

# **Rozkłady statyczne**

*Maxwella*                      *Boltzmana*



*J. Clerk Maxwell*



*Ludwig Boltzmann*

# MODEL STATYCZNY

**Model statystyczny** - hipoteza lub układ hipotez, sformułowanych w sposób matematyczny (odpowiednio w postaci równania lub układu równań), który przedstawia zasadnicze powiązania występujące pomiędzy rozpatrywanymi zjawiskami rzeczywistymi.

Bardziej formalnie jest to parametryzowana rodzina rozkładów łącznych rozważanych zmiennych, stąd druga nazwa **przestrzeń statystyczna**.

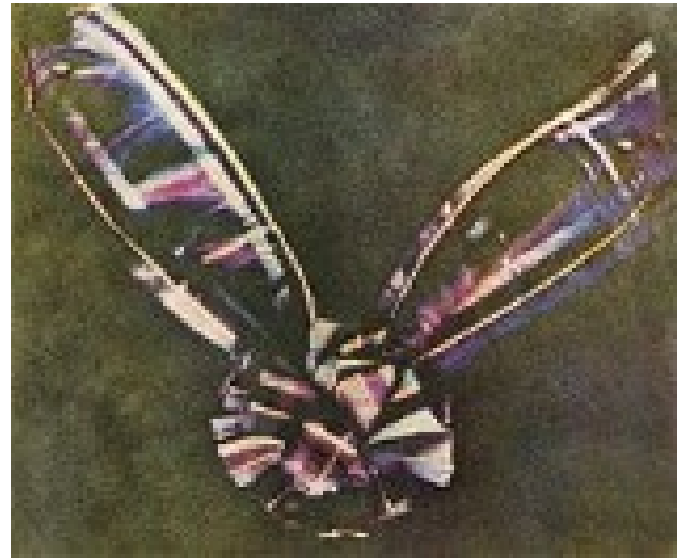
# James Clerk Maxwell

James Clerk Maxwell (ur. 13 czerwca 1831 w Edynburgu, zm. 5 listopada 1879 w Cambridge) - szkocki fizyk i matematyk. Autor wielu wybitnych prac z zakresu elektrodynamiki, kinetycznej teorii gazów, optyki i teorii barw.



# Wkład w rozwój nauki

- ▶ **Elektrodynamika**
- ▶ **Termodynamika**
- ▶ **Teoria barw i fotografia**



Pierwsza fotografia barwna, wykonana przez Maxwella w 1861 roku.

# Rozkład Maxwella

**Rozkład Maxwella** - wzór określający rozkład prędkości cząstek gazu doskonałego, w którym poruszają się one swobodnie i nie oddziałują ze sobą, z wyjątkiem bardzo krótkich zderzeń sprężystych, w których mogą wymieniać pęd i energię kinetyczną, ale nie zmieniają swoich stanów wewnętrzcząsteczkowych. Cząstka w tym kontekście oznacza zarówno atomy jak i cząsteczki.

