

**Materiały ćwiczeniowe
do małego kursu chemii teoretycznej**

**Mechanika statystyczna.
Rozkład Maxwella-Boltzmannna.**

Opracowanie:
Barbara Pac, Piotr Petelenz

WSTĘP

Niechaj zadany będzie układ wielu (n) identycznych cząstek, z których każda ma r stopni swobody. Jako narzędzie do opisu takiego układu wprowadzamy pojęcie:

1. *Przestrzeni fazowej* μ (o $2r$ wymiarach), na której osiach przedstawiane są wartości współrzędnych i pędów uogólnionych pojedynczej cząstki;
2. *Przestrzeni fazowej* γ (o $2rn$ wymiarach), na której osiach przedstawiane są wartości współrzędnych i pędów uogólnionych wszystkich cząstek układu.

Punkt fazowy w przestrzeni μ reprezentuje więc stan pojedynczej cząstki, punkt fazowy w przestrzeni γ - stan całego układu.

Stan mikro (stan mechaniczny) układu w pewnej chwili t uważamy za zadany, gdy znamy uogólnione współrzędne i pędy wszystkich cząstek. (Równoważnie: gdy zadane jest położenie reprezentującego układ punktu fazowego w przestrzeni γ , lub też gdy zadane jest w przestrzeni μ położenie punktu fazowego odpowiadającego każdej cząstce).

Stan makro układu uważamy za zadany, gdy znamy rozkład liczbowy reprezentujących cząstki punktów fazowych pomiędzy poszczególne komórki przestrzeni μ .

Stan mikro układu makroskopowego z reguły nie jest znany (jego określenie praktycznie uniemożliwia liczba cząstek, porównywalna z liczbą Avogadry). Wnioski co do właściwości takiego układu mogą mieć jedynie charakter statystyczny. Dochodzimy do nich w oparciu o pojęcie *zespołu statystycznego*, zdefiniowanego jako hipotetyczny zbiór układów identycznych w stosunku do układu badanego pod względem stanu makro, ale różniących się stanem mikro, przy czym (z konstrukcji) liczba elementów zespołu (układów) znajdujących się w każdym stanie mikro jest identyczna. W założeniu, nasza wiedza o stanie każdego układu należącego do zespołu dotyczy stanu makro, jest więc niepełna. Przyjmujemy, że o każdym układzie będącym elementem zespołu wiemy dokładnie tyle samo.

Zależnie od tego, jakie konkretnie informacje o układzie są nam dostępne, rozkład $v(\{q_i, p_i\})$ punktów fazowych (reprezentujących poszczególne układy) pomiędzy różne obszary przestrzeni γ jest różny. W szczególnym przypadku, gdy układ znajduje się w kontakcie termicznym z termostatem o temperaturze T , i informacja o układzie sprowadza się do znajomości tej temperatury, jego objętości V oraz liczby n zawartych w nim cząstek, odpowiedni zespół statystyczny nosi nazwę *kanonicznego*.

Dla zespołu takiego rozkład punktów fazowych w przestrzeni γ jest określony wzorem

$$\frac{dv}{v_0} = e^{-(F-E)/kT} d\tau_\gamma \quad [\text{W.2.1}]$$

gdzie k jest stałą Boltzmana, v_0 oznacza globalną liczbę punktów fazowych (elementów zespołu), zaś dv jest liczbą punktów fazowych w infimezymalnej komórce przestrzeni fazowej o objętości $d\tau_\gamma$. E jest wartością energii, odpowiadającą danej komórce przestrzeni fazowej.

Wielkość F ma sens fizyczny energii swobodnej układu i wyraża się jako

$$F = -kT \ln Z \quad [\text{W.2.2}]$$

przez tzw. *kanoniczną sumę stanów* Z , zdefiniowaną wzorem

$$Z = \int e^{-E/kT} d\tau_\gamma \quad [\text{W.2.3}]$$

Wielkość dv/v_0 ma sens prawdopodobieństwa, że punkt fazowy reprezentujący badany przez nas układ znajduje się w wybranej komórce przestrzeni γ o objętości $d\tau_\gamma$, czyli że zawarte w nim cząstki mają współrzędne i pędy uogólnione odpowiadające położeniu tej komórki. Jak widać, pojawienie się we wzorze [W.2.1] wielkości F gwarantuje, że rozkład $v(\{q_i, p_i\})$ jest unormowany, to znaczy, że prawdopodobieństwo dv/v_0 scałkowane po całej przestrzeni γ jest równe jedności, czyli że każdy układ znajduje się w *jakimś* stanie.

Jeżeli stany mikro układu tworzyłyby zbiór policzalny (lub jeżeli przestrzeń γ podzielilibyśmy na policzalną liczbę komórek), to wzory [W.2.2; W.2.3] przybiorą postać

$$\frac{v_i}{v_0} = e^{-(F-E_i)/kT} \quad [\text{W.2.4}]$$

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT} \quad [\text{W.2.5}]$$

Dzięki utożsamieniu wielkości F z energią swobodną układu, przez sumę stanów można wyrazić również i inne wielkości termodynamiczne, np. energię wewnętrzną E , entropię S czy ciśnienie p

$$E = nkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad [\text{W.2.6}]$$

$$S = nk \ln \frac{Z}{n} + nkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + nk \quad [\text{W.2.7}]$$

$$p = nkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad [\text{W.2.8}]$$

Jeżeli oddziaływanie pomiędzy cząstkami jest zaniedbywalne, to pojedynczą cząstkę takiego gazu doskonałego możemy traktować jako “układ”, zaś otaczające ją cząstki – jako “termostat”. Odpowiednikiem przestrzeni γ staje się wówczas przestrzeń μ . Oczywiście, definiowanie “ciśnienia” czy “entropii” tak rozumianego układu nie miałyby sensu fizycznego, jednak kształt funkcyjny zależności gęstości punktów fazowych od energii pozostaje taki sam, jak we wzorze [2.1]. Uzyskana w ten sposób zależność

$$dn = Cne^{-\varepsilon/kT} d\tau_\mu \quad [\text{W.2.9}]$$

nosi nazwę *rozkładu Maxwella-Boltzmannna*. W powyższym wzorze ε oznacza energię cząstki (w odróżnieniu od wielkości E , oznaczającej powyżej energię całego gazu), zaś stała C , wyznaczana z warunku

$$C \int e^{-\varepsilon/kT} d\tau_\mu = 1 \quad [\text{W.2.10}]$$

przejmuje rolę wprowadzonej poprzednio kanonicznej sumy stanów, zapewniając normalizację rozkładu.

Rozkład Maxwella-Boltzmannna [W.2.9] określa liczbę punktów fazowych w infinitezymalnej komórce przestrzeni μ o objętości $d\tau_\mu$, czyli innymi słowy liczbę cząstek o odpowiadających tej komórce wartościach współrzędnych i pędów uogólnionych.

