A Maxwell-féle sebességeloszlás

Feladat:

Egyatomos ideális gáz *N* részecskéből áll, amelyek mindegyike *m* tömegű. A gáz hőmérséklete *T*, térfogata *V*. Határozzuk meg a gáz kanonikus állapotösszegét!

Megoldás:

A gáz attól „ideális”, hogy az egyes részecskék kinetikus energiájának összege mellett a kölcsönhatási energia elhanyagolhatóan kicsi. (Emellett azért feltételezik, hogy van némi kölcsönhatás a gázrészecskék között, amely biztosítja, hogy a gáz felvegye az egy egyensúlyra jellemző eloszlást.) A gáz Hamilton-függvénye tehát így írható fel:

$$H(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \dots \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2}{2m}$$

Itt a $p_{i,x}$, $p_{i,y}$, $p_{i,z}$ kanonikus impulzusok az egyes gázatomok „közönséges” impulzusának komponenseivel egyeznek meg:

$$\boldsymbol{p}_i = m \cdot \boldsymbol{v}_i$$
$$p_{i,x} = m \cdot v_{i,x} \quad p_{i,x} = m \cdot v_{i,y} \quad p_{i,y} = m \cdot v_{i,z}$$

A rendszer kanonikus állapotösszege definíció szerint az alábbi:

$$Z = \frac{1}{N! \cdot h^{3N}} \int \exp[-\beta \cdot H(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{p}_1, \dots \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{p}_N)]\, dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N dp_{1,x} dp_{1,y} dp_{1,z} \dots dp_{N,x} dp_{N,y} dp_{N,z}$$

A fenti integált az *N* részecske 6*N*-dimenziós fázisterének egészére kell elvégezni. Viszont a koordináták szerinti integrálás tartományát ténylegesen beszűkíthetjük az alábbiak miatt:

A gázt tartalmazó edény falai úgy vehetők figyelembe, mintha a gázrészecskék egy olyan külső potenciáltérben mozognának, amelynek értéke az edény belsejében nulla, azon kívül viszont végtelen. Vagyis a fenti Hamilton-függvényhez még hozzá kellett volna adnunk az ennek megfelelő potenciálisenergia-tagokat. Ezek a tagok az edény belsejében nem változtatnak az $\exp[-\beta \cdot H]$ integranduson, az edények kívül viszont nullává teszik azt. Vagyis az edény falát képviselő potenciálmező elhagyása kompenzálható azzal, hogy a koordináták szerinti integrálás tartományát az edény belsejére korlátozzuk.

A *h* mennyiség egy önkényesen választott értékű állandó, amelynek impulzus × távolság (kg × m/s × m) dimenziója van, így az $1/h^{3N}$ szorzó révén az állapotösszeg dimenziótlan lesz.

A β mennyiség a rendszer hőmérsékletével kapcsolatos:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Az N!-sal való osztást ad hoc módon építették be a definícióba, mert az elmélet „így vezet helyes eredményre”. A magyarázatot (a korrektebb összefüggésekkel együtt) később a kvantummechanika nyújtotta.

Végezzük el az integrálást!

$$Z = \frac{1}{N! \cdot h^{3N}} \int \exp\left[-\beta \cdot \sum_{i=1}^{N} \frac{p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2}{2m}\right] dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N dp_{1,x} dp_{1,y} dp_{1,z} \dots dp_{N,x} dp_{N,y} dp_{N,z} =$$

$$= \frac{1}{N! \cdot h^{3N}} \cdot \left\{\prod_{i=1}^{N} \int dx_i dy_i dz_i\right\} \cdot \left\{\prod_{i=1}^{N} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\beta \cdot \frac{p_{i,x}^2}{2m}\right] dp_{i,x}\right\} \cdot \left\{\prod_{i=1}^{N} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\beta \cdot \frac{p_{i,y}^2}{2m}\right] dp_{i,y}\right\} \cdot$$

$$\cdot\left\{\prod_{i=1}^{N}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\beta\cdot\frac{p_{i,z}^2}{2m}\right]dp_{i,z}\right\}=\frac{1}{N!\cdot h^{3N}}V^N\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\beta\cdot\frac{p^2}{2m}\right]dp\right\}^{3N}$$

Az $\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\beta\cdot\frac{p^2}{2m}\right]dp$ integrál értéke az $x=\sqrt{\frac{\beta}{2m}}\cdot p$ helyettesítéssel számítható ki:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\beta\cdot\frac{p^2}{2m}\right]dp=\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-x^2)\sqrt{\frac{2m}{\beta}}dx=\sqrt{\frac{2m}{\beta}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-x^2)dx=\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}=\sqrt{2\pi mkT}$$

Az állapotösszegre tehát ezt kapjuk:

$$Z=\frac{1}{N!\cdot h^{3N}}V^N(2\pi mkT)^{3N/2}$$

Feladat:

T hőmérsékletű gáz *m* tömegű részecskékből áll.

a) A kanonikus eloszlás segítségével határozzuk meg a gázrészecskék sebességvektorának eloszlását!

b) Határozzuk meg a sebesség nagyságának eloszlását és a sebesség várható értékét (azaz az átlagsebességet)!

c) Határozzuk meg a (haladó mozgáshoz tartozó) kinetikus energia eloszlását és várható értékét!

