

# Základní pojmy statistické fyziky

## Boltzmannova klasická statistika

### Statistický popis termodynamické soustavy částic

V termodynamice často používáme pojem stav - například plynu, obecně pak termodynamické soustavy, což je obecně vhodně zvolená část prostoru, obsahující libovolná tělesa, plynná, kapalná i pevná.

Nejznámější je pak stav termodynamické rovnováhy (rovnovážný stav), který můžeme popsat stavovými veličinami, jako je objem, tlak, teplota, hmotnost, vnitřní energie, entropie, ....

Tyto veličiny popisují stav termodynamické soustavy jako celku - tzv. makrostav - a vůbec si „nevšímají“ jednotlivých částic, ze kterých je soustava vytvořena.

Každá jednotlivá částice soustavy má ovšem nějaký svůj konkrétní stav – tzv. mikrostav - a soubor mikrostavů všech částic pak můžeme označit jako mikrostav soustavy.

Protože základní částice termodynamických soustav jsou velmi malé (např. atomy a molekuly mají rozměry řádu  $10^{-10}$  m), můžeme je považovat prakticky za hmotné body.

Z (klasické) mechaniky pak víme, že stav hmotného bodu (dané hmotnosti) je dokonale popsán jeho polohou a (okamžitou) rychlostí – pak lze ve zkoumaném silovém pole stanovit všechny další veličiny hmotného bodu, jako jeho dráhu, zrychlení, energii kinetickou i potenciální.

Potom tedy mikrostav soustavy  $N$  nepatrných hmotných částic (molekul, atomů,...) v daném časovém okamžiku bude určen, jestliže u každé částice budeme znát její polohu a rychlost.

Při teoretickém popisu stavů hmotných částic se namísto rychlosti většinou používá hybnost - tím se do výpočtů automaticky zahrne i hmotnost částice – stav jedné částice pak bude určen její polohou a hybností – tedy dvěma vektory :

$$\vec{r} = (x, y, z) \quad \text{a} \quad \vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$$

Jinak řečeno - stav jedné částice je určen dvěma trojicemi čísel, z nichž první určuje polohu částice, tj. vlastně bod v prostoru kartézských souřadnic  $x, y, z$  (polohový prostor) a druhá trojice určuje hybnost částice, což je také bod v prostoru kartézských souřadnic  $p_x, p_y, p_z$  (impulzový prostor, prostor hybností).

Stav jedné částice tedy jednoznačně popisují dva body, definované výše.

Situaci lze formálně velmi zjednodušit, jestliže zavedeme šestirozměrný **fázový prostor  $\Phi$**  s kartézskými osami  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ , neboť v tomto prostoru je pak stav jedné částice znázorněn také pouze jedním bodem (můžeme ho nazvat obrazem stavu částice):

$$(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$$

Mikrostav soustavy  $N$  částic je pak ve fázovém prostoru znázorněn soustavou také  $N$  bodů (obrazů stavů částic) a různé mikrostavy pak samozřejmě znamenají různé soustavy bodů ve fázovém prostoru.

Mikrostavy pak samozřejmě určují stavy – makrostavy - termodynamické soustavy. V klasické fyzice se dokazuje, že jeden makrostav může být realizován více různými mikrostavy (které vzniknou vzájemnými záměnami stejných částic – tj. bodů ve fázovém prostoru), a že stav termodynamické rovnováhy je

charakterizován maximálním počtem možných mikrostavů, tedy maximální pravděpodobností jeho realizace (viz také učební texty pro FYA1).

[K čemu je vlastně dobrý fázový prostor?](#)

- [Umožní nám analyzovat různé mikrostavy soustavy!](#)

Z důvodu vysokého počtu částic reálných termodynamických soustav (řádu Avogadrova čísla, tj.  $10^{23}$  v jednom molu) není totiž možné zkoumat mikrostavy jednotlivých částic, ale je možno zkoumat - metodami matematické statistiky - skupiny částic ve vhodně vymezených částech (objemech, buňkách) fázového prostoru.