Znajomość tak określonego rozkładu pozwala obliczać według wzoru

$$\bar{F} = \frac{\int_{\mu} F(q_i, p_i) e^{-\varepsilon/kT} d\tau_{\mu}}{\int_{\mu} e^{-\varepsilon/kT} d\tau_{\mu}} \quad [\text{W.2.11}]$$

wartości średnie wielkości mechanicznych $F(\{q_i, p_i\})$ charakteryzujących cząstki. Mogą to być np. składowe wektora promienia wodzącego (położenia) lub pędu czy prędkości, ich potęgi lub moduły, energia kinetyczna, potencjalna lub całkowita E itp. Zwłaszcza ta ostatnia wielkość, łatwa do powiązania z wartością stałej normującej C

$$E = -kT^2 \frac{d \ln C}{dT} \quad [\text{W.2.12}]$$

ma duże znaczenie praktyczne – między innymi dlatego, że z wzoru

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad [\text{W.2.13}]$$

pozwała wyznaczać ciepło właściwe gazu.

Istotną konsekwencją powyższych wzorów jest tzw. *zasada ekwipartycji energii* mówiąca, że

Jeżeli energia ε cząstki składa się addytywnie z pewnej liczby członów kwadratowych, to każdy z nich daje do energii średniej E ten sam wkład, równy $1/2 kT$.

Zadanie 1 (Zespoły statystyczne)

Dla gazu doskonałego o 3 stopniach swobody translacji znaleźć:

- kanoniczną funkcję rozdziału
- energię swobodną
- energię wewnętrzną

Kanoniczna funkcja rozdziału Z zdefiniowana jest wzorem [W.2.3]. Jeżeli nasz układ składałby się tylko z jednego atomu gazu doskonałego ($n=1$) to:

$$Z = Q_1 = \int e^{-E_1/kT} d\tau_{\mu 1} \quad [2.1.1]$$

W przypadku układu składającego się z dwóch atomów ($n=2$) otrzymalibyśmy:

$$Z = \int e^{-(E_1+E_2)/kT} d\tau_{\gamma} = \int e^{-E_1/kT} d\tau_{\mu 1} \int e^{-E_2/kT} d\tau_{\mu 2} = Q_1 Q_2 \quad [2.1.2]$$

Jeżeli zatem nasz gaz składa się z n atomów to funkcja rozdziału całego układu jest iloczynem funkcji rozdziału obliczonych dla pojedynczego (i -tego) atomu (Q_i):

$$Z = \prod_{i=1}^n Q_i \quad [2.1.3]$$

Dodatkowo, ponieważ nasz układ składa się z identycznych atomów

$$Q_1 = Q_2 = \dots = Q_n \quad [2.1.4]$$

a zatem

$$Z = Q_i^n \quad [2.1.5]$$

Przejdźcie do opisu kwantowego wymaga uwzględnienia w naszym opisie zasady nierozróżnialności cząstek. Można to sprowadzić do podzielenia sumy statystycznej zespołu Z przez $n!$

$$Z = \frac{Q_i^n}{n!} \quad [2.1.6]$$

Obliczenie kanonicznej funkcji rozdziału dla n atomów gazu doskonałego o 3 stopniach swobody translacji wymaga (wobec powyższego wzoru) obliczenia sumy statystycznej Q_i .

$$Q_i = \int e^{-E_i/kT} d\tau_{\mu i} \quad [2.1.7]$$

gdzie

$$E_i = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad [2.1.8]$$

$$\begin{aligned} Q_i &= \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT} dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} dx_i dy_i dz_i = \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT} dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i dy_i dz_i = \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT} dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dV_i = \\ &= \frac{V_i}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mkT} dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} = \frac{V_i}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_x^2/2mkT} dp_{xi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_y^2/2mkT} dp_{yi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_z^2/2mkT} dp_{zi} = \end{aligned} \quad [2.1.9]$$

$$= \frac{V_i}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_{xi}^2/2mkT} dp_{xi} \right)^3 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}$$

W takim razie:

$$Z = \frac{V^n}{h^{3n} n!} (2\pi mkT)^{3n/2} \quad [2.1.10]$$

Komentarz: Wielkości fizycznie interesujące, jak potencjały termodynamiczne (patrz niżej), wyrażają się przez logarytm z funkcji rozdziału, która musi zatem być wielkością bezwymiarowa. Można to zapewnić wyrażając każdą z molekularnych funkcji rozdziału w jednostkach $\frac{1}{h^3}$ (h oznacza tu stałą Plancka), jak w powyższych wzorach. Wprowadzenie czynnika $\frac{1}{h^3}$ gwarantuje równocześnie poprawne przechodzenie powyższych wyrażen w ich odpowiedniki kwantowe. Czynniki te mogą być interpretowane jako objętość przestrzeni fazowej μ , odpowiadająca pojedynczemu stanowi kwantowemu; suma statystyczna jest niekiedy inaczej nazywana „suma stanów”.

Suma statystyczna zespołu jest związana z energią swobodną zależnością [W.2.2]. W takim razie:

$$F = -kT \ln \left(\frac{V^n}{h^{3n} n!} (2\pi mkT)^{3n/2} \right) = -nkT \ln V - \frac{3}{2} nkT \ln T - nkT \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} + kT \ln n! \quad [2.1.10]$$

Wobec wzoru [W.2.6] mamy:

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} nkT \quad [2.1.11]$$

Zadanie 2

Zbiornik o objętości V napełniono gazowym neonem. Stosując rozkład Maxwella-Boltzmannna znaleźć wzory na:

1. liczbę atomów neonu, dla których odpowiednie składowe pędów należą do przedziałów (p_x, p_x+dp_x) , (p_y, p_y+dp_y) , (p_z, p_z+dp_z) ;
2. liczbę atomów neonu, dla których odpowiednie składowe prędkości należą do przedziałów (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) , (v_z, v_z+dv_z) ;
3. liczbę atomów neonu mających składowe v_x, v_y prędkości zawarte w przedziałach (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) , bez względu na wartość składowej v_z ;
4. liczbę atomów neonu mających składowe p_x, p_y pędu zawarte w przedziałach (p_x, p_x+dp_x) , (p_y, p_y+dp_y) , bez względu na wartość składowej p_z ;
5. liczbę atomów neonu mających składową v_x prędkości zawartą w przedziale (v_x, v_x+dv_x) , bez względu na wartości składowych v_y i v_z ;
6. liczbę atomów neonu, dla których moduł prędkości w płaszczyźnie v_x, v_y , $w = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ zawarty jest w przedziale $(w, w+dw)$, bez względu na kierunek prędkości w tej płaszczyźnie i wartość v_z .
7. najbardziej prawdopodobną wartość w ;
8. liczbę atomów neonu, których moduł prędkości $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ zawarty jest w przedziale $(v, v+dv)$
9. najbardziej prawdopodobną wartość modułu prędkości v .
10. wartość średnią v_x^2
11. wartość średnią w^2 ;
12. wartość średnią v^2 .
13. wartość średnią v_x ;
14. wartość średnią modułu $|v_x|$
15. wartość średnią w ;
16. wartość średnią v ;
17. wartość średnią energii kinetycznej dla trzech stopni swobody translacji.
18. Narysuj schematycznie rozkład Maxwella i Boltzmannna modułu prędkości v dla temperatur T_1, T_2 i T_3 ($T_2=2T_1, T_3=4T_1$). Jak zmienia się wraz ze wzrostem temperatury wartość najbardziej prawdopodobna modułu prędkości a jak liczba odpowiadających jej cząstek?

