

20. Idealgasernas statistiska mekanik

Kanonisk fördelning

$$\begin{aligned}
 p_r &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_r} \\
 S &= -k_B \sum p_r \ln p_r \\
 &= k_B \sum p_r [\ln Z + \beta \epsilon_r] \\
 &= k_B \ln Z + \beta k_B E \quad \text{ty} \quad E = \sum p_r \epsilon_r \\
 F &= E - TS = E - T[k_B \ln Z + \underbrace{\beta k_B}_{=1/T} E] \\
 \boxed{F &= -k_B T \ln Z} \quad (1)
 \end{aligned}$$

Samband mellan partitions-funktionen och den fria energin:

$$Z = e^{-\beta F}$$

Makrokanonisk fördelning

$$\begin{aligned}
 p_{nN} &= \frac{1}{Z_N} e^{+\beta[\mu N - \epsilon_n]} \\
 S &= -k_B \sum p_{nN} \ln p_{nN} \\
 &= -k_B \sum p_{nN} [-\ln Z_N + \beta \mu N - \beta \epsilon_n] \\
 &= k_B \ln Z_N - k_B \beta \mu \langle N \rangle + \beta k_B E \\
 \bar{N} &= \langle N \rangle = \sum p_{nN} N \\
 \implies TS &= E + k_B T \ln Z_N - \mu \bar{N} \\
 0 &= F + k_B T \ln Z_N - \mu \bar{N} \\
 F - \mu \bar{N} &\equiv \Omega
 \end{aligned}$$

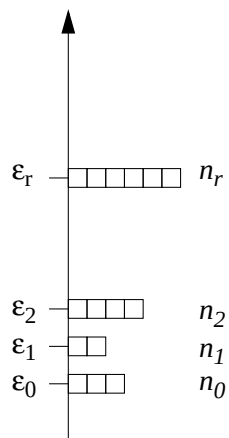
$$\boxed{\Omega = -k_B T \ln Z_N} \quad (2)$$

Sambandet mellan den stora partitionsfunktionen och den stora potentialen:

$$Z_N = e^{-\beta \Omega}$$

Betrakta en tunn gas av molekyler som inte växelverkar med varandra (en idealgas). Gasens tillstånd kan då, om alla molekyler är likadana, anges av antalet molekyler n_r i varje molekyler energinivå ϵ_r .

Gasens tillstånd anges av ett histogram:



Betrakta nu det subsystem som består av molekylerna i ϵ_r . Sannolikheten för att det skall innehålla n_r partiklar är

$$p_r = e^{\beta[\mu n_r - n_r \epsilon_r]} \frac{1}{Z_{N,r}} \quad (3)$$

där

$$Z_{N,r} = e^{-\beta\Omega_r} \quad (4)$$

där Ω_r är den stora potentialen för delsystemet $\{\epsilon_r, n_r\}$

Sannolikheten för att delsystemet innehåller *något* antal partiklar är givetvis 1 så:

$$\sum_{n_r} p_{n_r} = 1 \quad (5)$$

Vi skriver nu ut några av sannolikheterna explicit:

$$p_{n_r=0} = e^{\beta\Omega_r} \quad (6)$$

$$p_{n_r=1} = e^{\beta[\Omega_r + \mu - \epsilon_r]} \quad (7)$$

$$p_{n_r=2} = \dots \quad (8)$$

$$p_{n_r=n} = e^{\beta[\Omega_r + n(\mu - \epsilon_r)]} \quad (9)$$

Medelockupationen för tillståndet r är:

$$\langle n_r \rangle = \sum p_{n_r} n_r = p_{n_r=0} \cdot 0 + p_{n_r=1} \cdot 1 + \dots \quad (10)$$

Om gasen är tunn är sannolikheterna för att en exciterad energinivå skall innehålla en molekyl mycket liten:

$$\langle n_r \rangle \ll 1 \quad (11)$$

och om man vidare antar att $\epsilon_2 - \epsilon_1 \gtrsim \epsilon_1 - \epsilon_0$ gäller

$$p_{n_r>1} \simeq 0. \quad (12)$$

Därmed är

$$\langle n_r \rangle \simeq p_{n_r=0} \cdot 0 + p_{n_r=1} \cdot 1 = p_{n_r=1} = e^{\beta(\Omega_r + \mu - \epsilon_r)} \quad (13)$$

Då

$$p_{n_r=0} \simeq 1 \implies e^{\beta\Omega_r} \approx 1 \quad (14)$$

p.g.a. ekvation 6.

Detta ger oss **Boltzmann's fördelningsfunktion**:

$$\boxed{\langle n_r \rangle \simeq e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T}} \quad (15)$$

Notera att alla delsystem är i jämvikt med varandra vilket innebär

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_r = \dots = \mu. \quad (16)$$

(de kemiska potentialerna är lika).