Vymezení části fázového prostoru lze provést různými geometrickými způsoby, které jsou analogické tomu, když v prostoru chceme definovat nějaký objem  $\Delta V$  (Pro úsporu místa v učebním textu budeme od počátku pracovat s diferenciálními veličinami, které, jak už jste viděli ve fyzice, jsou potřebné při popisu proměnlivých vlastností světa kolem nás) :

Když například vybereme takové souřadnice na kartézských osách  $x, y, z$ , aby ležely v zadaných (velmi malých, diferenciálních) spojitých intervalech velikosti  $dx, dy, dz$ , tedy aby platilo :

$$x \in (x, x + dx)$$

$$y \in (y, y + dy)$$

$$z \in (z, z + dz)$$

Potom geometrické místo bodů v prostoru, pro které současně platí tyto podmínky, vyplňuje pravouhlý hranol o hranách  $dx, dy, dz$ , který má objem (velmi malý, diferenciální) :

$$dV = dx \cdot dy \cdot dz$$

Analogicky při výběru souřadnic na kartézských osách impulsového prostoru  $p_x, p_y, p_z$  ve spojitých intervalech velikosti  $dp_x, dp_y, dp_z$ , tedy za podmínek :

$$p_x \in (p_x, p_x + dp_x)$$

$$p_y \in (p_y, p_y + dp_y)$$

$$p_z \in (p_z, p_z + dp_z)$$

Pak bude geometrické místo bodů v impulsovém prostoru, pro které současně platí tyto podmínky, tvořit pravouhlý hranol o hranách  $dp_x, dp_y, dp_z$ , který má objem:

$$dH = dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$$

Matematicky stejným způsobem pak můžeme provést vymezení objemu (buňky) ve fázovém prostoru  $\Phi$  :

Budeme-li požadovat, aby buňka byla geometrickým místem takových bodů ve fázovém prostoru, jejichž souřadnice budou ležet v zadaných velmi malých spojitých intervalech na jednotlivých osách, tedy aby platilo současně :

$$x \in (x, x + dx) \quad p_x \in (p_x, p_x + dp_x)$$

$$y \in (y, y + dy) \quad p_y \in (p_y, p_y + dp_y)$$

$$z \in (z, z + dz) \quad p_z \in (p_z, p_z + dp_z)$$

Potom ve fázovém prostoru vznikne velmi malý (elementární) „šestirozměrný kvádr“ o velikosti :

$$d\phi = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$$

*objem fázové buňky (malé části fázového prostoru)*

Matematicky je zřejmé, že tento fázový objem lze vyjádřit pomocí „obyčejného“ objemu a objemu v impulzovém prostoru :

$$d\phi = dV \cdot dH$$

**Připomeňme nyní, že na minulé stránce jsme došli k závěru, že mikrostav dané soustavy  $N$  hmotných částic je ve fázovém prostoru zobrazen souborem také  $N$  bodů – obrazů stavů hmotných částic.**

Z důvodu obrovského počtu  $N$  částic v termodynamických soustavách bude i v malé části fázového prostoru (ve fázové buňce) ležet určitý, nenulový počet částic - jako malou část z celkového počtu ji můžeme označit  $\Delta N$ , v limitě pak  $dN$  (přesně řečeno, je to počet částic, jejichž obrazy stavů leží v této buňce).

Pokusme se dále určit, jakou charakteristickou vlastnost má tato skupina částic – přitom ihned poznáme výhodu malých, v limitě až diferenciálních veličin. Jestliže totiž požadujeme, aby nějaká souřadnice byla ve velmi malém (diferenciálním) intervalu, například :

$$x \in (x, x + dx)$$

Abychom si dobře uvědomili, co to přesně znamená, napíšeme tento vztah s nějakými číselnými údaji :

$$x \in (5, 5 + 0,000001)$$

A pak je ihned zřejmé, že všechny  $x$ -ové souřadnice v takovém malém intervalu mají prakticky stejnou hodnotu  $5 [m]$  ..... V obecném zápisu tedy hodnotu  $x$ .

A analogicky to platí pro všech 6 fázových souřadnic.

**Tedy:** Ve velmi malé fázové buňce  $\Delta\Phi$  se nachází  $\Delta N$  bodů (částic), které mají všechny své souřadnice prakticky stejné a rovné (zvoleným) hodnotám  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . Zcela přesně ovšem toto tvrzení platí až pro diferenciálně malé veličiny  $d\Phi$  a  $dN$ .

**Nebo-li:** Všechny tyto částice mají prakticky stejnou polohu  $(x, y, z)$  i hybnost  $(p_x, p_y, p_z)$ .

Stejná poloha částic znamená ale také stejnou potenciální energii  $E_{pot.}$  a stejná hybnost určuje stejnou energii kinetickou  $E_{kin.}$ .