Ad.1

Wyrażenie na energię kinetyczną atomu neonu ma postać:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad [2.2.1]$$

W takim razie zgodnie ze wzorem [W.2.9] rozkład Maxwella-Boltzmannna można zapisać jako:

$$dn = Cne^{-\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/kT} dp_x dp_y dp_z \quad [2.2.2]$$

gdzie C jest stałą normalizującą rozkładu. Zgodnie ze wzorem [W.2.10]:

$$C = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/kT} dp_x dp_y dp_z \right)^{-1} \quad [2.2.3]$$

Łącząc wzory [2.2.2] i [2.2.3] otrzymujemy:

$$dn = n \frac{e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z} \quad [2.2.4]$$

Zauważmy, że wyrażenie w mianowniku można zapisać jako iloczyn trzech (analogicznych) całek:

$$dn = n \frac{e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z} \quad [2.2.5]$$

Wartość każdej z występujących w mianowniku trzech całek jest taka sama i wobec wzoru [u.13] równa:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x = \sqrt{2\pi mkT} \quad [2.2.6]$$

W takim razie wyrażenie [2.2.5] określające liczbę atomów neonu, dla których odpowiednie składowe pędów należą do przedziałów $(p_x, p_x + dp_x)$, $(p_y, p_y + dp_y)$, $(p_z, p_z + dp_z)$ przyjmie ostatecznie postać:

$$dn = n \frac{e^{-\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/kT} dp_x dp_y dp_z}{(2\pi mkT)^{3/2}} \quad [2.2.7]$$

Ad.2

Korzystając ze związku pomiędzy (x-owymi) składowymi pędu i prędkości:

$$p_x = mv_x \quad [2.2.8]$$

można zapisać:

$$dp_x = m dv_x \quad [2.2.9]$$

W takim razie wyrażenie [2.2.4] przyjmie postać:

$$dn = n \frac{m^3 e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z}{m^3 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z} \quad [2.2.10]$$

Wyrażenie w mianowniku można (jak w punkcie 1) przedstawić jako iloczyn trzech całek:

$$dn = n \frac{e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z} \quad [2.2.11]$$

Każda z całek występujących we wzorze [2.2.11] ma taką samą wartość równą (wobec wzorów [u.13] i [u.16]) $\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}$.

Zatem wzór na liczbę atomów neonu, dla których odpowiednie składowe prędkości należą do przedziałów (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) , (v_z, v_z+dv_z) przyjmie ostatecznie postać:

$$dn = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z \quad [2.2.12]$$

Ad.3

Wzory [2.2.10-2.2.12] określają liczbę atomów neonu, dla których odpowiednie składowe prędkości należą do przedziałów (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) , (v_z, v_z+dv_z) . Tymczasem nas interesuje teraz liczba atomów neonu mających składowe v_x, v_y prędkości zawarte w przedziałach (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) , ale nie interesują nas wartości składowej v_z . Eliminację zależności od wartości składowej v_z najłatwiej przeprowadzić z wzoru [2.2.11]:

$$dn_1 = n \frac{e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_z^2/2kT} dv_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_z^2/2kT} dv_z} \quad [2.2.13]$$

czyli:

$$dn_1 = n \frac{e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y} \quad [2.2.14]$$

Obliczając jak poprzednio wyrażenie w mianowniku otrzymujemy ostatecznie wzór określający liczbę atomów neonu mających składowe v_x, v_y prędkości zawarte w przedziałach (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) , bez względu na wartość składowej v_z :

$$dn_1 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{2/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y \quad [2.2.15a]$$

Ad. 4

Wzór określający liczbę atomów neonu mających składowe p_x, p_y pędu zawarte w przedziałach (p_x, p_x+dp_x) , (p_y, p_y+dp_y) , bez względu na wartość składowej p_z możemy łatwo otrzymać na dwa sposoby. Dysponujemy obecnie wzorem [2.2.15] opisującym liczbę atomów neonu mających składowe v_x, v_y prędkości zawarte w przedziałach (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) , bez względu na wartość składowej v_z . Uwzględniając związek pomiędzy składowymi pędu i prędkości [2.2.8, 2.2.9] możemy łatwo zapisać:

$$dn_1' = n \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right) e^{-(p_x^2+p_y^2)/2mkT} dp_x dp_y \quad [2.2.15b]$$

Wzór ten można także uzyskać przez wyeliminowanie (w sposób opisany w punkcie 3) ze wzoru [2.2.5] lub wzoru [2.2.7] zależności od wartości składowej p_z .

Mechaniczne porównanie postaci wzorów [2.2.15a] [2.2.15b], prowadzi do wniosku, że zamiana zmiennych ($v_x \rightarrow \frac{1}{m} p_x$, $v_y \rightarrow \frac{1}{m} p_y$, $v_z \rightarrow \frac{1}{m} p_z$) prowadzi do przeniesienia masy (m) z licznika do mianownika.

Ad.5.

Porównując symetrię wyrażeń danych wzorami [2.2.12] i [2.2.15] i określających odpowiednio liczbę atomów neonu, dla których odpowiednie składowe prędkości należą do przedziałów (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) , (v_z, v_z+dv_z) oraz liczbę atomów neonu mających składowe v_x, v_y prędkości zawarte w przedziałach (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) bez względu na wartość składowej v_z łatwo przewidzieć postać wyrażenia określającego liczbę atomów neonu mających składową v_x prędkości zawartą w przedziale (v_x, v_x+dv_x) bez względu na wartości składowych v_y i v_z :

$$dn_2 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \quad [2.2.16]$$

Przy założeniu to można łatwo potwierdzić rachunkiem przeprowadzając obliczenie analogiczne do tych opisanych w punkcie 3. (Dogodnym wzorem wyjściowym do dalszych obliczeń jest tu wzór [2.2.14]).