Därmed kan man om man vill betrakta termen med den kemiska potentialen som en konstant med avseende på r och skriva

$$n_r = \text{konst} \times e^{-\epsilon_r/k_B T} \quad (17)$$

20.1. Tillståndsekvationen

Vi betraktar vidare detta system och härleder nu dess tillståndsekvation genom att använda lite mindre approximationer än ovan.

Allmänt gäller

$$\Omega = -PV \quad (18)$$

$$\Omega = \sum_r \Omega_r \quad (19)$$

Om vi nu använder oss av Boltzmanns fördelning och betraktar de två lägsta tillståndena 0 och 1 är

$$1 \simeq e^{\beta\Omega_r} [1 + e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T}] \quad (20)$$

Vi löser ut Ω_r ur detta och får:

$$\Omega_r = -k_B T \ln \left[1 + \underbrace{e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T}}_{\text{litet ty } \langle n_r \rangle \ll 1} \right] \quad (21)$$

och med Taylorserien $\ln(1 + x) = x + \dots$ fås

$$\Omega_r \simeq -k_B T e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T} \quad (22)$$

Med denna approximation fås

$$\Omega = \sum_r \Omega_r = -k_B T \sum_r e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T} \quad (23)$$

Å andra sidan är

$$N = \sum_r \langle n_r \rangle = \sum_r e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T} \quad (24)$$

Jämförelse av dessa två ekvationer visar genast att

$$\Rightarrow \Omega = -k_B T N \quad (25)$$

med då dessutom helt allmänt $\Omega = -PV$ får vi resultatet

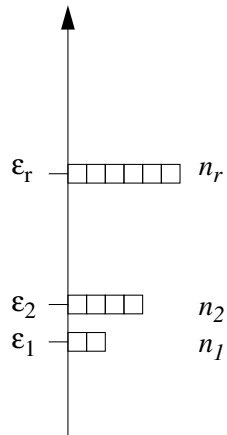
$$\boxed{PV = Nk_B T} \quad (26)$$

vilket ju ser ganska bekant ut. Vi har alltså visat att Boltzmann's fördelningsfunktion beskriver en klassisk idealgas!

20.2. Alternativ härledning av Boltzmannfördelningen

[Riskas anteckningar, från Landau-Lifschitz S 40]

Vi ser nu på nytt på ett system med energitillstånd ϵ_r och n_r partiklar i detta tillstånd:



Per entropins definition gäller $S = k_B \ln \Omega$

där

Ω = antal olika mikrotillstånd för en viss fördelning av N partiklar $\{n_r\}$.

Antal sätt att av N partiklar utvälja n_1 för det första energitillståndet:

$$N(N-1)\dots N - (n_1 - 1) \quad (27)$$

Antalet olika mikrotillstånd fås genom att dividera detta tal med permutationerna av de n_1

partiklarna:

$$\frac{N \dots N - (n_1 - 1)}{n_1!} = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} \quad (28)$$

För tillståndet 2:

$$\frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!} \quad (29)$$

För tillståndet r

$$\frac{(N - n_1 - n_2 - \dots - n_{r-1})!}{n_r!(N - n_1 - n_2 - \dots - n_r)!} \quad (30)$$

Därmed är hela antalet mikrotillstånd

$$\Omega = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} \times \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!} \times \dots \quad (31)$$

$$= \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_r!\dots} \quad (32)$$

och därmed

$$S = k_B \ln N! - k_B \ln(n_1!n_2!\dots n_r!\dots) = k_B \ln N! - k_B \sum_r \ln n_r! \quad (33)$$

För att maximera detta använder vi igen variationsberäkning, där variationen är med avseende på antalet partiklar n_r :

$$\delta[S + \alpha N + \beta E] = 0 \quad (34)$$

där

$$N = \sum n_r \quad (35)$$

$$E = \sum \epsilon_r n_r \quad (36)$$

Vi använder nu Stirlings approximation

$$\ln n_r! \approx n_r \ln n_r - n_r \quad (37)$$

på

$$S = k \ln N! - k \sum_r \ln n_r! \quad (38)$$

och får

$$\delta \left[k_B N \ln N - k_B N - \sum_r k_B n_r \ln n_r + k_B \sum_r n_r + \sum_r \alpha n_r + \beta \sum_r \epsilon_r n_r \right] = 0 \quad (39)$$

N är konstant med avseende på n_r så de två första termerna försvinner . Vi utför variationen/derivatan på n_r och får

$$- \sum_r k_B (\delta n_r) \ln n_r - \sum_r k_B \frac{n_r}{n_r} \delta n_r + k_B \sum_r \delta n_r + \sum_r \alpha \delta n_r + \beta \sum_r \epsilon_r \delta n_r = 0 \quad (40)$$

Termerna $k_B \sum_r \delta n_r$ kancellerar och kvar är

$$- \sum_r k_B (\delta n_r) \ln n_r + \sum_r \alpha \delta n_r + \beta \sum_r \epsilon_r \delta n_r = 0 \quad (41)$$

eller

$$\sum_r \delta n_r \{-k_B \ln n_r + \alpha + \beta \epsilon_r\} = 0 \quad (42)$$