Všech  $\Delta N$  částic z fázové buňky  $\Delta\Phi$  má tedy stejnou **celkovou mechanickou energii** :

$$E = E_{pot.} + E_{kin.}$$

To umožňuje jednoduše vypočítat celkovou energii všech částic v této buňce – vynásobíme jen energii jedné částice počtem částic v buňce :

$$E \cdot \Delta N$$

přesně platí v limitě

$$E \cdot dN$$

Protože konkrétní mikrostav dané termodynamické soustavy je charakterizován určitým souborem bodů ve fázovém prostoru – tedy jejich určitým rozložením (rozdělením) – potom v různých místech fázového

prostoru ve fázových buňkách velikosti  $\Delta\Phi_1, \Delta\Phi_2, \Delta\Phi_3, \dots$  (v limitě  $d\Phi$ ) - jsou obecně jistě různé počty částic  $\Delta N_1, \Delta N_2, \Delta N_3, \dots$  (v limitě  $dN$ ) - s energiemi  $E_1, E_2, E_3, \dots$  (v limitě  $E$ )

Vnitřní energie termodynamické soustavy - v klasické fyzice jako veškerá mechanická energie všech částic soustavy dohromady - je pak dána součtem uvedených výrazů přes všechny možné buňky fázového prostoru :

$$U = \sum_{\Phi} E_i \cdot \Delta N_i$$

V limitě diferenciálních veličin pak součet přechází na určitý integrál přes celý fázový prostor (nebo přes jeho určitou oblast, kde jsou nenulové počty částic) :

$$U = \int_{\Phi} E \cdot dN$$

Právě vnitřní energií jako stavovou veličinou je popsán stav (makrostav) soustavy – ze získaného vztahu vidíme, že vnitřní energii a tedy i tento **stav soustavy** určují **počty částic** ve fázových buňkách (v různých místech fázového prostoru).

Tedy jinak řečeno – určitý makrostav soustavy je dán určitým rozložením částic ve fázovém prostoru ..... ale to samé jsme konstatovali i u mikrostavu soustavy.

***Jaké jsou tedy vlastně principiální odlišnosti mikro- a makrostavu soustavy ?***

Uvažme :

Částice soustav jsou „obyčejná“ malá hmotná tělíška – molekuly, které můžeme nějakým způsobem označit , například pořadovými čísly, a můžeme je tedy od sebe vzájemně rozlišovat a při definování mikrostavu soustavy musíme přesně popsat, v jaké části fázového prostoru – tj. v jaké fázové buňce - je která částice, tj. s jakým pořadovým číslem.

Jestliže si pak představíme, že by se vzájemně vyměnily dvě částice (dva body) ze dvou různých fázových buněk – pak by vznikl zcela jiný mikrostav , ale – protože se nezmění počty částic ve fázových buňkách – nezmění se ale stavové veličiny (vnitřní energie) – nezmění se tedy ani makrostav soustavy

Z důvodu vysokého počtu částic v termodynamických soustavách je takových možných záměn částic obrovský počet, proto můžeme spolehlivě konstatovat :

***Určitý makrostav soustavy lze vytvořit mnoha různými mikrostavy, které se od sebe liší pouze vzájemnými záměnami částic v buňkách fázového prostoru, přičemž počty částic v těchto buňkách zůstávají nezměněné.***

(Makrostav se tedy změní pouze při změně počtu částic v některé fázové buňce.)

Celkový počet těchto mikrostavů se nazývá termodynamická pravděpodobnost  $w$  stavu (makrostavu) soustavy.

V klasické termodynamice se dokazuje, že rovnovážný stav soustavy je charakterizován jeho maximální termodynamickou pravděpodobností a rovněž maximální entropií, která s touto pravděpodobností souvisí Boltzmannovým vztahem :

$$S = k \cdot \ln w$$

Uvědomme si dále určitou, doposud skrytou nesnáz :

Protože makrostav soustavy je určen rozložením částic ve fázovém prostoru, měli bychom tedy být schopni ho popsat konkrétními počty částic  $\Delta N_1, \Delta N_2, \Delta N_3, \dots$  (v limitě  $dN$ ) ve fázových buňkách velikosti  $\Delta\Phi_1, \Delta\Phi_2, \Delta\Phi_3, \dots$  (v limitě  $d\Phi$ ), ležících v různých místech fázového prostoru.

Ovšem počet částic ve fázové buňce závisí nejen na rozložení částic ve fázovém prostoru, tj. na poloze fázové buňky, ale také jistě na její velikosti (ve větším fázovém objemu  $\Delta\Phi$  bude více částic, stejně jako ve větším „obyčejném“ objemu  $\Delta V$  bude více molekul látky).