Ad.6

Wzór [2.2.14] określa liczbę atomów neonu mających składowe v_x, v_y prędkości zawarte w przedziałach (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) , bez względu na wartość składowej v_z . Zamieniając w nim współrzędne kartezjańskie v_x, v_y na współrzędne biegunowe w, φ , gdzie:

$$w^2 = v_x^2 + v_y^2 \quad [2.2.17a]$$

$$dv_x dv_y = w dw d\varphi \quad [2.2.17b]$$

otrzymujemy:

$$dn_3 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mw^2/2kT} w dw d\varphi \quad [2.2.18]$$

Eliminacja zależności od φ :

$$dn_4 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mw^2/2kT} dw \int_0^{2\pi} d\varphi \quad [2.2.19]$$

proceedzi ostatecznie do wzoru określającego liczbę atomów neonu, dla których moduł prędkości $w = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ w płaszczyźnie v_x, v_y zawarty jest w przedziale $(w, w+dw)$, bez względu na kierunek prędkości w tej płaszczyźnie i wartość v_z . Ma on postać:

$$dn_4 = n \frac{m}{kT} e^{-mw^2/2kT} w dw \quad [2.2.20]$$

Ad. 7

Wzór [2.2.20] określa rozkład możliwych wartości modułu prędkości $w = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$. W takim razie wartość najbardziej prawdopodobna (najczęściej spotykana) w będzie odpowiadała maximum tego rozkładu.

Oznaczmy:

$$f(w) = c w e^{-mw^2/2kT} \quad [2.2.21]$$

i poszukajmy maximum tej funkcji:

$$f'(w) = c \left[e^{-mw^2/2kT} - \frac{m}{kT} w^2 e^{-mw^2/2kT} \right] \quad [2.2.22a]$$

$$f'(w) = 0 \Leftrightarrow e^{-mw^2/2kT} - \frac{m}{kT} w^2 e^{-mw^2/2kT} = 0 \quad [2.2.22b]$$

$$e^{-mw^2/2kT} \left(1 - \frac{m}{kT} w^2\right) = 0 \quad [2.2.22c]$$

W takim razie najbardziej prawdopodobna wartość w wynosi:

$$w_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad [2.2.22d]$$

Ad. 8

Sposób postępowania prowadzący do określenia wzoru na liczbę atomów, których moduł prędkości $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ zawarty jest w przedziale $(v, v+dv)$ jest analogiczny do omówionego w punkcie 6.

Tym razem jednak wygodnym punktem wyjścia do dalszych przekształceń będzie wzór [2.2.12] określający liczbę atomów neonu mających składowe v_x, v_y prędkości zawarte w przedziałach (v_x, v_x+dv_x) , (v_y, v_y+dv_y) , (v_z, v_z+dv_z) . Przejście na współrzędne sferyczne v, ϑ, φ gdzie:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad [2.2.23a]$$

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dv \quad [2.2.23b]$$

proceedzi do otrzymania wzoru:

$$dn_1 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dv \quad [2.2.24]$$

Eliminacja zależności od kąta ϑ i kąta φ :

$$\delta n_5 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad [2.2.25]$$

proceedzi ostatecznie do wyniku:

$$dn_5 = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \quad [2.2.26]$$

czyli wzoru określającego liczbę atomów neonu, których moduł prędkości $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ zawarty jest w przedziale $(v, v+dv)$.

Ad. 9

Sposób postępowania prowadzący do najbardziej prawdopodobnej wartości modułu prędkości v jest analogiczny do omówionego w punkcie 7 i sprowadza się do znalezienia maksimum funkcji:

$$g(v) = c e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \quad [2.2.27]$$

Odpowiednie obliczenia prowadzą do wyniku

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad [2.2.28]$$

Ad. 10

Korzystając z wzoru [2.2.11] można zapisać wyrażenie pozwalające obliczyć wartość średnią kwadratu składowej x-owej prędkości. Ma ono postać:

$$\overline{v_x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2kT} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x} \quad [2.2.29]$$

Obliczając wartości całek występujących w tym wyrażeniu (wzory [u13] i [u14]) otrzymujemy:

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m} \quad [2.2.30]$$

Ad. 11

Zgodnie ze wzorem [2.2.11] wyrażenie pozwalające obliczyć wartość średnią kwadratu prędkości można zapisać w postaci:

$$\overline{w^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} w^2 e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y} \quad [2.2.31]$$

Aby obliczyć wartość całek występujących w liczniku musimy "ujednolicić" występujące w nich współrzędne; można to zrobić dwojako: poprzez przejście na współrzędne kartezjańskie (co wymaga podstawienia $w^2 = v_x^2 + v_y^2$) lub poprzez przejście na współrzędne biegunowe (jakobian przejścia ma postać daną wzorem [2.2.17b]).

W pierwszym przypadku:

$$\begin{aligned} \overline{w^2} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} w^2 e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (v_x^2 + v_y^2) e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y} = \quad [2.2.32] \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y + \int_{-\infty}^{+\infty} v_y^2 e^{-mv_y^2/2kT} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y} = \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2kT} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x} + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v_y^2 e^{-mv_y^2/2kT} dv_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y} \end{aligned}$$

Zauważmy, że wyrażenia w uzyskanej sumie odpowiadają wartościom średnim kwadratów x -owej i y -owej składowej prędkości: $\overline{v_x^2}$ i $\overline{v_y^2}$. Ich wartości są oczywiście równe. Korzystając zatem ze wzoru [2.2.30] możemy ostatecznie określić wartość średnią kwadratu prędkości:

$$\overline{w^2} = \frac{2kT}{m} \quad [2.2.33]$$

Przejdźcie w wyrażeniu [2.2.31] ze współrzędnych kartezjańskich na współrzędne biegunowe wymaga następującego przekształcenia:

$$\overline{w^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} w^2 e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y} = \quad [2.2.34]$$

$$= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{+\infty} w^3 e^{-mw^2/2kT} d\vartheta dw}{\int_0^{2\pi} \int_0^{+\infty} w e^{-mw^2/2kT} d\vartheta dw} = \frac{\int_0^{+\infty} w^3 e^{-mw^2/2kT} dw \int_0^{2\pi} d\vartheta}{\int_0^{+\infty} w e^{-mw^2/2kT} dw \int_0^{2\pi} d\vartheta} = \frac{\int_0^{+\infty} w^3 e^{-mw^2/2kT} dw}{\int_0^{+\infty} w e^{-mw^2/2kT} dw}$$

Obliczenie wartości całek występujących w tym wyrażeniu (wzory [u.8] i [u.9]) prowadzi do otrzymania wartości tej samej, co przy poprzednim rachunku ($\overline{w^2} = \frac{2kT}{m}$).

Ad.11

Porównajmy obliczone w poprzednich punktach wartości średnie:

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

$$\overline{w^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2} = \frac{2kT}{m}$$

Można zatem oczekiwać, że

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \frac{3kT}{m} \quad [2.2.35]$$

Aby potwierdzić nasze oczekiwania należy obliczyć wartość wyrażenia:

$$\overline{v^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z} \quad [2.2.36]$$

Analogicznie jak w zadaniu 10- obliczenia można prowadzić we współrzędnych kartezjańskich lub sferycznych.