Detta bör gälla för alla variationer δ så vi måste ha att delen inom klamrarna är noll, varur fås

$$\ln n_r = \frac{\alpha + \beta \epsilon_r}{k_B} \quad (43)$$

$$\implies n_r = e^{\frac{\alpha}{k_B} + \frac{\beta}{k_B} \epsilon_r} \quad (44)$$

Nu kan man å andra sidan också skriva ekv. 34 som en totaldifferential

$$dS + \alpha dN + \beta dE = 0 \quad (45)$$

Jämförelse med den andra grundlagen för ett system med variabelt partikelantal vid konstant volym

$$dE = TdS + \mu dN \quad (46)$$

indikerar att

$$\beta = -\frac{1}{T} \text{ samt } \frac{\alpha}{\beta} = -\mu \implies \alpha = \frac{\mu}{T} \quad (47)$$

Alltså får man

$$n_r = e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T} \quad (48)$$

vilket är igen Maxwell-Boltzmann-fördelningen!

20.3. Den klassiska Maxwell-Boltzmann fördelningen i 3 dimensioner

Nu vill vi härleda hastighetsdistributionen för partiklar i en idealgas, alltså sannolikheten att en partikel har en hastighet i intervallet $[v, v + dv]$ för alla hastigheter v .

Vi har alltså det centrala resultatet

$$n_r = e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T} \quad (49)$$

där

$$\sum n_r = N = e^{\mu/k_B T} \underbrace{\sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T}}_{Z_1} \quad (50)$$

Z_1 =partitionsfunktion för en molekyl

Nu kan vi lösa detta med avseende på exponenten på μ :

$$e^{\mu/k_B T} = \frac{N}{Z_1} = \frac{N}{\sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T}} \quad (51)$$

varvid n_r kan skrivas utan μ -beroende som

$$\boxed{n_r = \frac{N}{Z_1} e^{-\epsilon_r/k_B T}} \quad (52)$$

Nu tillämpar vi detta på en klassisk partikel med kinetisk, potential- och inre energi i ett konservativt kraftfält (sådan där potentialenergin bara beror på r men inte hastigheterna). Då blir

$$\epsilon_r \rightarrow \epsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \epsilon_{int} \quad (53)$$

Nu motsvaras det diskreta indexet r av alla möjliga punkter i den kontinuerliga rymd som bildas av rörelsemängderna $\mathbf{p}$ och platserna $\mathbf{r}$. Denna $6N$ -dimensionella rymd kallas **fasrymden** ("phase space").

Nu vill vi alltså bestämma n_r som nu motsvaras av $n(\mathbf{p}, \mathbf{r})$: partikeltätheten i fasrymden. Detta gör vi med att notera att man bör ha

$$\int d^3p d^3r n(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = N \quad (54)$$

men å andra sidan vet vi att

$$n(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{N}{Z_1} e^{-\epsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})/k_B T} \quad (55)$$

Z_1 fås genom att integrera över alla möjliga punkter i fasrymden:

$$Z_1 = \int d^3p d^3r e^{-\epsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r})/k_B T} \quad (56)$$

För en idealgas gäller vidare $V(\mathbf{r}) \equiv 0$ så

$$n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{N}{Z_1} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T} e^{-\epsilon_{int}/k_B T} \quad (57)$$

Dessutom kan vi säga att integralen över d^3r ger rymdens volym V så:

$$Z_1 = e^{-\epsilon_{int}/k_B T} V \underbrace{\int d^3p e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T}}_{\left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-p_x^2/2mk_B T} \right]^3} \quad (58)$$

Denna integral kan beräknas med det klassiska tricket för att beräkna den gaussiska integralen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\alpha^2 y^2}} \quad (59)$$

$$= \sqrt{\int dx dy e^{-\alpha^2 (x^2 + y^2)}} \quad (60)$$

$$x = \rho \cos \varphi \quad (61)$$

$$y = \rho \sin \varphi \quad (62)$$

$$= \sqrt{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} d\rho \rho e^{-\alpha^2 \rho^2}} \quad (63)$$

$$\sqrt{2\pi \int_0^{\infty} d\rho \left(\frac{1}{2\alpha^2}\right) \frac{d}{d\rho} e^{-\alpha^2 \rho^2}} \quad (64)$$

$$= \sqrt{-\frac{2\pi}{2\alpha^2} \int_0^\infty e^{-\alpha^2 \rho^2}} \quad (65)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} \quad (66)$$

Alltså fås

$$Z_1 = e^{-\epsilon_{int}/k_B T} V (2\pi m k_B T)^{3/2} \quad (67)$$

och därmed

$$n(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T} = N(\mathbf{p}) \quad (68)$$

$$dN(\mathbf{p}) = \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T} d^3 p \quad (69)$$