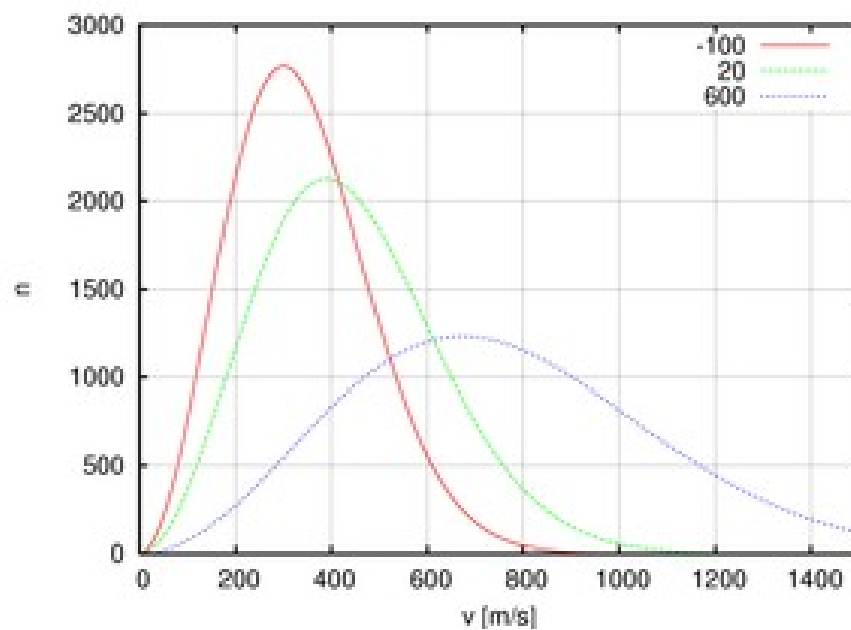
Rozkład ten ma postać

$$f(v) = \frac{dP}{dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left( -\frac{\frac{1}{2}mv^2}{kT} \right)$$

gdzie:

- – prędkość cząsteczki,
- – masa cząsteczki ( $m = M/N_A$ , gdzie  $M$  – masa molowa gazu,  $N_A$  – stała Avogadra),
- – stała Boltzmannna ( $k = R/N_A$ , gdzie  $R$  – stała gazowa),
- – temperatura bezwzględna,
- – gęstość prawdopodobieństwa

Rozkład Maxwella dla tlenu dla trzech temperatur (-100 °C, temperatura pokojowa i 600 °C). Wartość funkcji odpowiada liczbie cząsteczek spośród 1 miliona cząsteczek, jaka będzie poruszać się z prędkością  $v \pm 0,5$  m/s.



# Parametry rozkładu prędkości

Rozkład prędkości cząsteczek gazu można scharakteryzować trzema parametrami:

▶ *prędkość najbardziej prawdopodobna*

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

▶ *prędkość średnia*

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

▶ *prędkość średnia kwadratowa*

$$\langle v_k \rangle = \left( \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

# Konsekwencje rozkładu prędkości

Rozkład Maxwella pokazuje, że prędkości cząsteczek zależą od temperatury oraz masy molowej. Wraz ze wzrostem temperatury, rozkład się poszerza ("spłaszcza"), a jego *prędkość najbardziej prawdopodobna*, jak i *średnia prędkość*, i *średnia prędkość kwadratowa* zwiększają się.

Zależność od masy cząsteczek powoduje z kolei, że w tej samej temperaturze, cząsteczki gazów o mniejszej masie molowej będą poruszały się średnio szybciej niż cząsteczki gazów o większej masie molowej.

Takie zachowanie się gazów - dobrze opisywane przez rozkład Maxwella - ma duże znaczenie dla składu atmosferycznego planet. Spora część cząsteczek gazów lekkich będzie się poruszała z prędkościami przewyższającymi drugą prędkość kosmiczną. Oznacza to, że cząsteczka wydobędzie się z pola grawitacyjnego planety. Dlatego wodór H<sub>2</sub>, którego masa molowa wynosi  $M = 2,02 \text{ g/mol}$  i hel He, o masie  $M = 4,00 \text{ g/mol}$ , praktycznie nie występują w atmosferze Ziemi.



# Ludwig Eduard Boltzmann

Ludwig Eduard Boltzmann (ur. 20 lutego 1844 w Wiedniu, Austria, zm. 5 września 1906 w Duino niedaleko Triestu, Włochy) - austriacki fizyk. Autor podstawowych prac z kinetycznej teorii gazów. Podał statystyczne objaśnienie II zasady termodynamiki.