Ad. 12

Zgodnie ze wzorem [2.2.11] wyrażenie pozwalające obliczyć wartość średnią v_x ma postać:

$$\overline{v_x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x} \quad [2.2.37]$$

Całkę występującą w liczniku można rozpisać jako sumę dwóch całek różniących się granicami całkowania. Prowadzi to do następującego rezultatu:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = \int_{-\infty}^0 v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x + \int_0^{+\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = - \int_0^{+\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x + \int_0^{+\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = 0 \quad [2.2.38]$$

Otrzymany wynik jest konsekwencją faktu, że funkcja podcałkowa $v_x e^{-mv_x^2/2kT}$ jest iloczynem funkcji parzystej ($e^{-mv_x^2/2kT}$) i nieparzystej (v_x) a więc funkcją nieparzystą (porównaj wzór [u.11]). Wartość całki występującej w mianowniku jest niezerowa (wzory [u.13] i [u.16]) zatem wartość całego wyrażenia [2.2.38] jest równa 0.

$$\overline{v_x} = 0 \quad [2.2.39]$$

Rezultat ten obowiązuje oczywiście dowolną składową prędkości ($\overline{v_y} = 0$ i $\overline{v_z} = 0$). W konsekwencji wartość średnia wektora prędkości \mathbf{v} jest także równa 0 ($\mathbf{v}=0$).

Ad. 13

Wartość średnia *modułu* dowolnej składowej prędkości będzie oczywiście miała wartość różną od 0. Korzystając, jak w poprzednich przypadkach, ze wzoru [2.2.11] można zapisać:

$$\overline{|v_x|} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} |v_x| e^{-mv_x^2/2kT} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x} \quad [2.2.40]$$

Zgodnie z definicją wartości bezwzględnej:

$$|a| = \begin{cases} a, & a \geq 0 \\ -a, & a < 0 \end{cases} \quad [2.2.40]$$

wyrażenie [2.2.40] można zapisać jako sumę dwóch wyrażeń różniących się granicami całkowania. Prowadzi to do wniosku:

$$\overline{|v_x|} = \frac{-\int_{-\infty}^0 v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x + \int_0^{+\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x} = 2 \frac{\int_0^{+\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \quad [2.2.41]$$

Ad.14

Wartość średnia modułu prędkości w może zostać obliczona na podstawie wyrażenia:

$$\overline{w} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} w e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y} \quad [2.2.42]$$

Przechodząc na współrzędne biegunowe i korzystając ze wzorów [u8] i [u13] otrzymujemy:

$$\overline{w} = \frac{\int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} w^2 e^{-mw^2/2kT} d\vartheta dw}{\int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} w e^{-mw^2/2kT} d\vartheta dw} = \frac{\int_0^{+\infty} w^2 e^{-mw^2/2kT} dw}{\int_0^{+\infty} w e^{-mw^2/2kT} dw} = \frac{\frac{1}{4} \sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}}{\frac{1}{2} \frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}} \quad [2.2.43]$$

Ad. 15

Wyrażenie pozwalające obliczyć wartość średnią modułu prędkości v ma postać:

$$\bar{v} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z} \quad [2.2.44]$$

Przechodząc na współrzędne sferyczne:

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} v^3 e^{-mv^2/2kT} \sin \vartheta dv d\vartheta d\varphi}{\int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} v^2 e^{-mv^2/2kT} \sin \vartheta dv d\vartheta d\varphi} = \frac{0}{0} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad [2.2.45]$$

Ad. 16

Wyrażenie [2.2.1] opisujące energię kinetyczną atomu neonu można także zapisać w postaci:

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad [2.2.46]$$

Korzystając aż do znudzenia ze wzoru [2.2.11] i z wzoru [2.2.46] możemy zapisać:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} dv_x dv_y dv_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon/kT} dv_x dv_y dv_z} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) e^{-(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)/kT} dv_x dv_y dv_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon/kT} dv_x dv_y dv_z} \quad [2.2.45]$$

Postępując analogicznie jak poprzednio [2.2.32] otrzymujemy sumę trzech składników, odpowiadających wartościom średnim poszczególnych składowych energii:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_x e^{-\varepsilon_x/kT} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_x/kT} dv_x} + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_y e^{-\varepsilon_y/kT} dv_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_y/kT} dv_y} + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_z e^{-\varepsilon_z/kT} dv_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_z/kT} dv_z} = \bar{\varepsilon}_x + \bar{\varepsilon}_y + \bar{\varepsilon}_z \quad [2.2.46]$$

Z symetrii składników sumy wynika, że będą one miały taką samą wartość. Obliczmy zatem tylko jeden z nich.

Wstawiając $\varepsilon_x = \frac{1}{2} m v_x^2$ i porównując z wyrażeniem [2.2.29] można zapisać:

$$\bar{\varepsilon}_x = \frac{1}{2} m \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2kT} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x} = \frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 \quad [2.2.47]$$

Korzystając zatem z obliczonej wcześniej [2.2.30] wartości \bar{v}_x^2 mamy:

$$\bar{\varepsilon}_x = \frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} kT \quad [2.2.48]$$

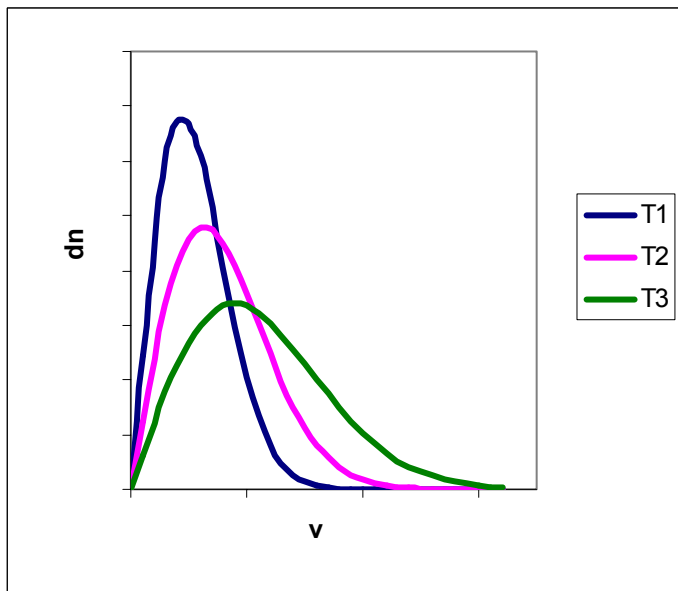
W takim razie:

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_x + \bar{\varepsilon}_y + \bar{\varepsilon}_z = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kT \quad [2.2.49]$$

Otrzymany wynik jest łatwy do przewidzenia na podstawie zasady ekwipartycji energii.

Ad. 17

Schematyczny rysunek przedstawiający rozkład Maxwella i Boltzmanna modułu prędkości v dla trzech temperatur T_1 , T_2 i T_3 ($T_2=2T_1$, $T_3=4T_1$) przedstawiono poniżej.



Jak widać wraz ze wzrostem temperatury najbardziej prawdopodobna wartość modułu prędkości wzrasta ale liczba odpowiadających jej atomów maleje.