= antal partiklar med rörelsemängd i fasrymdselementet $d^3 p$

20.3.1. Hastighetsfördelning

Från detta resultat kan man nu med enkla variabelbyten få hastighetsfördelningen som vi önskade ha:

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} \rightarrow d^3p = m^3 d^3v \quad (70)$$

vilket ger

$$dN(\mathbf{v}) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} \underbrace{d^3v}_{d\phi \sin \theta d\theta v^2 dv} \quad (71)$$

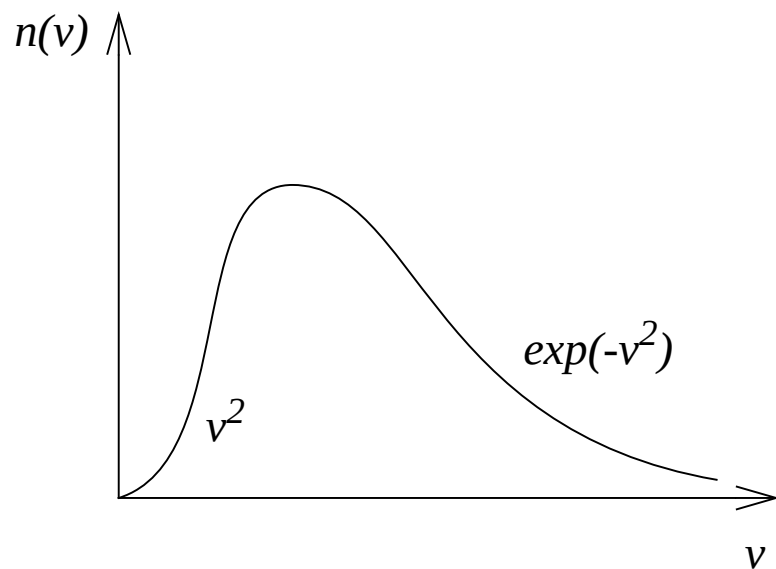
Integralen över rymdvinkeln $d\phi \sin \theta d\theta$ ger som känt 4π och vi kan alltså skriva antalet (tätheten av) molekyler med v i intervallet $(v, v + dv)$:

$$dN(v) = 4\pi \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv \quad (72)$$

Detta ger oss det centrala resultatet för $n(v)$: Maxwells fördelningsfunktion

$$\boxed{n(v) = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}} \quad (73)$$

Denna har följande form:



För att kontrollera att denna härledning gick rätt, kan vi nu räkna om den uppfyller det uppenbara kravet

$$\int dv n(v) = \frac{N}{V} = \int dN(v) \quad (74)$$

$$\int dv n(v) = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \underbrace{\int dv v^2 e^{-mv^2/2k_B T}}_{\alpha \equiv \frac{m}{2k_B T}} \quad (75)$$

$$\underbrace{\int dv v^2 e^{-\alpha v^2}}_{= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \underbrace{\int_0^\infty dv e^{-\alpha v^2}}_{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}}_{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}}$$

$$= 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \quad (76)$$

$$= 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{3/2} = \pi \frac{N}{V} \pi^{-3/2} \pi^{1/2} = \frac{N}{V} \text{ v. s. b.} \quad (77)$$

Den mest sannolika hastigheten är maximet i distributionen, där derivatan bör givetvis vara 0:

$$v_{max} \rightarrow \frac{\partial}{\partial v} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} = 0 \quad (78)$$