Proto je potřeba zvolit a používat fázovou buňku nějaké dohodnuté „standardní“ velikosti. Optimální je jednotková velikost, která se u každé fázové buňky jednoduše stanoví podílem :

$$f_1 = \frac{\Delta N_1}{\Delta\phi_1} \quad f_2 = \frac{\Delta N_2}{\Delta\phi_2} \quad f_3 = \frac{\Delta N_3}{\Delta\phi_3} \quad \dots\dots\dots$$

Dostaneme tak řadu (posloupnost) čísel, která určují (střední) počty částic (bodů, obrazů stavů částic) v jednotkových objemech v různých místech fázového prostoru - jinak řečeno jsou to střední **objemové hustoty (koncentrace)** částic v těchto místech fázového prostoru.

Jestliže provedeme limity těchto podílů pro diferenciální fázové objemy, budou tato čísla určena v každém místě fázového prostoru – vznikne tedy **funkce**, definovaná na celém fázovém prostoru :

$$f = \frac{dN}{d\phi} \quad \text{rozdělovací funkce}$$

Fyzikální smysl : Je to počet částic (bodů, obrazů stavů částic) v jednotkovém objemu (v daném místě) fázového prostoru, jinak řečeno je to **objemová hustota (koncentrace)** částic ve fázovém prostoru.

Název „rozdělovací“ pochází z toho, že tato funkce určuje, jak – s jakou hustotou – jsou částice rozděleny ve fázovém prostoru. Při její znalosti lze jednoznačně stanovit počty částic v libovolně velké fázové buňce v libovolném místě fázového prostoru – a tyto počty, jak víme, určují makrostav soustavy :

$$dN = f \cdot d\phi \quad \text{případně přibližně} \quad \Delta N = f \cdot \Delta\phi$$

Proto stejně jednoznačně platí i obrácené tvrzení :

**Každému stavu (makrostavu) termodynamické soustavy vždy odpovídá určitá, charakteristická rozdělovací funkce.**

**Rozdělovací funkce rovnovážného stavu termodynamické soustavy. Boltzmannova klasická statistika.**

Stav termodynamické rovnováhy je základním stavem (makrostavem) termodynamické soustavy - vztahuje se k němu **1. postulát termodynamiky** :

Každý makroskopický systém, který je od jistého okamžiku v daných časově neměnných vnějších podmínkách, vždy nevyhnutelně za určitý čas (relaxační doba) dospěje do stavu zvaného **termodynamická rovnováha**, v němž **neexistují žádné makroskopické procesy a změny a stavové parametry systému mají časově konstantní hodnoty**. Po vzniku stavu termodynamické rovnováhy je pak jakákoliv další změna makroskopického systému možná pouze následkem nového vnějšího zásahu.

Termodynamická rovnováha vznikne nejrychleji v tzv. izolované termodynamické soustavě, ve které jsou přerušeny veškeré tepelné, mechanické a jiné interakce soustavy s okolními tělesy.

Všechny tzv. stavové veličiny, známé ze střední školy i ze základního vysokoškolského kurzu fyziky jsou stanoveny, definovány právě jen v tomto stavu – jsou to vlastně „veličiny rovnovážného stavu“.

Jedině v rovnovážném stavu pak pro tyto veličiny platí stavová rovnice, která umožňuje výpočty termodynamických procesů, při kterých se jen relativně pomalu mění rovnovážný stav systému – to jsou tzv. kvazistatické procesy.

Rozdělovací funkci rovnovážného stavu lze odvodit relativně jednoduše z již zmíněného Boltzmannova vztahu a z toho, že rovnovážný stav soustavy je charakterizován maximální termodynamickou pravděpodobností a maximální entropií :

$$S = k \cdot \ln w$$

Relativně jednoduchým postupem dostaneme :

$$f = konst \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}} = \frac{N}{\sigma} \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}}$$

Boltzmannova rozdělovací funkce

Ve vztahu je opět označen celkový počet částic jako  $N$  a  $W$  je celková energie jedné částice ( $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je absolutní teplota.)

Veličina  $\sigma$  je tzv. stavový součet, pro který platí rovnice :

$$\sigma = \int_{\Phi} e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \cdot d\Phi$$

Stavový součet

Abychom mohli tento integrál vypočítat, musíme znát energii částice :

$$E = E_{pot.} + E_{kin.} = E(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$$

Tato funkce má jednoduchý tvar u ideálního plynu, složeného pouze z jednoatomových molekul, jejichž energii tvoří pouze kinetická energie posuvného pohybu (hmotného bodu) :

$$E = E_{kin.} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

A vede k jednoduchému výpočtu stavového součtu :

$$\sigma = \int_{\Phi} e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \cdot d\Phi = \int_x \int_y \int_z \int_{p_x} \int_{p_y} \int_{p_z} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m \cdot k \cdot T}} \cdot dx \, dy \, dz \, dp_x \, dp_y \, dp_z$$