Megoldás:

Előzetes megjegyzés: A számításokat atomos ideális gázra végezzük el, de az eredmények molekuláris gázok esetén is érvényesek maradnak.

a)

Annak valószínűségét keressük, hogy adott gázrészecske sebességvektorának komponensei a $[v_x,v_x+dv_x]$, $[v_y,v_y+dv_y]$, $[v_z,v_z+dv_z]$ intervallumokba esnek. Ez egyenértékű azzal, hogy a gázrészecske impulzusának komponensei az $[mv_x,mv_x+mdv_x]$, $[mv_y,mv_y+mdv_y]$, $[mv_z,mv_z+mdv_z]$ intervallumokba esnek. Ez a feltétel a gáz 6*N*-dimenziós fázisterében kijelöl egy tartományt. A keresett valószínűség – bizonyos utólagos korrekciókkal – úgy kapható meg, hogy az $\exp[-\beta\cdot H]$ függvényt integráljuk erre a tartományra, majd az eredményt normáljuk, azaz osztjuk a *Z* állapotösszeggel.

Legyen a vizsgált gázrészecske az 1-es sorszámú! Ekkor az imént jelzett integrál így írható:

$$\exp\left[-\beta\cdot\frac{p_{1,x}^2+p_{1,y}^2+p_{1,z}^2}{2m}\right]dp_{1,x}dp_{1,y}dp_{1,z}$$
$$\cdot\int\exp\left[-\beta\cdot\sum_{i=2}^{N}\frac{p_{i,x}^2+p_{i,y}^2+p_{i,z}^2}{2m}\right]dx_1dy_1dz_1\ldots dx_Ndy_Ndz_Ndp_{2,x}dp_{2,y}dp_{2,z}\ldots dp_{N,x}dp_{N,y}dp_{N,z}$$
$$=\exp\left[-\beta\cdot\frac{p_{1,x}^2+p_{1,y}^2+p_{1,z}^2}{2m}\right]m^3dv_{1,x}dv_{1,y}dv_{1,z}$$
$$\cdot\int\exp\left[-\beta\cdot\sum_{i=2}^{N}\frac{p_{i,x}^2+p_{i,y}^2+p_{i,z}^2}{2m}\right]dx_1dy_1dz_1\ldots dx_Ndy_Ndz_Ndp_{2,x}dp_{2,y}dp_{2,z}\ldots dp_{N,x}dp_{N,y}dp_{N,z}$$

A második szorzótényezőt (az integált) ugyanúgy számíthatjuk ki, mint az előző feladatban az állapotösszeget. (A különbség annyi, hogy most a 3*N* helykoordináta mellett 3*N* – 3 impulzuskoordináta szerint kell integrálnunk.) A fenti kifejezésre ezzel a következőt kapjuk (β helyett innentől $\frac{1}{kT}$-t írunk):

$$\exp\left[-\frac{p_{1,x}^2+p_{1,y}^2+p_{1,z}^2}{2mkT}\right]m^3\cdot V^N(2\pi mkT)^{(3N-3)/2}dv_{1,x}dv_{1,y}dv_{1,z}$$

Mielőtt osztanánk az állapotösszeggel, még elvégezzük a fent említett „korrekciókat”. Az egyik ezek közül az eredmény „dimenziótlanítása”, azaz a h^{3N} mennyiséggel való osztás, a másik pedig az $N!$-sal való osztás. A fenti kifejezést kibővítjük ezekkel, a sebességkomponensek indexeiből pedig elhagyjuk az 1 sorszámot:

$$\frac{1}{N!\cdot h^{3N}}\exp\left[-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2kT}\right]m^3\cdot V^N(2\pi mkT)^{(3N-3)/2}dv_xdv_ydv_z$$

Ezt az eredményt kell osztanunk az előző példában kapott Z állapotösszeggel. Annak valószínűsége tehát, hogy adott gázrészecske sebességvektorának komponensei a $[v_x,v_x+dv_x]$, $\left[v_y,v_y+dv_y\right]$, $[v_z,v_z+dv_z]$ intervallumokba esnek:

$$P=\frac{\frac{1}{N!\cdot h^{3N}}\exp\left[-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2kT}\right]m^3\cdot V^N(2\pi mkT)^{(3N-3)/2}dv_xdv_ydv_z}{\frac{1}{N!\cdot h^{3N}}V^N(2\pi mkT)^{3N/2}}$$
$$=\exp\left[-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2kT}\right]m^3(2\pi mkT)^{-3/2}dv_xdv_ydv_z$$
$$=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2kT}\right]dv_xdv_ydv_z$$