$$= 2v - v^2 2v \frac{m}{2k_B T} = 0 \quad (79)$$

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (80)$$

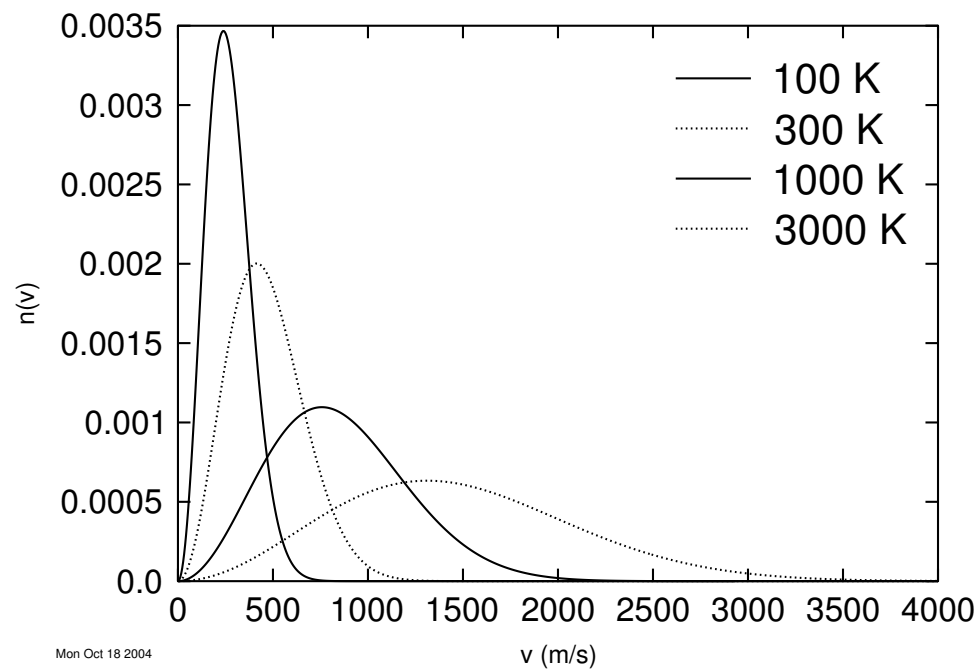
20.3.2. Exempel

Exempel 1: mest sannolika hastigheten för neutroner i en kärnreaktor vid 300 K:

$$v_m = \sqrt{\frac{2 \cdot 300\text{K} \cdot 1.4 \cdot 10^{-23}\text{J/K}}{1.67 \cdot 10^{-27}\text{kg}}} \quad (81)$$

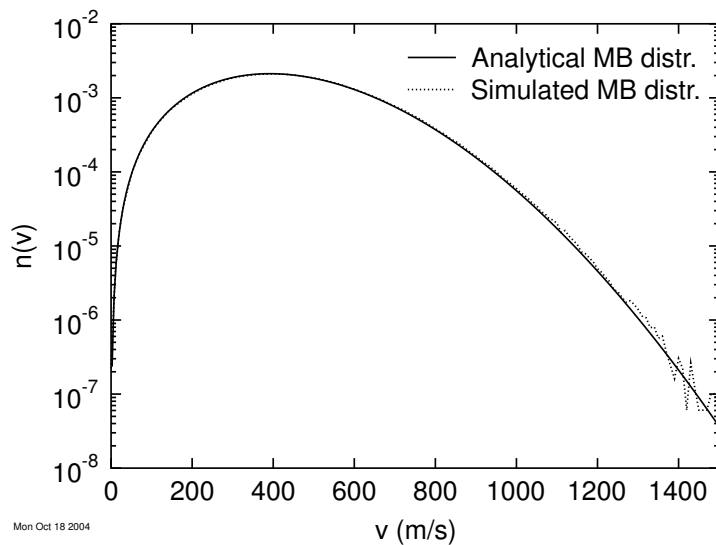
$$= \sqrt{\frac{2 \cdot 3 \cdot 1.4}{1 \cdot 67}} 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}} \simeq 2200\text{m/s} \quad (82)$$

Exempel 2: distributionernas form. Vi ritar nu hastighetsdistributionerna för partiklar med massan $29u$, som är ganska exakt medelmassan för molekyler i luft.



Exempel 3: fasta ämnen

Ett i högsta grad ickeintuitivt resultat är att Maxwell-Boltzmann- hastighetsdistributionen gäller med stor noggrannhet också i fasta ämnen. Detta kan man lätt testa med datorsimuleringar. Här är en jämförelse över analytisk och simulerad hastighetsdistribution i koppar vid 300 K [kursen i atomistiska simuleringar 2003 rö 7]:



Skillnaderna är extremt små och i själva verket statistiskt betydelselösa.

20.3.3. Energidistributionen

Vi kan också skriva distributionen

$$n(v)dv = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv \quad (83)$$

som en (kinetisk) energidistribution genom att använda

$$E = 1/2mv^2 \iff dE = mv dv \implies dv = \frac{dE}{mv} = \frac{dE}{m\sqrt{\frac{2E}{m}}} \quad (84)$$

och får

$$n(E)dE = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{2E}{m} e^{-E/k_B T} \frac{dE}{m\sqrt{\frac{2E}{m}}} \quad (85)$$

$$n(E)dE = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} m^{3/2} 2Em^{-1} e^{-E/k_B T} \frac{dE}{\sqrt{2E}} m^{-1/2} \quad (86)$$

Alla m -termer försvinner bekvämt nog och med att kombinera 2:orna och π :na får vi

$$n(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{V} \frac{\sqrt{E}}{(k_B T)^{3/2}} e^{-E/k_B T} dE \quad (87)$$

20.3.4. Medelenergin

Nu kan vi också beräkna idealgasens partiklars medelenergi med att integrera ekvationen ovan vägt med E och normalisera eller enklare med den gamla trick-formeln:

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \quad (88)$$

Nu fås med resultatet för Z_1 ovan:

$$\frac{E}{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1(\beta); \quad Z_1(\beta) = V(2\pi m k_B T)^{3/2} = V\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \quad (89)$$

Alltså

$$\frac{E}{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln V\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \quad (90)$$

$$= \frac{1}{V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}} V (2\pi m)^{3/2} \left(-\frac{3}{2} \right) \beta^{-5/2} \quad (91)$$

$$= \frac{3}{2} \beta^{-1} = \frac{3}{2} k_B T \quad (92)$$

Alltså har vi härlett energin för partiklar i en idealgas:

$$\boxed{E = \frac{3}{2} N k_B T} \quad (93)$$

Detta bevisar explicit vårt tidigare resultat att energin i en idealgas är endast en variabel av temperaturen: $E=E(T)$.