# WKŁAD W ROZWÓJ NAUKI

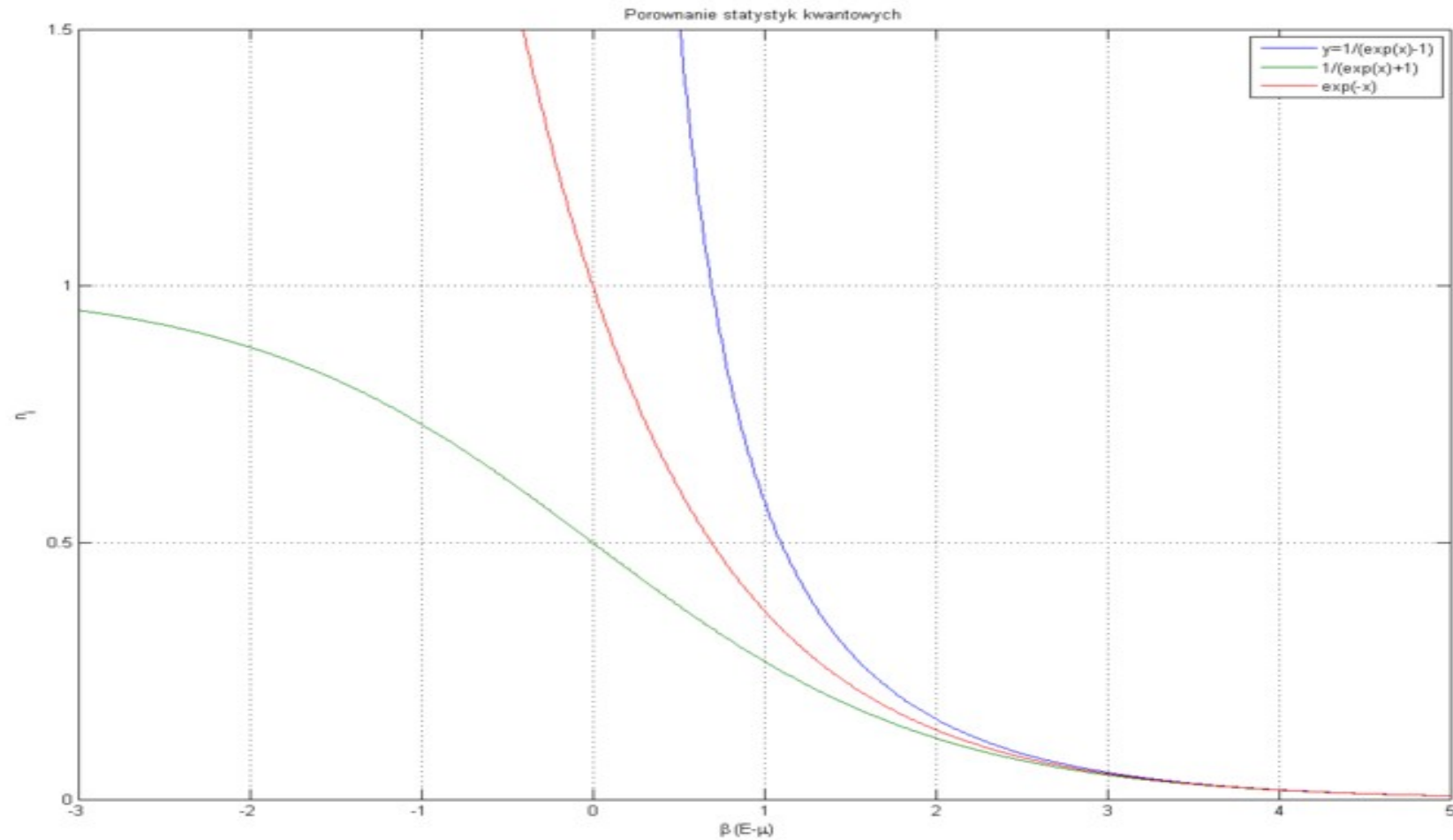
- ▶ Określił związek między termodynamiką a mechaniką statystyczną.
- ▶ Wyprowadził równanie transportu, znane jako równanie Boltzmannna.
- ▶ Za pomocą założenia o chaosie molekularnym, tj. braku korelacji między prędkościami zderzających się cząstek gazu (tzw. *Stosszahlansatz*), otrzymał z tego równanie, tzw. twierdzenie *H* (czytaj: twierdzenie eta), dotyczące wzrostu entropii.
- ▶ Podał interpretację statystyczną II zasady termodynamiki.
- ▶ Wprowadził on stałą fizyczną pojawiająca się w równaniach określających rozkłady energii molekuł, nazwaną na jego cześć stałą Boltzmannna.
- ▶ W 1884 sformułował teoretycznie prawo promieniowania ciał o danej temperaturze (prawo Stefana-Boltzmannna).