(Amint látható, a „korrekciós tényezők” kiestek, tehát a sebességeloszlás ezek nélkül is megkapható.) A fenti egyenlet alapján megadhatjuk a gázrészecskék sebességvektorának valószínűségi sűrűségfüggvényét, azaz egy olyan függvényt, amely a háromdimenziós „sebességtérben” van értelmezve, és amelyet a sebességtér tetszőleges tartományára integrálva megkapjuk annak valószínűségét, hogy valamely gázrészecske sebességvektora az adott tartományba esik:

$$f(\boldsymbol{v})=\frac{P}{dv_xdv_ydv_z}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2kT}\right]$$

Ha kijelöljük a sebességtérben a $[v_x,v_x+dv_x]\times\left[v_y,v_y+dv_y\right]\times[v_z,v_z+dv_z]$ téglatestet, amely elég kicsi ahhoz, hogy benne az $f(\boldsymbol{v})$ függvény nagyjából állandó legyen, akkor az $N\cdot f(\boldsymbol{v})dv_xdv_ydv_z$ mennyiség egyenlő azon gázrészecskék számával, amelyeknek sebessége valamely pillanatban e téglatest alakú tartományába esik. Ily módon tehát megadtuk a gázrészecskék sebességek szerinti eloszlását.

b)

A sebesség nagyságának valószínűségi sűrűségfüggvénye az imént felírt $f(\boldsymbol{v})$ függvény segítségével kapható meg. Ha valamely gázrészecske sebességének nagysága a $[v,v+dv]$ intervallumba esik, akkor a részecske sebességvektora a sebességtérben egy origó középpontú, v belső sugarú, dv vastagságú gömbhéjba esik. Erre a vékony gömbhéjra kell integrálnunk az $f(\boldsymbol{v})$ függvényt. Az $f(\boldsymbol{v})$ függvény értéke azonban konstans az olyan tartományokon, amelyeken a sebesség v nagysága állandó, mivel $f(\boldsymbol{v})$ kifejezése így is írható:

$$f(\boldsymbol{v})=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]$$

Így a sűrűségfüggvénynek a vékony gömbhéjra vett integrálja a függvényérték és a gömbhéj térfogatának szorzatával egyenlő:

$$P=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]\cdot 4\pi v^2dv$$

A sebesség nagyságának sűrűségfüggvénye:

$$\tilde{f}(v) = \frac{P}{dv} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] \cdot 4\pi v^2$$

A sebesség nagyságának várható értéke:

$$\langle v \rangle = \int_{v=0}^{\infty} v \cdot \tilde{f}(v) dv = \int_{v=0}^{\infty} v \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] \cdot 4\pi v^2 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] \cdot v^3 dv$$

Az $x = \sqrt{\frac{m}{2kT}} v$ helyettesítést alkalmazzuk, majd parciálisan integrálunk:

$$\begin{aligned}
\langle v \rangle &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{x=0}^{\infty} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \exp(-x^2) \cdot x^3 dx = 4\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \int_{x=0}^{\infty} \exp(-x^2) \cdot x^3 dx \\
&= 4\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \int_{x=0}^{\infty} \exp(-x^2) \cdot (-2x) \cdot \left(-\frac{x^2}{2}\right) dx = 4\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \int_{x=0}^{\infty} \left[\frac{d}{dx} \exp(-x^2)\right] \cdot \left(-\frac{x^2}{2}\right) dx \\
&= 4\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \left[\exp(-x^2) \cdot \left(-\frac{x^2}{2}\right)\right]_0^{\infty} - 4\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \int_{x=0}^{\infty} \exp(-x^2) \cdot (-x) dx \\
&= -4\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \int_{x=0}^{\infty} \frac{d}{dx}\left[\frac{1}{2}\exp(-x^2)\right] dx = -4\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \cdot \left[\frac{1}{2}\exp(-x^2)\right]_0^{\infty} = 4\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \cdot \frac{1}{2} = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \\
&= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}
\end{aligned}$$

c)

A (haladó mozgáshoz tartozó) kinetikus energia valószínűségi sűrűségfüggvényének levezetésénél is kiindulhatunk a sebességvektor $f(\boldsymbol{v})$ valószínűségi sűrűségfüggvényéből. De a kinetikus energia a sebességnek csak a nagyságától függ, ezért kiindulhatunk akár a b) pontban kapott $\tilde{f}(v)$ függvényből is.