Nu kan vi också beräkna vilken hastighet detta motsvarar:

$$E_1 = \frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{E}{N} \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{2E/N}{m}} \quad (94)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{m} \frac{3}{2} k_B T} \quad (95)$$

$$= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (96)$$

Det är viktigt att inse att denna hastighet är inte samma som den mest sannolika hastigheten som härleddes tidigare! Denna hastighet kallas $v_{\text{root-mean-square}} = v_{rms}$.

20.4. Den klassiska Maxwell-Boltzmann fördelningen i 1 dimension

Det är också instruktivt att se vad hastighetsfördelningen blir i en dimension. Vi kan nu först upprepa härledningen ovan i en dimension, för rörelsemängder p_x och hastigheter v_x .

Nu är vår energi (för en idealgas med $V(x) = 0$ och ingen inre energi)

$$\epsilon(p_x) = \frac{p_x^2}{2m} \quad (97)$$

och vår partikeltäthet

$$n(p_x) = \frac{N}{Z_{1,x}} e^{-\epsilon(p_x)/k_B T} \quad (98)$$

och partitionsfunktionen fås med

$$Z_{1,x} = \underbrace{\int dx}_{\equiv L} \int dp e^{-\epsilon(p_x)/k_B T} = L \int dp e^{-p_x^2/2mk_B T} = L \sqrt{\frac{\pi}{1/2mk_B T}} = L(2\pi mk_B T)^{1/2} \quad (99)$$

Alltså är

$$dN(p_x) = \frac{N}{L} \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{1/2}} e^{-p_x^2/2mk_B T} dp_x \quad (100)$$

= antal partiklar med rörelsemängd i fasrymdselementet dp .

Hastighetsdistributionen får man med $p_x = mv_x$ till

$$dN(v_x) = \frac{N}{L} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2k_B T} dv_x \quad (101)$$

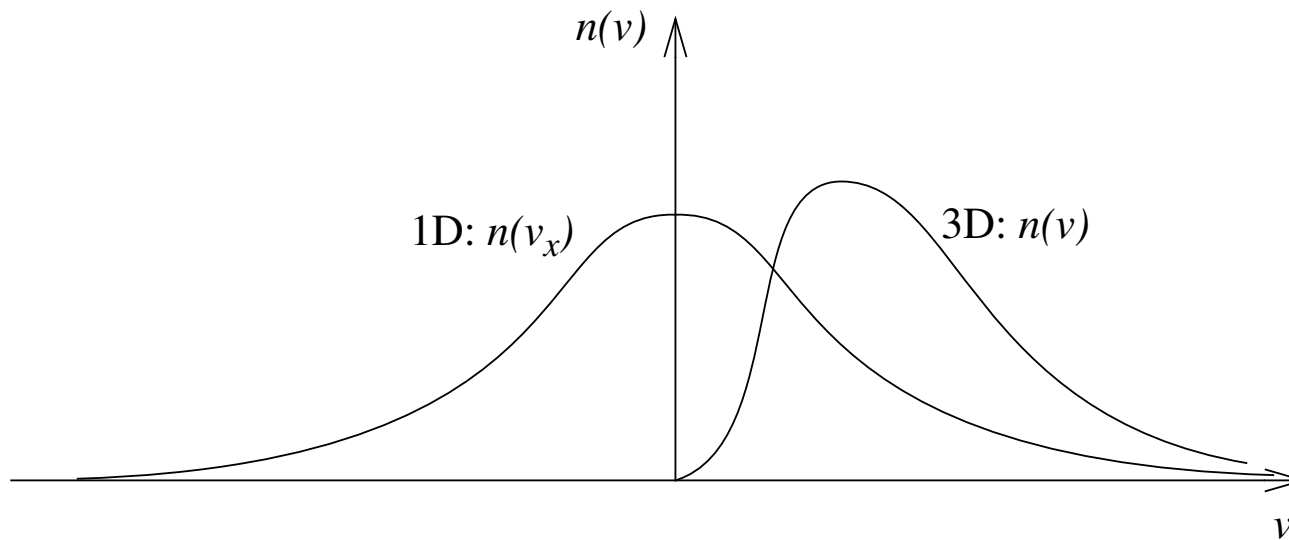
Detta är ju bara en Gaussisk distribution centrerad vid $v_x = 0$!

Alternativt kunde man ha härlett samma distribution från den 3-dimensionella genom att skriva

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (102)$$

och faktorisera den 3-dimensionella distributionen i 3 identiska delar.

Men nyttan av att göra den 1-dimensionella härledningen skilt är att vi ser uppkomsten av en viktig skillnad i formen på denna distribution visavi den 3-dimensionella. Jämför nu formerna:



I varje enskild dimension är distributionen alltså centrerad vid 0. Hur är det då möjligt att den tredimensionella distributionen inte är det?