Protože součin diferenciálů prostorových proměnných je objemový element ( $dx \cdot dy \cdot dz = dV$ ) a funkce za integrálem umožňuje separaci proměnných, dostaneme :

$$\sigma = \iiint_V dV \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m \cdot k \cdot T}} dp_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2m \cdot k \cdot T}} dp_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2m \cdot k \cdot T}} dp_z$$

Výsledek prvního integrálu je objem termodynamické soustavy  $V$  a následující tři integrály jsou matematicky totožné a lze je převést na formálně stejné výrazy substitucemi :

$$\alpha = \frac{p_x}{\sqrt{2mkT}} \quad \alpha = \frac{p_y}{\sqrt{2mkT}} \quad \alpha = \frac{p_z}{\sqrt{2mkT}}$$

Dostaneme :

$$\sigma = V \cdot \left( \sqrt{2mkT} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2} d\alpha \right)^3$$

Laplaceův integrál v závorce má hodnotu  $\sqrt{\pi}$ , proto nakonec dostáváme :

$$\sigma = V \cdot (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}$$

Stavový součet ideálního plynu

Je tedy rozdělovací funkce ideálního plynu :

$$f = \frac{N}{V \cdot (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot k \cdot T}}$$

Maxwell-Boltzmannova rozdělovací funkce

Často se také používá tvar pro počet částic v elementu fázového prostoru :

$$dN = \frac{N}{V \cdot (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot k \cdot T}} \cdot d\Phi$$

Maxwell-Boltzmannův rozdělovací zákon (rozdělení) pro ideální plyn

Z předchozího textu víme, že to je počet částic, které mají všechny prakticky stejné souřadnice, přesněji řečeno, mají je v elementárních intervalech :

$$\begin{aligned} x &\in (x, x + dx) & p_x &\in (p_x, p_x + dp_x) \\ y &\in (y, y + dy) & p_y &\in (p_y, p_y + dp_y) \\ z &\in (z, z + dz) & p_z &\in (p_z, p_z + dp_z) \end{aligned}$$

Protože rozdělovací funkce neobsahuje prostorové proměnné  $x, y, z$ , je velmi jednoduché sečíst tyto částice v celém objemu  $V$  termodynamické soustavy :

$$\iiint_V dN = \iiint_V dx dy dz \cdot \frac{N}{V \cdot (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot k \cdot T}} \cdot dp_x dp_y dp_z$$

Stejně jako při výpočtu stavového součtu je výsledkem vzniklého integrálu objem  $V$  termodynamické soustavy, který se vykrátí se jmenovatelem a tak dostaneme rozdělovací zákon ve tvaru (počet částic označíme opět  $dN$ , i když formálně by mohl být odlišen indexem, nebo čárkou) :

$$dN = \frac{N}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot k \cdot T}} \cdot dp_x dp_y dp_z$$

Uvědomme si, co jsme nyní dostali – je to počet částic (z celkového počtu částic  $N$  celé soustavy), které mají (prakticky) stejné hybnosti, tj. jejich souřadnice hybnosti jsou v intervalech :

$$\begin{aligned} p_x &\in (p_x, p_x + dp_x) \\ p_y &\in (p_y, p_y + dp_y) \\ p_z &\in (p_z, p_z + dp_z) \end{aligned}$$

Nebo jinak řečeno - jejich hybnosti jsou v objemovém elementu prostoru hybností, který má tvar pravoúhlého kvádru :

$$dH = dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$$

Jak jsme již uvažovali, pro stav termodynamického systému mají principiální význam pouze počty částic a velikost příslušného objemového elementu – ne jeho tvar !

Proto nemusí mít buňky ve fázovém prostoru pravoúhlý tvar, ale mohou to být objemy libovolných tvarů – stejně tak můžeme volit objemy i zde – v prostoru hybností (který je jeho podprostorem).

Velmi důležitý výsledek dává volba tenké kulové vrstvy o poloměru  $p$  a tloušťce  $dp$ . Taková kulová vrstva je totiž geometrickým místem částic soustavy, jejichž velikost hybnosti je z intervalu :

$$p \in (p, p + dp)$$

Tedy velikost hybnosti všech těchto částic je prakticky stejná a rovná hodnotě  $p$ . Všechny částice tedy také mají stejnou kinetickou energii  $W_{kin}$ .

