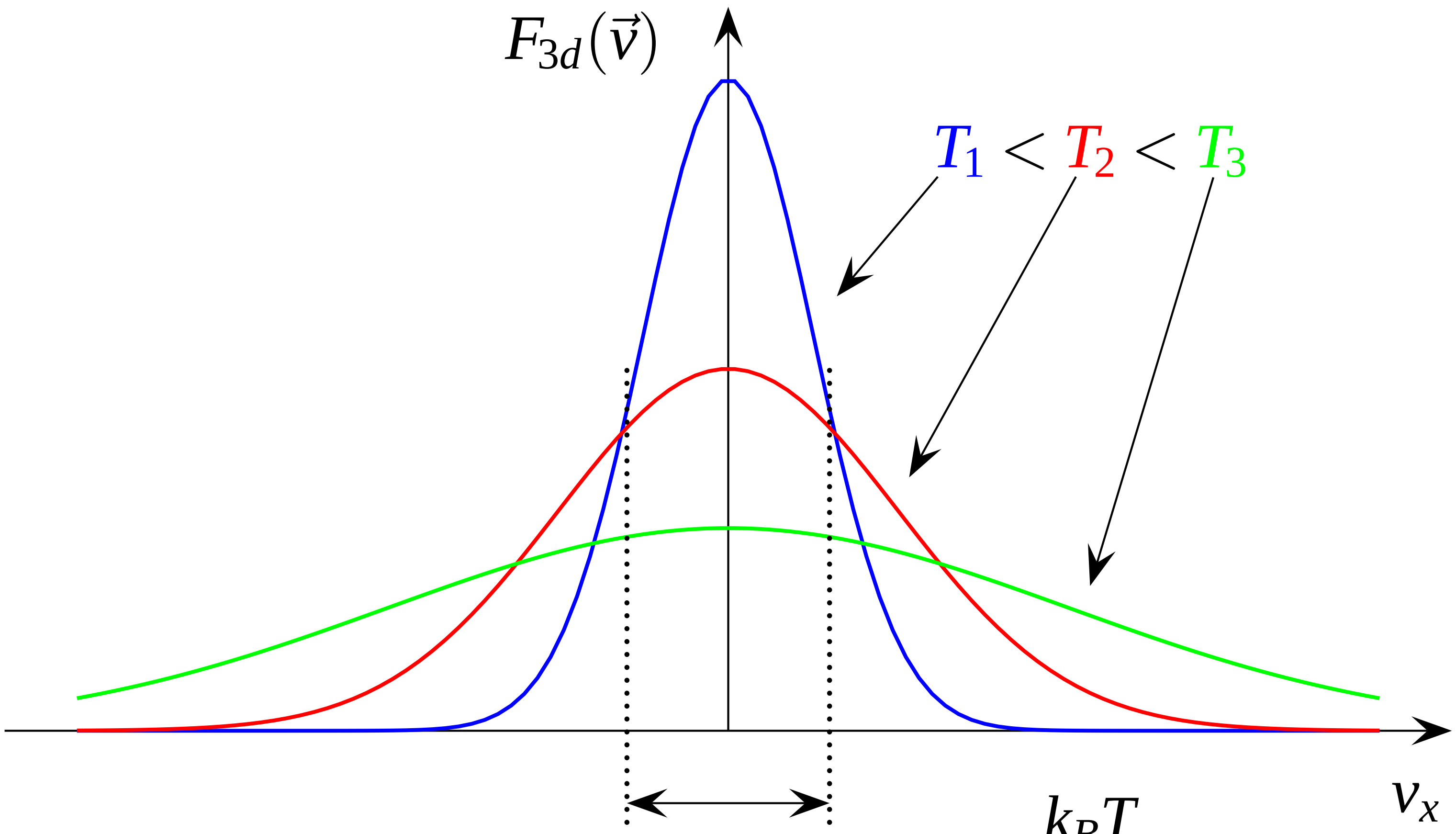
$$\frac{\overline{m\,v_x^2}}{2} = \frac{\overline{m\,v_y^2}}{2} = \frac{\overline{m\,v_z^2}}{2} = \frac{k_B T}{2}$$

Uspoređivanjem nalazimo vrijednost nepoznate konstante α:

$$\alpha = \frac{m}{2k_B T}.$$

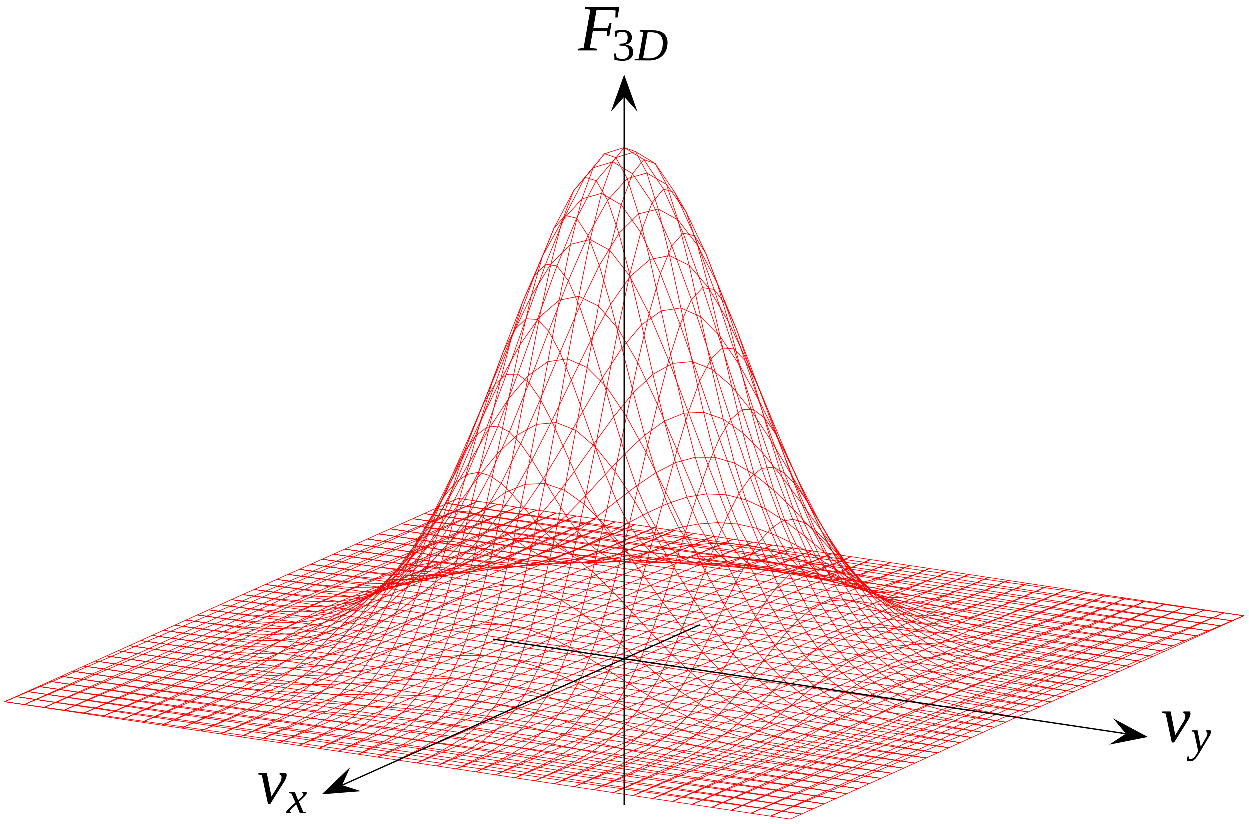
Maxwellova raspodjela čestica po brzinama:

$$F_{3D}(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi\, k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m|\vec{v}|^2}{2k_B T}\right) = \left(\frac{m}{2\pi\, k_B T}\right)^{3/2} e^{-\beta E_k}$$



širina raspodjele $= \dfrac{k_B T}{m}$

Prava funkcija raspodjele je funkcija triju varijabli koju nije moguće jednostavno prikazati na slici. Ipak, ovisnost o samo dvama komponentama može se predstaviti na 3D-grafu:



Funkcija raspodjele po iznosu brzine

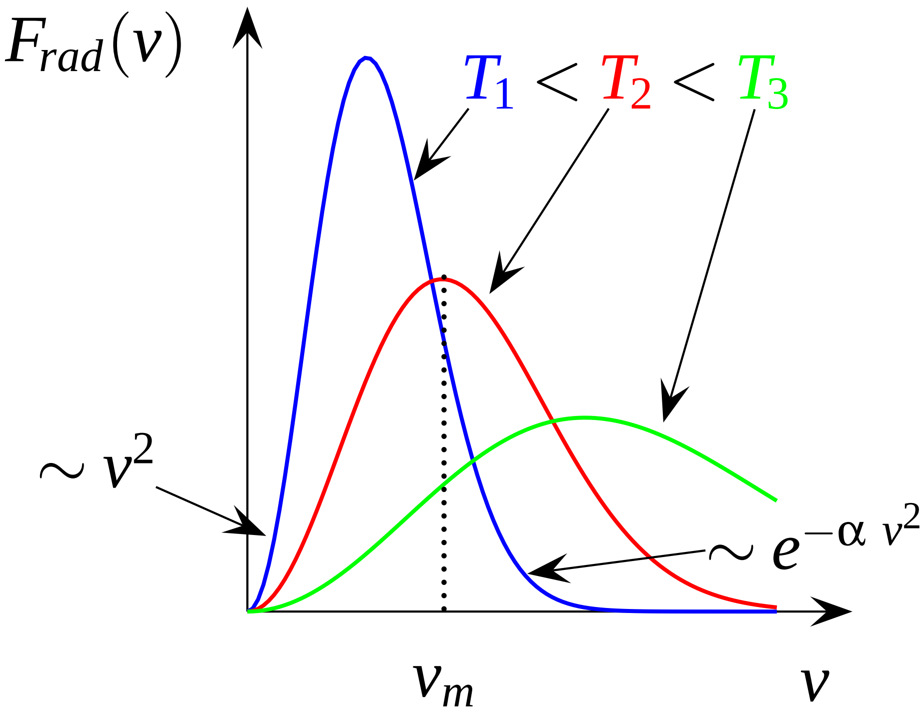
Nekada je potrebno izračunati srednju vrijednost neke veličine koja samo ovisi o iznosu brzine, ali ne i o smjeru brzine:

$$\begin{aligned}
\overline{g(|\vec{v}|)} &= \int d^3v\, g(|\vec{v}|)\, F_{3D}(\vec{v}) \\
& \left\{ \begin{array}{cc} \text{uvodimo sferne} & v_x = v\ \cos\varphi\ \sin\vartheta \\ \text{koordinate} & v_y = v\ \sin\varphi\ \sin\vartheta \\ & v_z = v\ \cos\vartheta \end{array} \right\} \\
&= \int_0^\infty dv\, v^2\, g(v)\, F_{3D}(v) \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta}_{=4\pi} \\
&= \int_0^\infty dv\, g(v)\, F_{rad}(v)
\end{aligned}$$

gdje je

$$F_{rad}(v) = 4\pi\, A^3\, v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right]$$

funkcija raspodjele po iznosu brzine



Funkcija raspodjele po iznosu brzine ima maksimum za neki iznos brzine v_m.

Iznos brzine v_m može se izračunati deriviranjem funkcije raspodjele:

$$\frac{dF_{rad}(v)}{dv} = 0 \qquad \Rightarrow$$

$$\frac{d}{dv}\left(v^2\, e^{-\alpha\, v^2}\right) = 2\, v\, e^{-\alpha\, v^2} - 2\alpha\, v^3\, e^{-\alpha\, v^2} = 0 \qquad \Rightarrow$$

$$v_m = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}.$$

Primjer: srednji iznos brzine

$$
\begin{aligned}
\bar{v} &= \int_0^\infty dv\, v\, F_{rad}(v) \;=\; 4\pi A^3 \int_0^\infty dv\, v\, v^2\, e^{-\alpha\, v^2} \\
&= \frac{4\pi A^3}{\alpha^2} \int_0^\infty dx\, x^3 e^{-x^2} \;=\; \frac{4\pi A^3}{\alpha^2} \underbrace{I_3}_{=\frac{1}{2}} \qquad \Rightarrow
\end{aligned}
$$

Srednji iznos brzine:

$$
\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\, m}}
$$

Srednji iznos brzine:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\, m}}$$

Maksimum funkcije raspodjele po iznosu:

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$$

Srednja kvadratna brzina:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = v_s = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$$

Vrijedi:

$$\underbrace{v_m}_{= \bar{v}\sqrt{\frac{\pi}{4}}} < \bar{v} < \underbrace{v_s}_{= \bar{v}\sqrt{\frac{3\pi}{8}}}$$

Primjeri

- ▷ Srednji iznos brzine atoma plina neona (m = 3,37 10^{-26} kg) na temperaturi T = 300 K ?

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\, m}} = 559,4 \text{ m/s.}$$

- ▷ Koliko atoma plina neona u jednom molu ima brzinu manju od $\bar{v}$?

  Neka je T = 300 K.

  Vjerojatnost da čestica ima brzinu manju od $\bar{v}$ je:

$$p = \int_0^{\bar{v}} dv\, F_{rad}(v) = 0,53305 \qquad \{\text{numerička integracija !}\}$$

  Broj atoma:

$$N(v \leq \bar{v}) = N_A \cdot p = 3,21\ 10^{23}$$

▷ Koji je srednji iznos brzine čestica plina koji imaju brzinu veću ili jednako $\overline{v}$?

$$v_{srd} = \frac{\int_{\overline{v}}^{\infty} dv\, v\, F_{rad}(v)}{\int_{\overline{v}}^{\infty} dv\, F_{rad}(v)} = \frac{\int_{\overline{v}}^{\infty} dv\, v^3 e^{-\alpha\, v^2}}{\int_{\overline{v}}^{\infty} dv\, v^2 e^{-\alpha\, v^2}} \qquad \left\{ \begin{array}{l} \alpha\, v^2 = x \\ 2\alpha\, v\, dv = dx \end{array} \right\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{\int_{\overline{x}}^{\infty} dx\, x\, e^{-x}}{\int_{\overline{x}}^{\infty} dx\, \sqrt{x}\, e^{-x}} = \frac{1,53769}{\sqrt{\alpha}} = 1.36274\, \overline{v}$$

gdje je $\overline{x} = \alpha \overline{v}^2 = \dfrac{4}{\pi}$