Zadanie 3

Załóżmy, że zbiornik o objętości V napełniono gazowym fullerenem C_{60} . Cząsteczka C_{60} jest rotatorem sferycznym, tj. wszystkie trzy główne składowe jej momentu bezwładności są sobie równe. Stosując rozkład Maxwella-Boltzmann z znaleźć wzory na:

1. liczbę cząsteczek C_{60} , dla których odpowiednie składowe wektora momentu pędu należą do przedziałów (M_x, M_x+dM_x) , (M_y, M_y+dM_y) , (M_z, M_z+dM_z) ;
2. liczbę cząsteczek C_{60} mających składowe M_x, M_y wektora momentu pędu zawarte w przedziałach (M_x, M_x+dM_x) , (M_y, M_y+dM_y) , bez względu na wartość składowej M_z ;
3. liczbę cząsteczek C_{60} mających składową M_x wektora momentu pędu zawartą w przedziale (M_x, M_x+dM_x) , bez względu na wartości składowych M_y i M_z ;
4. liczbę cząsteczek C_{60} , dla których moduł wektora momentu pędu w płaszczyźnie $M_x M_y$ $W = \sqrt{M_x^2 + M_y^2}$ zawarty jest w przedziale $(W, W+dW)$, bez względu na kierunek momentu pędu w tej płaszczyźnie i wartość M_z .
5. najbardziej prawdopodobną wartość W ;
6. liczbę cząsteczek C_{60} , których moduł wektora momentu pędu $M = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}$ zawarty jest w przedziale $(M, M+dM)$
7. najbardziej prawdopodobną wartość modułu wektora momentu pędu M .
8. wartość średnią M_x^2
9. wartość średnią W^2 ;
10. wartość średnią M^2 .
11. wartość średnią M_x ;
12. wartość średnią modułu $|M_x|$;
13. wartość średnią W ;
14. wartość średnią M ;
15. wartość średnią energii kinetycznej dla trzech stopni swobody rotacji.

Ad.1

Wyrażenie na energię rotacji ma postać:

$$\varepsilon_R = \frac{1}{2} \left(\frac{M_x^2}{I_x} + \frac{M_y^2}{I_y} + \frac{M_z^2}{I_z} \right) \quad [2.3.1]$$

Ponieważ cząsteczka fullereny jest bakiem sferycznym, składowe jej momentu bezwładności są sobie równe:

$$I_x = I_y = I_z = I \quad [2.3.2]$$

Wyrażenie na energię rotacji przyjmuje zatem postać:

$$\varepsilon_R = \frac{1}{2I} (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) \quad [2.3.3]$$

a rozkład Maxwella-Boltzmann można zapisać korzystając ze wzorów [W.2.9, W.2.10], w których

$$\varepsilon = \varepsilon_R = \frac{1}{2I} (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) \quad [2.3.4a]$$

$$d\tau_\mu = dM_x dM_y dM_z \quad [2.3.4b]$$

W takim razie rozkład MB ma postać:

$$dn = C n e^{-\frac{1}{2I}(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) / kT} dM_x dM_y dM_z \quad [2.3.5]$$

gdzie C jest stałą normalizującą rozkładu wyrażoną (wzór [W.2.10]) w następujący sposób:

$$C = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2I}(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) / kT} dM_x dM_y dM_z \right)^{-1} \quad [2.3.6]$$

Połączenie obu wzorów prowadzi do wyrażenia na liczbę cząsteczek C_{60} , dla których odpowiednie składowe wektora momentu pędu należą do przedziałów (M_x, M_x+dM_x) , (M_y, M_y+dM_y) , (M_z, M_z+dM_z) :

$$dn = n \frac{e^{-\frac{(M_x^2+M_y^2+M_z^2)}{2IkT}} dM_x dM_y dM_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(M_x^2+M_y^2+M_z^2)}{2IkT}} dM_x dM_y dM_z} \quad [2.3.7]$$

i ostatecznie po obliczeniu wartości całek znajdujących się w mianowniku powyższego wyrażenia:

$$dn = n \frac{e^{-\frac{(M_x^2+M_y^2+M_z^2)}{2IkT}} dM_x dM_y dM_z}{(2\pi IkT)^{3/2}} \quad [2.3.8]$$

Przeprowadzone wyżej rozumowanie jest analogiczne do przeprowadzonego w poprzednim zadaniu i prowadzącego do wyrażenia [2.2.7] określającego liczbę atomów neonu, dla których odpowiednie składowe pędów należą do przedziałów (p_x, p_x+dp_x) , (p_y, p_y+dp_y) , (p_z, p_z+dp_z) .

Nic dziwnego; wyrażenie na energię rotacji

$$\varepsilon = \varepsilon_R = \frac{1}{2I} (M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) \quad [2.3.9]$$

można łatwo otrzymać zastępując we wzorze opisującym energię translacji:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad [2.3.10]$$

wielkości charakterystyczne dla ruchu postępowego (masa, składowe wektora pędu) wielkościami charakterystycznymi dla ruchu obrotowego (moment bezwładności, składowe wektora momentu pędu):

$$m \rightarrow I \quad [2.3.11a]$$

$$p_x \rightarrow M_x, p_y \rightarrow M_y, p_z \rightarrow M_z \quad [2.3.11b]$$

Analogiczne zastąpienie zmiennych we wzorze [2.2.7] opisującym liczbę atomów neonu, dla których odpowiednie składowe pędów należą do przedziałów (p_x, p_x+dp_x) , (p_y, p_y+dp_y) , (p_z, p_z+dp_z) musi zatem prowadzić do otrzymania wzoru [2.3.8] na liczbę cząsteczek C_{60} , dla których odpowiednie składowe wektora momentu pędu należą do przedziałów (M_x, M_x+dM_x) , (M_y, M_y+dM_y) , (M_z, M_z+dM_z) .

Ad. 2

Wzór opisujący liczbę cząsteczek C_{60} mających składowe M_x, M_y wektora momentu pędu zawarte w przedziałach (M_x, M_x+dM_x) , (M_y, M_y+dM_y) , bez względu na wartość składowej M_z uzyskamy postępując w sposób analogiczny do opisanego w punkcie 3 poprzedniego zadania. Sprowadza się on tym razem do wyeliminowania (z wzoru [2.3.8]) zależności od wartości składowej M_z . Otrzymujemy w ten sposób:

$$dn_1 = n \frac{e^{-\frac{(M_x^2+M_y^2)}{2IkT}} dM_x dM_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{M_x^2}{2IkT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{M_y^2}{2IkT}} dM_y} \quad [2.3.11]$$

i ostatecznie:

$$dn_1 = n \frac{e^{-\frac{(M_x^2+M_y^2)}{2IkT}} dM_x dM_y}{2\pi IkT} \quad [2.3.12]$$

Powyższy wzór można zapisać przeprowadzając (opisaną w punkcie 1) zamianę zmiennych w otrzymanym w poprzednim zadaniu wzorze [2.2.15b] na liczbę atomów neonu mających składowe p_x, p_y pędów zawarte w przedziałach $(p_x, p_x+dp_x), (p_y, p_y+dp_y)$, bez względu na wartość składowej p_z .