Objem tenké kulové vrstvy lze jednoduše vyjádřit :

$$dH = 4\pi p^2 \cdot dp$$

A po dosazení do rozdělovacího zákona dostaneme (z matematického hlediska je to také možno označit za transformaci do sférických souřadnic) :



$$dN(p) = \frac{4\pi \cdot N}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m \cdot k \cdot T}} \cdot p^2 \cdot dp$$

### Maxwellovo rozdělení podle velikosti hybnosti

Nakonec můžeme převést hybnost na rychlost :

$$p = m \cdot v$$

Potom dosadíme :

$$p^2 = m^2 \cdot v^2 \quad dp = m \cdot dv$$

A dostaneme nejjednodušší rozdělení pro ideální plyn :

$$dN(v) = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2k \cdot T}} \cdot v^2 \cdot dv$$

### Maxwellovo rozdělení podle velikosti rychlosti

Je to počet částic celé soustavy (z celkového počtu  $N$ ), které všechny mají (prakticky) stejnou velikost rychlosti  $v$ , nebo-li mají velikosti svých rychlostí  $v$  v zadaném diferenciálním intervalu  $(v, v + dv)$ .

Samozřejmě všechny částice mají také stejnou kinetickou energii  $W_{kin}$ . To ovšem také znamená, že Maxwellovo rozdělení podle rychlostí mohou interpretovat jako rozdělení částic podle jejich energií.

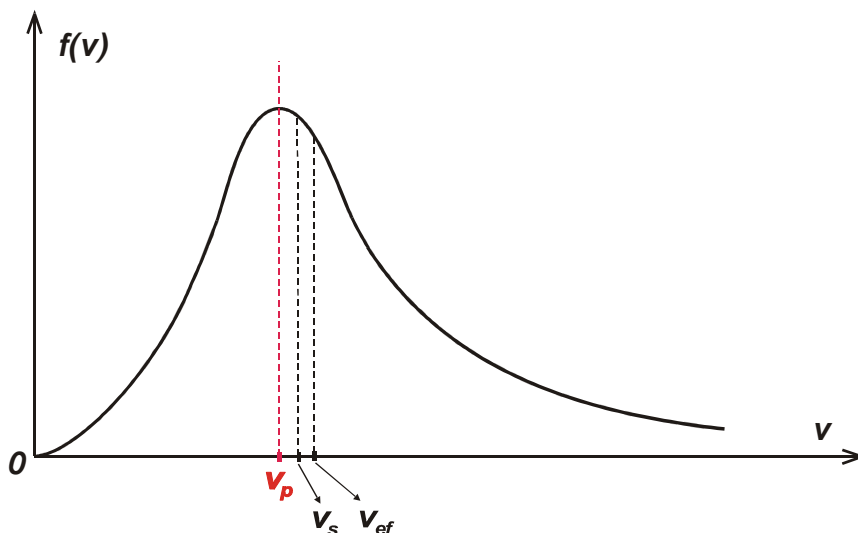
Ze získaného vztahu můžeme ještě osamostatnit rozdělovací funkci :

$$f(v) = \frac{dN(v)}{dv} = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2k \cdot T}} \cdot v^2$$

### Maxwellova rozdělovací funkce (podle velikosti rychlosti)

Smysl této funkce jako rozdělovací funkce je stále stejný – stanovuje počet částic v jednotkovém elementu fázového prostoru – ten se nám ovšem zde redukoval na pouhý jeden rozměr – na velikost rychlosti. Je to tedy počet částic v jednotkovém intervalu (velikostí) rychlostí (v místě dané rychlosti  $v$  – hustota částic na ose rychlostí).

Graficky :



Z grafu je vidět, že částice plynu mají při svém neuspořádaném pohybu všechny možné rychlosti od nuly do nekonečna, ale že existuje oblast středních rychlostí (kolem maxima), kterou má největší počet částic.

Polohu maxima rozdělovací funkce určuje tzv. nejpravděpodobnější rychlosti :

$$v_P = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \text{nejpravděpodobnější rychlost}$$

(Zkuste ji vypočítat za D.cv. standardním matematickým postupem z nulové první derivace funkce)

Znalost rozdělovací funkce umožňuje počítat střední hodnoty různých veličin, vztahujících se k částicím soustavy, například střední (průměrnou) rychlost molekul - jako aritmetický průměr z rychlostí všech molekul :

$$v_s = \bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_N}{N}$$

Za použití rozdělovací funkce lze převést tento součet jako vážený aritmetický průměr na určitý integrál přes celý obor rychlostí a relativně lehce vypočítat (jde o tzv. Laplaceův integrál) :

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot dN = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot f(v) \cdot dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{střední rychlost molekul}$$

Také se počítá střední kvadratická rychlost molekul jako aritmetický průměr ze všech kvadrátů jednotlivých rychlostí molekul :

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) \cdot dv = \frac{3kT}{m} \quad \text{střední kvadratická rychlost}$$

Její odmocnina se pak nazývá efektivní rychlost :

$$v_{ef} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{efektivní rychlost}$$

Pokuste se opět za D.cv. provést výpočty těchto rychlostí pomocí Laplaceova integrálu. Při výpočtu použijte výsledky známé z integrálního počtu (pro  $a > 0$ ,  $n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  :

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = -d/da \int_0^{\infty} x^{n-2} \exp(-ax^2) dx, \quad \int_0^{\infty} x \exp(-ax^2) dx = 1/2a, \quad \int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\pi}/4a.$$

Je zajímavé, že střední a efektivní rychlost se výrazně neliší (jen asi o 10 %) od výše uvedených nejpravděpodobnější rychlosti (viz obr).