Jämförelse av härledningarna för 3D vs. 1D visar klart orsaken: i den tredimensionella hade vi ju ett differentielt volymelement

$$d^3p = p^2 \sin \theta d\phi d\theta dp \quad (103)$$

medan den endimensionella har bara en term

$$dp \tag{104}$$

Termen p^2 visar att volymelementets storlek ökar med p , vilket ger upphov till att $n^{3D}(p) = 0$ då $p = 0$ och därmed ett maximi större än noll.

Rent kvalitativt kan man förstå detta som att trots att sannolikheten att hastigheten är 0 är maximi i en dimension är stor, är sannolikheten att hastigheten är 0 i alla tre dimensioner *samtidigt* försvinnande liten

Rms-värdet för den endimensionella hastighetsdistributionen är p.g.a. de normala egenskaperna på Gaussiska profiler helt enkelt

$$v_{x,rms} = \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \tag{105}$$

Detta är konsistent med vårt rms-värde för den tredimensionella distributionen

$$v_{rms} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} \tag{106}$$

ty

$$v_{x,rms}^2 + v_{y,rms}^2 + v_{z,rms}^2 = 3 \left(\frac{k_B T}{m} \right) = v_{rms}^2 \quad (107)$$

20.5. Barometerformeln

Nu ser vi för exempels skull på ett fall där potentialenergin inte är $= 0$ som för idealgasen.

Om atmosfärens temperatur är konstant $= T$ är potentialenergin hos en molekyl med massan m på en höjd h över den plana jordytan

$$V = mgh \quad (108)$$

Boltzmann's fördelningsfunktion blir därmed $e^{(E_{kin}+V)/k_B T}$:

$$n(\mathbf{p}, h) = \text{konstant} \times e^{-\bar{p}^2/2k_B T} e^{-mgh/k_B T} \quad (109)$$

Om uttrycket integreras över alla hastigheter (rörelsemängder) blir

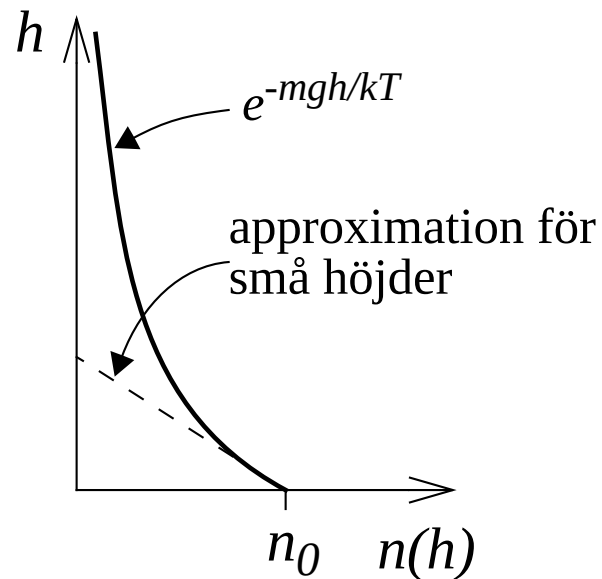
$$n(h) = \text{konst} \times e^{-mgh/k_B T} \quad (110)$$

n_0 : partikelantal/ytenhet på jordytan $h = 0$

$$n(h) = n_0 e^{-mgh/k_B T} \quad (111)$$

$$\frac{n(h)}{n_0} = e^{-mgh/k_B T} \quad (112)$$

Detta säger alltså att atmosfärens partikeltäthet faller exponentiellt med med höjden över jordytan. Detta kallas **barometerformeln**.



Det är också intressant och se på ekvationens beteende på små höjder, $mgh \ll k_B T$:

$$\frac{n(h)}{n_0} = e^{-mgh/k_B T} \approx 1 - \frac{mgh}{k_B T} \quad (113)$$

Massan på molekylerna i luften kan beräknas om man minns att luften består av ung. 78% kväve N₂, 21 % syre O₂ och 1% argon Ar:

$$m \approx 0.78 * 14 * 2 + 0.21 * 16 * 2 + 0.01 * 40 = 29.0 \quad (114)$$

och därmed fås

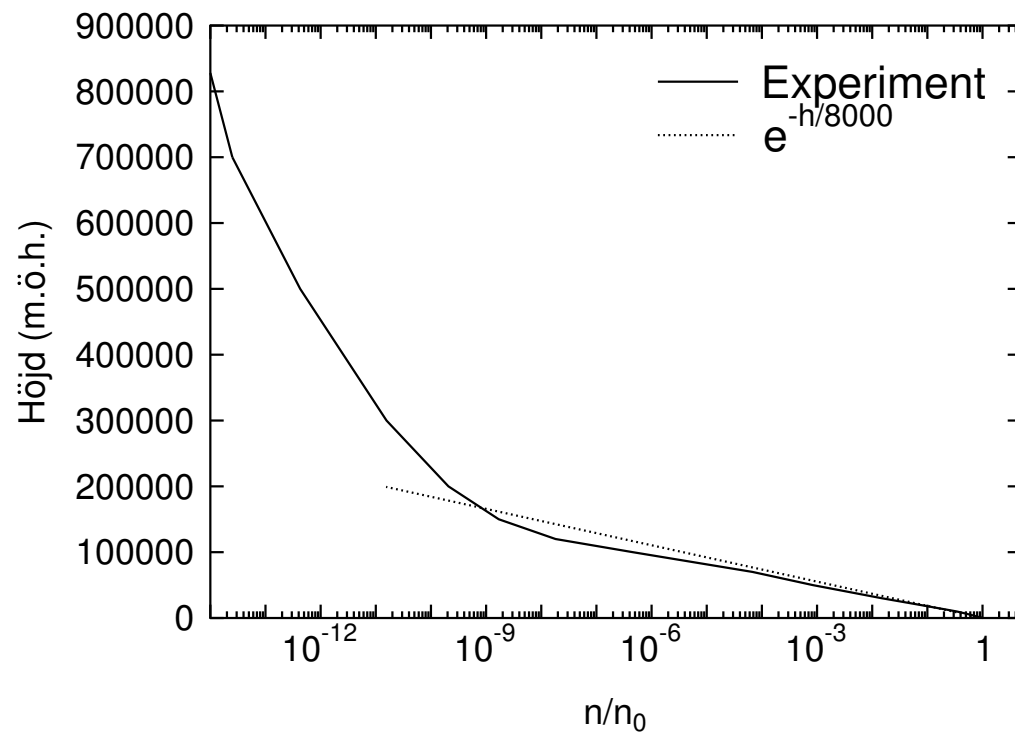
$$h_0 = \frac{1}{\frac{mg}{k_B T}} = \frac{k_B \times 273}{29u \times 9.81} = 7980\text{m} \approx 8000\text{m} \quad (115)$$

så vi kan skriva

$$\frac{n(h)}{n_0} = e^{-h/h_0} \approx 1 - \frac{h}{h_0} \quad (116)$$

Nu har vi alltså härlett den gamla tumregeln att lufttrycket sjunker med 1 mbar för varje 8 m man stiger uppåt!

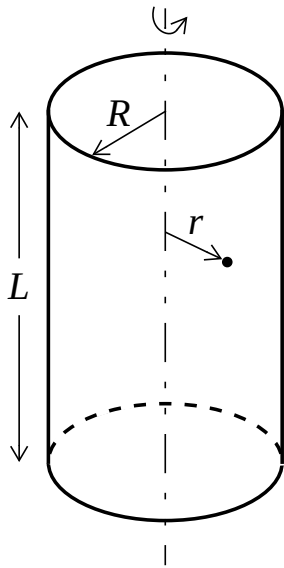
Men samtidigt vet vi nu att det verkliga beteendet är exponentiellt.



Jämförelse med experimentellt data (se CRC) visar att denna formel gäller som god första approximation till överraskande stora höjder, ungefär 100 km eller så. Den bryter till slut ihop i den joniserade delen av atmosfären, "jonosfären" (lägre delen av rymden från ungefär 70 km uppåt) där atmosfären joniseras av solvinden och blir ett dynamiskt plasma med mycket komplicerat beteende.

20.6. Partikeltätheten i en roterande cylinder

Vi betraktar som ett annat exempel en roterande cylinder där man antar att gasen roterar med cylindern.



Centripetalacceleration:

$$a = \frac{v^2}{r} \quad \omega = v/r$$

$$F = m \frac{v^2}{r} = mr\omega^2$$

$$V(r) = - \int F dr \text{ eller}$$

$$F = - \frac{\partial V}{\partial r} \rightarrow$$

$$V = -\frac{1}{2}mr^2\omega^2$$

Nu bör enligt Boltzmann-distributionen

$$n(r) = A e^{\frac{1}{2}mr^2\omega^2/k_B T} \quad (117)$$

men konstanten A är okänd. För att bestämma den använder vi villkoret:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^R r dr \int_0^L dz n(r) = N \quad (118)$$

$$\Rightarrow 2\pi LA \int_0^R dr \underbrace{r e^{\frac{1}{2}mr^2\omega^2/k_BT}}_{\frac{k_BT}{m\omega^2} \frac{\partial}{\partial r} e^{\frac{1}{2}mr^2\omega^2/k_BT}} = N \quad (119)$$

$$2\pi LA \frac{k_BT}{m\omega^2} [e^{\frac{1}{2}mR^2\omega^2/k_BT} - 1] = N \quad (120)$$

$$A = \frac{Nm\omega^2}{2\pi LkT[e^{\frac{1}{2}mR^2\omega^2/k_BT} - 1]} \quad (121)$$