Sposób rozwiązania problemu opisanego w zadaniu 1 może nam służyć obecnie jako swego rodzaju wzorzec postępowania. Przedstawiony tam tok rozumowania można stosunkowo łatwo dostosować do rozwiązania naszego problemu. Dodatkowo, przeprowadzenie odpowiedniej zamiany zmiennych w wyprowadzonych w zad. 1 wzorach prowadzi niemal automatycznie do uzyskania wzorów będących rozwiązaniem niniejszego zadania.

Ad. 3

Wzór [2.3.12] określa liczbę cząsteczek fullereu mających składowe M_x, M_y momentu pędu zawarte w przedziałach $(M_x, M_x+M_x), (M_y, M_y+dM_y)$, bez względu na wartość składowej M_z .

Zamieniając w nim współrzędne kartezjańskie M_x, M_y na współrzędne biegunowe w, φ , gdzie:

$$W^2 = M_x^2 + M_y^2 \quad [2.3.13a]$$

$$dM_x dM_y = W dW d\varphi \quad [2.3.13b]$$

otrzymujemy:

$$dn_3 = n \left(\frac{1}{2\pi I k T} \right)^{3/2} e^{-W^2/2IkT} dW d\varphi \quad [2.3.14]$$

Eliminacja zależności od kąta φ :

$$dn_4 = n \left(\frac{1}{2\pi I k T} \right)^{3/2} e^{-W^2/2IkT} dW \int_0^{2\pi} d\varphi \quad [2.3.15]$$

proceedzi ostatecznie do wzoru określającego liczbę cząsteczek fullereu, dla których moduł momentu pędu $W = \sqrt{M_x^2 + M_y^2}$ w płaszczyźnie M_x, M_y zawarty jest w przedziale $(W, W+dW)$, bez względu na kierunek momentu pędu w tej płaszczyźnie i wartość M_z . Ma on postać:

$$dn_4 = n \frac{1}{I k T} e^{-W^2/2IkT} W dW \quad [2.3.16]$$

Mechaniczne porównanie postaci powyższego wzoru z postacią wyrażenia na liczbę atomów neonu, dla których moduł prędkości w płaszczyźnie $v_x, v_y, w = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ zawarty jest w przedziale $(w, w+dw)$, bez względu na kierunek prędkości w tej płaszczyźnie i wartość v_z (z poprzedniego zadania) prowadzi do spostrzeżenia, że moment bezwładności występuje tu w mianowniku, podczas gdy we wspomnianym wzorze występował w liczniku. Wynika to oczywiście z faktu, że korzystamy ze wzoru, w którym interesującą nas zmienną jest moduł prędkości a nie moduł pędu. Czytelnik może sam łatwo sprawdzić, że w przypadku korzystania z wzoru, w którym zmienną jest moduł pędu, zamiana zmiennych jest automatyczna.

Ad. 5

W oparciu o analogię do wzoru [2.2.22d]:

$$w_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

można łatwo przewidzieć, że poszukiwanie najbardziej prawdopodobnej wartości W daje:

$$W_{\max} = \sqrt{IkT} \quad [2.3.17]$$

Wartość ta odpowiada oczywiście maksimum funkcji [2.3.16]. Sprawdzenie tego bezpośrednim rachunkiem pozostawiamy czytelnikowi.

Ad. 6

Korzystając ze wzoru określającego liczbę cząsteczek C_{60} , dla których odpowiednie składowe wektora momentu pędu należą do przedziałów (M_x, M_x+dM_x) , (M_y, M_y+dM_y) , (M_z, M_z+dM_z) i przechodząc na współrzędne sferyczne oraz eliminując zależność od kątów ϑ, φ otrzymujemy wzór na liczbę cząsteczek C_{60} , których moduł wektora momentu pędu $M = \sqrt{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2}$ zawarty jest w przedziale $(M, M+dM)$:

$$dn_4 = 4\pi n \left(\frac{1}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-M^2/2IkT} M^2 dM \quad [2.3.18]$$

Do wzoru [2.3.18] doprowadzi również odpowiednia zamiany wielkości we wzorze [2.2.26].

Ad. 7

Najbardziej prawdopodobną wartość modułu wektora momentu pędu M równą:

$$M_{\max} = \sqrt{2IkT} \quad [2.3.19]$$

otrzymamy postępując w sposób opisany w punkcie 5.

Ad. 8

Korzystając z wzoru [W.2.11] wyrażenie na wartość średnią kwadratu składowej x-owej wektora momentu pędu można zapisać w postaci (analogicznie do wzoru [2.2.29] z poprzedniego zadania):

$$\overline{M_x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} M_x^2 e^{-M_x^2/2IkT} dM_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-M_x^2/2IkT} dM_x} \quad [2.3.20]$$

Obliczając wartości całek występujących w tym wyrażeniu (wzory [u13] i [u14]) (lub na podstawie zmiany symboli we wzorze [2.2.29]) otrzymujemy:

$$\overline{M_x^2} = IkT \quad [2.3.21]$$

Ad. 9

Zgodnie ze wzorem [W.2.11] wyrażenie pozwalające obliczyć wartość średnią kwadratu momentu pędu można zapisać w postaci:

$$\overline{W^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} W^2 e^{-(M_x^2 + M_y^2)/2IkT} dM_x dM_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(M_x^2 + M_y^2)/2IkT} dM_x dM_y} \quad [2.3.22]$$

Przechodząc na współrzędne sferyczne (czytelnikowi pozostawiamy przeprowadzenie odpowiednich obliczeń we współrzędnych kartezjańskich) otrzymujemy:

$$\overline{W^2} = \frac{\int_0^{+\infty} W^3 e^{-W^2/2IkT} dW}{\int_0^{+\infty} W e^{-W^2/2IkT} dW} \quad [2.3.23]$$

Obliczenie wartości całek występujących w tym wyrażeniu (wzory [u.8] i [u.9]) prowadzi do otrzymania wartości

$$\overline{W^2} = 2IkT \quad [2.3.24]$$

Ad. 10

Obliczone w poprzednich punktach wartości średnie:

$$\overline{M_x^2} = IkT$$

$$\overline{W^2} = \overline{M_x^2 + M_y^2} = 2IkT$$

pozwalają określić, że:

$$\overline{M^2} = \overline{M_x^2 + M_y^2 + M_z^2} = 3IkT \quad [2.3.25]$$

Sprawdzenie tego wyniku bezpośrednimi obliczeniami pozostawiamy czytelnikowi.