Fyzikálně nejdůležitější je efektivní, event. střední kvadratická rychlost, protože ji lze dobře použít pro výpočet střední energie jedné molekuly :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{ef}^2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \frac{3kT}{m}$$

Po vykrácení dostáváme jeden ze zásadních výsledků Boltzmannovy statistiky (kinetické teorie plynu), totiž že střední energie molekuly ideálního plynu nezávisí na hmotnosti plynu, tj. na druhu plynu :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

střední energie jedné molekuly

A celková kinetická energie všech částic (molekul) dohromady bude :

$$E_{kin} = N \cdot \bar{\varepsilon} = N \cdot \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

Jestliže vyjádříme počet částic  $N$  pomocí látkového množství  $\nu$  a použijeme definice univerzální plynové konstanty  $R$ , tj. :

$$N = \nu \cdot N_A \quad R = N_A \cdot k$$

Potom dostaneme :

$$E_{kin} = \nu \cdot N_A \cdot \frac{3}{2} \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

Protože ideální plyn nemá žádnou potenciální energii, tvoří námi vypočítaná kinetická energie veškerou vnitřní energii  $U$  plynu :

$$U = E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

vnitřní energie ideálního (jednoatomového) plynu

Diferencováním této rovnice vznikne velmi konkrétní vyjádření pro přírůstek vnitřní energie :

$$dU = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot dT$$

Z termodynamiky také známe obecný vztah pro přírůstek energie ideálního plynu :

$$dU = \nu \cdot C_V \cdot dT$$

Ihned tedy vidíme vyjádření pro molární tepelnou kapacitu :

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot R$$

Tato veličina je tedy konstantní :

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot 8,314 = 12,47 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

To ale souhlasí pouze pro jednoatomové plyny (He, Ne, Ar, ....Hg, ...). U dvouatomových plynů je  $C_V$  okolo 20 J/K.mol a s teplotou roste až na 29 J/K.mol . Víceatomové plyny se pak odchyľují ještě více.

Vysvětlení tkví v tom, že pouze jednoatomová molekula se skutečně podobá hmotnému bodu, jehož kinetická energie je tvořena pouze kinetickou energií translace, kdežto u větších molekul je už nutno započítat energii rotačního pohybu.

Klasická fyzika se pokusila tento problém řešit následujícím způsobem :

Pohyb hmotného bodu je popsán třemi stejně významnými souřadnicemi a jeho kinetickou energii lze také formálně rozepsat na tři stejné části :

$$E = E_{kin.} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

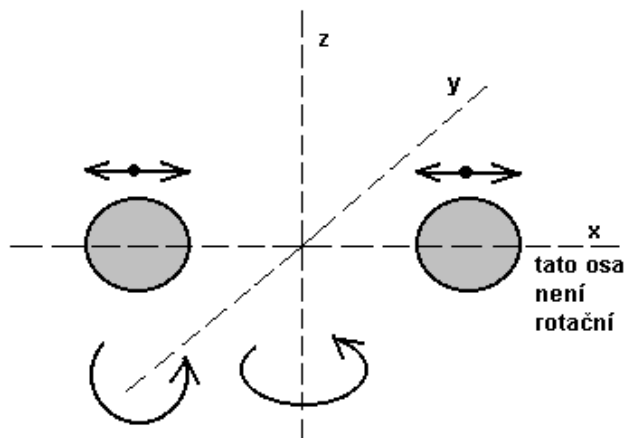
A stejně tak lze formálně rozepsat vztah pro střední energii molekuly a pro výslednou molární tepelnou kapacitu plynu :

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T + \frac{1}{2} \cdot k \cdot T + \frac{1}{2} \cdot k \cdot T$$

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot R = \frac{1}{2} \cdot R + \frac{1}{2} \cdot R + \frac{1}{2} \cdot R$$

Byl proto vysloven **Ekvipartiční teorém**, že na každou souřadnici (stupeň volnosti) pohybu připadá hodnota energie  $\frac{1}{2} \cdot k \cdot T$ , které pak v tepelné kapacitě odpovídá příspěvek  $\frac{1}{2} \cdot R$

