

ΚΑΤΑΝΟΜΗ BOLTZMANN

ΘΕΩΡΙΑ & ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Περιεχόμενα

1. Η Κατανομή Boltzmann
2. Ασκήσεις

1. Η Κατανομή Boltzmann

Η πιθανότητα να βρεθεί ένα σωματίδιο σε όγκο $dV = dx dy dz$ στο σημείο (x, y, z) μέσα σε εξωτερικό δυναμικό πεδίο δίνεται από την κατανομή Boltzmann

$$dP = A e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dV$$

Η σταθερά κανονικοποίησης προσδιορίζεται από την σχέση:

$$\int dP = 1 \Rightarrow \int_V A e^{-\frac{U}{kT}} dV = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\int_V e^{-\frac{U}{kT}} dV}$$

Έστω

n : η συγκέντρωση των μορίων σε στοιχειώδη όγκο dV γύρω από το σημείο (x, y, z)

n_o : η συγκέντρωση μορίων στον στοιχειώδη όγκο γύρω από το σημείο (x_o, y_o, z_o)

Η συγκέντρωση θα δίνεται από την σχέση: $n = \frac{dN}{dV}$ και επειδή $dP = \frac{dN}{N}$ θα έχουμε:

$$n = N A e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} \quad n_o = N A e^{-\frac{U(x_o,y_o,z_o)}{kT}}$$

Διαιρώντας κατά μέλη θα έχουμε:

$$n = n_o \cdot e^{-\frac{U-U_o}{kT}}$$

κατανομή Boltzmann

2. Ασκήσεις

ΑΣΚΗΣΗ 1

Αέριο βρίσκεται σε κυλινδρικό δοχείο με εμβαδό διατομής S , ύψος H και σταθερής θερμοκρασία T .

α) Θεωρώντας το πεδίο βαρύτητας ομογενές, υπολογίστε τη μέση τιμή της δυναμικής ενέργειας των μορίων του αερίου.

β) Πώς εξαρτάται αυτό το μέγεθος από το αν αποτελείται το αέριο από ένα ή πολλά είδη μορίων;

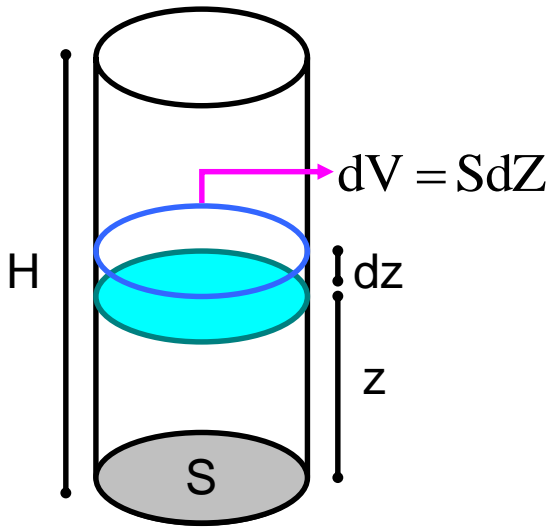
Η κατανομή Boltzmann θα είναι:

$$dP = A e^{-\frac{U}{kT}} dV \Rightarrow dP = A e^{-\frac{mgz}{kT}} dV \Rightarrow dP = \underbrace{AS e^{-\frac{mgz}{kT}}}_{f(z)} dz$$

Η σταθερά κανονικοποίησης προσδιορίζεται από την σχέση:

$$\int dP = 1 \Rightarrow \int_V A e^{-\frac{mgz}{kT}} dV = 1 \Rightarrow A \int_0^H e^{-\frac{mgz}{kT}} S dz = 1$$

$$-\frac{ASkT}{mg} e^{-\frac{mgz}{kT}} \Big|_0^H = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\frac{SkT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right)}$$



Η μέση τιμή της δυναμικής ενέργειας των μορίων του αερίου θα είναι:

$$\langle U \rangle = mg \langle z \rangle$$

Αρκεί να υπολογίσουμε το $\langle z \rangle$, έτσι θα έχουμε:

$$\begin{aligned} \langle z \rangle &= \int_0^H z f(z) dz = \\ &= \int_0^H z A S e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = AS \int_0^H z e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = -AS \frac{kT}{mg} \int_0^H z \left(e^{-\frac{mgz}{kT}} \right)' dz = \text{παραγοντική} \\ &= -AS \frac{kT}{mg} \left[z e^{-\frac{mgz}{kT}} \Big|_0^H - \int_0^H e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \right] = -AS \frac{kT}{mg} \left[z e^{-\frac{mgz}{kT}} + \frac{kT}{mg} e^{-\frac{mgz}{kT}} \right]_0^H = \\ &= -AS \frac{kT}{mg} \left[H e^{-\frac{mgH}{kT}} + \frac{kT}{mg} e^{-\frac{mgH}{kT}} - \frac{kT}{mg} \right] = \\ &= A \frac{SkT}{mg} \left[H e^{-\frac{mgH}{kT}} + \frac{kT}{mg} \left(e^{-\frac{mgH}{kT}} - 1 \right) \right] \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας την σταθερά κανονικοποίησης έχουμε:

$$\begin{aligned} \langle z \rangle &= \frac{1}{\frac{SkT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right)} \frac{SkT}{mg} \left[H e^{-\frac{mgH}{kT}} + \frac{kT}{mg} \left(e^{-\frac{mgH}{kT}} - 1 \right) \right] = H \frac{e^{-\frac{mgH}{kT}}}{1 - e^{-\frac{mgH}{kT}}} + \frac{kT}{mg} \\ &= \frac{kT}{mg} \left(1 - \frac{\frac{mgH}{kT}}{e^{-\frac{mgH}{kT}} - 1} \right) \end{aligned}$$

Άρα η μέση τιμή της δυναμικής ενέργειας των μορίων του αερίου θα είναι:

$$\langle U \rangle = mg \langle z \rangle = kT \left(1 - \frac{\frac{mgH}{kT}}{e^{-\frac{mgH}{kT}} - 1} \right)$$

Παρατηρούμε ότι αν το δοχείο έχει πεπερασμένο ύψος η μέση δυναμική ενέργεια εξαρτάται από το αν αποτελείται το αέριο από ένα ή πολλά είδη μορίων.

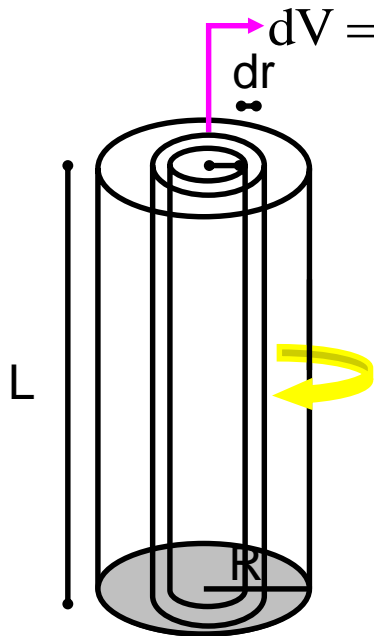
Στην περίπτωση όμως που το δοχείο έχει πολύ μεγάλο ύψος έχουμε: $\langle U \rangle = kT$

ΑΣΚΗΣΗ 2

Κύλινδρος ακτίνας R που περιέχει 1 mole ιδανικού αερίου περιστρέφεται έτσι, ώστε η δυναμική ενέργεια των μορίων να είναι $m\omega r^2$ όπου ω η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής, m η μάζα κάθε μορίου και r η απόσταση από το κέντρο.

α) Υπολογίστε τη μέση δυναμική ενέργεια των μορίων.

β) Τι συμβαίνει όταν $R \rightarrow +\infty$



$dV = 2\pi r dr$ Η κατανομή Boltzmann θα είναι:

$$dP = A e^{-\frac{U}{kT}} dV \Rightarrow dP = A e^{-\frac{m\omega r^2}{kT}} dV \Rightarrow dP = \underbrace{A L e^{-\frac{m\omega r^2}{kT}} 2\pi r}_{f(r)} dr$$

Η σταθερά κανονικοποίησης προσδιορίζεται από την σχέση:

$$\int_V dP = 1 \Rightarrow \int_0^R f(r) dr = 1 \Rightarrow 2\pi A L \int_0^R r e^{-\frac{m\omega r^2}{kT}} dr = 1 \Rightarrow$$

$$\pi A L \int_0^R (r^2)' e^{-\frac{m\omega r^2}{kT}} dr = 1 \Rightarrow -\frac{kT}{m\omega} \pi A L \int_0^R \left(e^{-\frac{m\omega r^2}{kT}} \right)' dr = 1 \Rightarrow$$

$$-\frac{kT}{m\omega} \pi AL e^{-\frac{m\omega r^2}{kT}} \Big|_0^R = 1 \Rightarrow \frac{kT}{m\omega} \pi AL \left(1 - e^{-\frac{m\omega R^2}{kT}} \right) = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\pi L \frac{kT}{m\omega} \left(1 - e^{-\frac{m\omega R^2}{kT}} \right)}$$

Η μέση τιμή της δυναμικής ενέργειας των μορίων του αερίου θα είναι:

$$\langle U \rangle = m\omega \langle r^2 \rangle$$

$$\langle r^2 \rangle = \int_V r^2 f(r) dr = 2\pi AL \int_0^R r r^2 e^{-\frac{m\omega r^2}{kT}} dr$$