A kinetikus energia és a sebesség nagyságának kapcsolata:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \quad \rightarrow \quad v = \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2}$$

Ha a kinetikus energia keresett valószínűségi sűrűségfüggvényét $\tilde{\tilde{f}}(E)$-vel jelöljük, akkor így írható annak valószínűsége, hogy valamely gázrészecske kinetikus energiája az $[E, E + dE]$ intervallumba esik:

$$P = \tilde{\tilde{f}}(E) dE$$

Az a feltétel, hogy a kinetikus energia az $[E, E + dE]$ intervallumba esik, egyenértékű azzal, hogy a sebesség nagysága a $[v, v + dv]$ intervallumba esik, ahol

$$v = \left(\frac{2E}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

$$dv = \frac{dv}{dE} dE = \frac{1}{2}\left(\frac{2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} dE = \left(\frac{1}{2mE}\right)^{\frac{1}{2}} dE = \frac{1}{\sqrt{2mE}} dE$$

A feltétel teljesülésének valószínűsége:

$$P = \tilde{f}(v)dv = \tilde{f}\left(\sqrt{2E/m}\right)\frac{1}{\sqrt{2mE}}dE = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m\left(\sqrt{2E/m}\right)^2}{2kT}\right]\cdot 4\pi\left(\sqrt{\frac{2E}{m}}\right)^2\frac{1}{\sqrt{2mE}}dE$$
$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{E}{kT}\right]\cdot\sqrt{E}dE$$

A fentiek alapján

$$P = \tilde{\tilde{f}}(E)dE = \tilde{f}(v)dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{E}{kT}\right]\cdot\sqrt{E}dE$$

Így a kinetikus energia valószínűségi sűrűségfüggvénye:

$$\tilde{\tilde{f}}(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{E}{kT}\right]\cdot\sqrt{E}$$

A kinetikus energia várható értéke:

$$\langle E\rangle = \int_0^\infty E\cdot\tilde{\tilde{f}}(E)dE = \int_0^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}E\cdot\exp\left[-\frac{E}{kT}\right]\cdot\sqrt{E}dE$$

Az integrál kiszámításához az alábbi helyettesítést alkalmazzuk:

$$x = \sqrt{\frac{E}{kT}} \quad\rightarrow\quad E = kTx^2 \quad\rightarrow\quad dE = \frac{dE}{dx}dx = \frac{d(kTx^2)}{dx}dx = 2kTxdx$$

Ezzel

$$\langle E\rangle = \int_0^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}kTx^2\cdot\exp(-x^2)\cdot\sqrt{kT}x\cdot 2kTxdx = \frac{4kT}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \exp(-x^2)\cdot x^4dx$$
$$= \frac{4kT}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \exp(-x^2)\cdot(-2x)\cdot\left(-\frac{1}{2}x^3\right)dx = \frac{4kT}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\left[\frac{d}{dx}\exp(-x^2)\right]\cdot\left(-\frac{1}{2}x^3\right)dx$$
$$= \frac{4kT}{\sqrt{\pi}}\left[\exp(-x^2)\cdot\left(-\frac{1}{2}x^3\right)\right]_0^\infty - \frac{4kT}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \exp(-x^2)\cdot\left(-\frac{3}{2}x^2\right)dx = \frac{6kT}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \exp(-x^2)\cdot x^2dx$$

Az $\exp(-x^2)\cdot x^2$ függvényt már integráltuk a $]-\infty,\infty[$ intervallumra az ekvipartíció-tétel levezetésekor, az eredmény $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ volt. Mivel a függvény páratlan, a $[0,\infty[$ intervallumra vett integrálja feleannyi, így

$$\langle E\rangle = \frac{6kT}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{3kT}{2}$$

Az eredmény összhangban van az ekvipartíció-tétellel.

Megjegyzés:

Érdemes felfigyelni rá, hogy $\langle E\rangle \neq \frac{1}{2}m\langle v\rangle^2$, hanem az átlagos energia nagyobb, mint az átlagsebességből számított energia. Az átlagos energiára fennáll az alábbi: $\langle E\rangle = \langle\frac{1}{2}mv^2\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$. A sebesség négyzetének itt szereplő átlaga csak akkor lenne egyenlő az átlagsebesség négyzetével, ha csak egyetlen sebességérték fordulna elő nem nulla (ezért 1) valószínűséggel, vagy kissé slamposan kifejezve: ha minden gázrészecske azonos sebességgel mozogna. Minden egyéb esetben (így a Maxwell-eloszlás esetén is) $\langle v^2\rangle > \langle v\rangle^2$. E két mennyiség különbségét nevezik a sebesség varianciájának vagy szórásnégyzetének.