# Rozkład Boltzmannna

**Stosowane** w fizyce i chemii równanie określające sposób obsadzania stanów energetycznych przez atomy, cząsteczki lub inne indywidua cząsteczkowe (cząstki) w stanie równowagi termicznej.

**Równanie Boltzmannna** pozwala określić tzw. funkcję rozkładu energii dla układów zawierających tak duże liczby obiektów, że stosują się do tzw. prawa wielkich liczb i można stosować do nich metody termodynamiki statystycznej, np. do gazu doskonałego lub gazu rzeczywistego. Przy stosowaniu rozkładu Boltzmannna nie jest wymagana szczegółowa wiedza na temat charakteru poziomów energetycznych.

# PORÓWNANIE STATYSTYK KWANTOWYCH



# Rozkład Boltzmannna

Rozkład przedstawia stosunek obsadzeń  $N_i/N_j$  przez objekty mikroskopowe dla dwu stanów "i", "j" różniących się energią:

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left(\frac{-\Delta E_{ij}}{kT}\right)$$

gdzie:

- liczba obiektów w stanach "i", "j"
- różnica energii dla stanów "i", "j"
- stała Boltzmannna,  $k = R/NA$  ( $R$  - (uniwersalna) stała gazowa,  $NA$  - stała Avogadra)
- temperatura

**Rozkład Boltzmann** jest zasadniczo rozkładem, w którym prawdopodobieństwo obsadzenia stanu maleje wykładniczo wraz z energią poziomu, jednak w przypadku silnej degeneracji niektórych poziomów, mogą być one silniej obsadzone niż niższe poziomy.

**W przypadku** bardzo wysokiej temperatury ( $T \rightarrow \infty$ ) wszystkie czynniki typu  $\exp(-E/kT)$  stają się równe jedności (oczywiście gdy  $E \ll kT$ ) i wówczas wszystkie stany są jednakowo prawdopodobne, a rozkład Boltzmann przechodzi wówczas w rozkład jednostajny.

# Rozkład Maxwella-Boltzmannna

Statystyka Maxwella-Boltzmannna może być przedstawiona w postaci znormalizowanej. Parametry rozkładu odnoszą się do parametrów cząsteczkowych gazu:

$$a = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

lub do parametrów makroskopowych gazu:

$$a = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$v = u$$

gdzie:

- v- prędkość cząsteczki,
- m- masa cząsteczki,
- k<sub>B</sub>- stała Boltzmannna,
- R- stała gazowa),
- T- temperatura bezwzględna.

# Statystyka Maxwella Boltzmana

Statystyka Maxwella Boltzmana odnosi się do cząsteczek "ciężkich" (pierwiastków i związków chemicznych). W temperaturze wysokiej lub normalnej wszystkie cząsteczki znajdują się w innym stanie energetycznym, ponieważ w takich warunkach stanów jest o wiele więcej niż cząsteczek. To przybliżenie dotyczy wszystkich związków chemicznych i prawie wszystkich pierwiastków (poza helem i wodorem o temperaturze mniejszej od około 0,5 K).



**Dziękuję za uwagę**



# Bibliografia

"Podstawy chemii fizycznej" Peter William Atkins. Wydawnictwo PWN Warszawa 1999, str. 35-37

"Fizyka. Moduł V. Kinetyczna teoria gazów i termodynamika, I-II", Zbigniew Kąkol. Otwarte zasoby edukacyjne. Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. 2006. Pobrane z serwisu Open AGH <http://www.open.agh.edu.pl>

"Equilibrium and non-equilibrium statistical thermodynamics", Michel Le Bellac, Fabrice Mortessagne, Ghassan George Batrouni. 2004. Cambridge University Press. str. 116-119

[http://pl.wikipedia.org/wiki/Rozk%C5%82ad\\_Boltzmann](http://pl.wikipedia.org/wiki/Rozk%C5%82ad_Boltzmann)