Tento teorém pak lze úspěšně použít na složitější molekuly, například dvouatomovou molekulu (viz obr.):



- translace těžiště : 3 souřadnice
- rotace kolem osy jdoucí těžištěm : 2 souřadnice (2 osy)
- kmitání v podélné ose : 2 souřadnice (viz energie kmitání)

Celkem tedy 7 souřadnic (stupňů volnosti) a podle ekvipartičního teorému bude molární tepelná kapacita mít velikost:

$$C_V = \frac{7}{2} \cdot R = \frac{7}{2} \cdot 8,314 \approx 29 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

**Doplňk 1 :** Rozdělení počtu částic ve fázovém prostoru můžeme také jednoduše převést na rozdělení pravděpodobností :

Proveďme nejprve malou úpravu vztahu pro počet částic v obecné fázové buňce :

$$dN = f \cdot d\Phi$$

Rovnici vydělíme celkovým počtem částic  $N$  :

$$\frac{dN}{N} = \frac{f}{N} \cdot d\Phi$$

A uvažme význam vzniklých veličin. Nejprve na levé straně vzniklý podíl :

$$dw = \frac{dN}{N}$$

Je poměrem počtu částic ve fázové buňce ku celkovému počtu částic – je to relativní počet částic ve fázové buňce. A navíc – jestliže si představím, že náhodně vyberu jednu částici ze soustavy – pak uvedený podíl udává právě **pravděpodobnost**, že náhodně vybraná částice patří do uvažované fázové buňky (jako vždy u matematické pravděpodobnosti je to podíl počtu příznivých případů uvažovaného jevu ku počtu všech možností) :

Na druhé straně rovnice jsme pak dostali veličinu (funkci):

$$g = \frac{f}{N}$$

A rovnice má tvar :

$$dw = g \cdot d\Phi$$

Smysl nové funkce  $g$  odhalíme po jejím osamostatnění :

$$g = \frac{dw}{d\Phi}$$

Je to tedy pravděpodobnost výběru částice z dané fázové buňky vydělená velikostí této buňky – tedy přepočtená na jednotkový fázový objem – opět tedy můžeme mluvit o (objemové) hustotě této pravděpodobnosti. Funkce  $g$  pak také může být nazvána rozdělovací funkcí pravděpodobnosti.

Konkrétně pro Boltzmannovo a Maxwelllovo rozdělení můžeme psát :

$$g = \frac{f}{N} = \frac{1}{\sigma} \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}}$$

**Boltzmannova rozdělovací funkce** (pravděpodobnosti)

$$g = \frac{f(v)}{N} = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2k \cdot T}} \cdot v^2$$

**Maxwellova rozdělovací funkce** (pravděpodobnosti)

Při použití rozdělovací funkce pravděpodobnosti se pak zjednoduší zápis středních hodnot, například střední rychlosti :

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot dN = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot f(v) \cdot dv = \int_0^{\infty} v \cdot g(v) \cdot dv$$

střední rychlost molekul

**Doplněk 2 :** Rozdělení počtu částic ve fázovém prostoru můžeme také jednoduše převést na rozdělení podle energie :

To lze dobře provést u ideálního plynu, jehož částice mají pouze kinetickou energii :

$$E = E_{kin.} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

Z této rovnice vyjádříme kvadrát rychlosti :

$$v^2 = \frac{2E}{m}$$

Vzniklou rovnici diferencujeme :

$$2v \cdot dv = \frac{2}{m} \cdot dE$$

A vyjádříme diferenciál rychlosti :

$$dv = \frac{1}{m \cdot v} \cdot dE = \frac{1}{m \cdot \sqrt{\frac{2E}{m}}} \cdot dE = \frac{dE}{\sqrt{2m \cdot E}}$$

Vzniklé vztahy pak dosadíme do Maxwellova rozdělení :

$$dN = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2k \cdot T}} \cdot v^2 dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \cdot \frac{2E}{m} \cdot \frac{dE}{\sqrt{2m \cdot E}}$$

Dostaneme tak :

$$dN(E) = 2\pi N \cdot \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \cdot dE = konst \cdot \sqrt{E} \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}} \cdot dE$$

Maxwellovo rozdělení podle energií

Je to počet částic, které mají všechny prakticky stejnou energii  $E$ , tj. jinak řečeno jejichž energie leží v diferenciálním intervalu  $(E, E + dE)$ .

(konec kapitoly)

K. Rusňák, verze 03/2010, upraveno pro fytv 01/2013