Ad. 11- 15

Poniżej podajemy jedynie ostateczne wyniki obliczeń. Ich wykonanie pozostawiamy czytelnikowi.

$$\overline{M_x} = 0 \quad [2.3.26]$$

$$|\overline{M_x}| = \sqrt{\frac{2IkT}{\pi}} \quad [2.3.27]$$

$$\overline{W} = \sqrt{\frac{\pi IkT}{2}} \quad [2.3.28]$$

$$\overline{M} = \sqrt{\frac{8IkT}{\pi}} \quad [2.3.29]$$

$$\overline{\varepsilon_R} = \frac{3}{2}kT \quad [2.3.30]$$

Zadania do samodzielnego rozwiązania

Zadanie 1

Fizykosorbowane cząsteczki wodoru ślizgają się swobodnie po płaskiej powierzchni katalizatora metalicznego. Zakładamy, że ich stężenie na powierzchni jest małe.

- A. Ignorując pozostałe stopnie swobody zapisać i unormować rozkład Maxwella-Boltzmana dla translacji zaadsorbowanych cząsteczek wodoru oraz znaleźć wzory na
- I. liczbę cząsteczek, których moduł prędkości zawarty jest w przedziale $[v, v+dv]$.
 - II. średni moduł prędkości środków ciężkości cząsteczek
 - III. średni kwadrat prędkości środków ciężkości cząsteczek.
 - IV. średnią prędkość środków ciężkości cząsteczek
 - V. średni moduł pędu środków ciężkości cząsteczek
 - VI. średni kwadrat pędu środków ciężkości cząsteczek.
 - VII. średni pęd środków ciężkości cząsteczek
- B. Ignorując pozostałe stopnie swobody, zapisać i unormować rozkład Maxwella-Boltzmana dla rotacji zaadsorbowanych cząsteczek wodoru oraz znaleźć wzory na
- I. liczbę cząsteczek, których moduł momentu pędu zawarty jest w przedziale $[M, M+dM]$.
 - II. średni moduł momentu pędu cząsteczek
 - III. średni kwadrat momentu pędu cząsteczek.
 - IV. średni moment pędu cząsteczek
- C. Ignorując pozostałe stopnie swobody, zapisać i unormować rozkład Maxwella-Boltzmana dla oscylacji zaadsorbowanych cząsteczek wodoru oraz znaleźć wzory na
- I. liczbę cząsteczek, których moduł wychylenia z położenia równowagi zawarty jest w przedziale $[\zeta; \zeta + d\zeta]$
 - II. średni moduł wychylenia z położenia równowagi
 - III. średni kwadrat wychylenia z położenia równowagi
 - IV. średnie wychylenie z położenia równowagi
- D. Obliczyć ciepło właściwe zaadsorbowanego wodoru w granicy i) wysokich, ii) niskich temperatur.,

Zadanie 2

Cząsteczka siarkowodoru jest zaadsorbowana chemicznie w ten sposób, że atom siarki stale spoczywa w tym samym punkcie na płaskiej powierzchni katalizatora, a atomy wodoru wykonują rotację w płaszczyźnie równoległej do tej powierzchni.

- I. Zapisać wzór Maxwella-Boltzmana, opisujący w stanie równowagi termodynamicznej liczbę cząsteczek siarkowodoru z poprzedniego zadania, których moduł momentu pędu dla ruchu obrotowego atomów wodoru wokół osi prostopadłej do powierzchni katalizatora i przechodzącej przez atom siarki zawarty jest w przedziale $[M, M+dM]$. Rozkład unormować.
- II. Znaleźć wzory na
 - a) wartość najbardziej prawdopodobną modułu momentu pędu;
 - b) wartość średnią momentu pędu;
 - c) pierwiastek z wartości średniej kwadratu momentu pędu;Uzeregować powyższe wartości w porządku rosnącym.
- d) Jak zmieniłyby się średni kwadrat momentu pędu, gdyby oba atomy wodoru zastąpione zostały deuterem?
- III. Jakie jest, przy założeniach przyjętych w zadaniu, molowe ciepło właściwe zaadsorbowanego siarkowodoru?

Zadanie 3

Energia potencjalna dla trójwymiarowego izotropowego oscylatora harmonicznego ma postać: $U = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2)$. Traktując atomy kryształu neonu jako zespół takich oscylatorów stosujących się do rozkładu Maxwella-Boltzmanna znaleźć wzory na:

- I. Liczbę atomów, dla których odpowiednie składowe wychylenia należą do przedziałów $(x, x+dx)$, $(y, y+dy)$, $(z, z+dz)$;
- II. liczbę atomów mających składowe x, y wychylenia w przedziałach $(x, x+dx)$, $(y, y+dy)$ bez względu na wartość składowej z ;
- III. liczbę atomów, dla których moduł wychylenia w płaszczyźnie xy $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ zawarty jest w przedziale $(\rho, \rho+d\rho)$, bez względu na kierunek wychylenia w tej płaszczyźnie i wartość z .
- IV. najbardziej prawdopodobną wartość ρ .
- V. liczbę atomów, których wychylenia z położenia równowagi $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ zawarte jest w przedziale $(r, r+dr)$
- VI. najbardziej prawdopodobną wartość wychylenia r .

Uzupełnienie 1

- Funkcja gamma Eulera**

⇒ dla liczb naturalnych:

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad n \in N \quad [\text{u.1}]$$

⇒ dla nieparzystych wielokrotności liczby $\frac{1}{2}$:

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \begin{cases} \frac{\sqrt{\pi}}{2^n} (2n-1)!! & \text{dla } n=1, 2, \dots \\ \sqrt{\pi} & \text{dla } n=0 \end{cases} \quad [\text{u.2}]$$

- Całki typu** $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{1}{a^{n+1}} \Gamma(n+1) \quad a > 0 \quad [\text{u.3}]$$

	$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx$
$n=1$	a^{-2}
$n=2$	$2a^{-3}$
$n=3$	$6a^{-4}$

[u.4]

[u.5]

[u.6]

- Całki typu** $\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^{n+1}} \Gamma(n+1) \quad [\text{u.7}]$$

n	$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx$
$n=0$	$\int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$
$n=1$	$\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$
$n=2$	$\int_0^{\infty} x^5 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{a^3}$

[u.8]

[u.9]

[u.10]

Funkcja podcałkowa jest tu iloczynem funkcji nieparzystej i parzystej (a więc funkcją nieparzystą). W konsekwencji:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = 0 \quad [\text{u.11}]$$

- Całki typu $\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^{n+\frac{1}{2}}} \Gamma(n+\frac{1}{2})$$

[u.12]

n	$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx$
n=0	$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi a^{-\frac{1}{2}}}$
n=1	$\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\pi a^{-\frac{3}{2}}}$
n=2	$\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi a^{-\frac{5}{2}}}$

[u.13]

[u.14]

[u.15]

Funkcja podcałkowa jest tu iloczynem dwóch funkcji parzystych (funkcją parzystą). W konsekwencji:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = 2 \cdot \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx$$

[u.16]