Το ολοκλήρωμα τελικά θα προκύψει:

$$\left. \begin{array}{l} r^2 = z \Rightarrow 2rdr = dz \\ r^3 dr = r r^2 dr = \frac{1}{2} z dz \end{array} \right\} \int_0^R r^3 e^{-\frac{m\omega r^2}{kT}} dr = \frac{1}{2} \frac{k^2 T^2}{m^2 \omega^2} \left(1 - e^{-\frac{m\omega R^2}{kT}} - \frac{m\omega R^2}{kT} e^{-\frac{m\omega R^2}{kT}} \right)$$

Άρα

$$\langle r^2 \rangle = 2\pi AL \frac{1}{2} \frac{k^2 T^2}{m^2 \omega^2} \left(1 - e^{-\frac{m\omega R^2}{kT}} - R^2 \frac{m\omega}{kT} e^{-\frac{m\omega R^2}{kT}} \right) = \text{αντικαθιστώντας το } A \text{ έχουμε:}$$

$$= \frac{kT}{m\omega} \left(1 - \frac{m\omega R^2}{kT} \frac{e^{-\frac{m\omega R^2}{kT}}}{1 - e^{-\frac{m\omega R^2}{kT}}} \right) = \frac{kT}{m\omega} \left(1 - \frac{\frac{m\omega R^2}{kT}}{e^{-\frac{m\omega R^2}{kT}} - 1} \right)$$

Άρα η μέση τιμή της δυναμικής ενέργειας των μορίων του αερίου θα είναι:

$$\langle U \rangle = m\omega \langle r^2 \rangle = kT \left(1 - \frac{\frac{m\omega R^2}{kT}}{e^{-\frac{m\omega R^2}{kT}} - 1} \right)$$

Στην περίπτωση όμως που το δοχείο έχει πολύ μεγάλη ακτίνα: $\langle U \rangle = kT$

ΑΣΚΗΣΗ 3

Σε ένα κατακόρυφο κυλινδρικό δοχείο περιέχεται αέριο από τα μόρια του οποίου έχουν μάζα m . Αν θεωρήσουμε το πεδίο βαρύτητας της Γης ομογενές να υπολογισθεί:

α) Ο αριθμός των σωματιδίων στο δοχείο

β) Πόσο θα αλλάξει η πίεση σε ύψος z από την βάση του δοχείου αν η θερμοκρασία μεταβληθεί ν φορές

γ) Το κέντρο μάζας των σωματιδίων στο δοχείο.

Από την σχέση του Boltzmann έχουμε: $n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$

$$\text{επειδή } n = \frac{dN}{dV} = \frac{dN}{Sdz} \Rightarrow dN = nSdz$$

$$\text{Η πυκνότητα πιθανότητας είναι: } dP = \frac{dN}{N} = \frac{nsdz}{N} = \overbrace{\frac{n_0 S}{N}}^{f(z)} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz$$

$$\text{Από την συνθήκη κανονικοποίησης έχουμε: } \int dP = 1 \Rightarrow \frac{n_0 S}{N} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = 1 \Rightarrow$$

$$-\frac{n_0 S}{N} \left[e^{-\frac{mgz}{kT}} \right]_0^H = 1 \Rightarrow \frac{n_0 S k T}{N m g} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right) = 1 \Rightarrow N = \frac{n_0 S k T}{m g} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right)$$

όπου H το ύψος του κυλίνδρου, $S = 2\pi R$ το εμβαδόν της διατομής του, R η ακτίνα της βάσης του και n_0 η συγκέντρωση των μορίων στη βάση του.

Αν το ύψος του κυλίνδρου είναι πολύ μεγάλο δηλαδή $H \rightarrow \infty$ ο εκθετικός όρος μηδενίζεται και ο αριθμός των σωματιδίων στο δοχείο σε συνάρτηση με την συγκέντρωση στην βάση του θα είναι:

$$N = \frac{\pi R^2 n_0 kT}{mg}$$

α) Για θερμοκρασία T έχουμε:

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (1)$$

Για θερμοκρασία νT έχουμε:

$$n'(z) = n'_0 e^{-\frac{mgz_0}{\nu kT}} \quad (2)$$

Από την καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου έχουμε: $PV = NkT \Rightarrow P = nkT$

$$P(z) = n_0 kT e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (3)$$

$$P'(z) = \nu n'_0 kT e^{-\frac{mgz}{\nu kT}} \quad (4)$$

Επειδή ο αριθμός των σωματιδίων και στην αρχική θερμοκρασία T αλλά και στην τελική $T' = \nu T$ κατάσταση δεν αλλάζει θα έχουμε:

$$N = N' \Rightarrow \frac{\pi R^2 n_0 kT}{mg} = \frac{\pi R^2 n'_0 \nu kT}{mg} \Rightarrow n'_0 = \frac{n_0}{\nu} \quad (5)$$

Διαιρώντας κατά μέλη την (3) προς (4) και χρησιμοποιώντας την (5) θα έχουμε:

$$\frac{P'(z)}{P(z)} = \frac{vn'_0 k T e^{-\frac{mgz}{vkT}}}{n_0 k T e^{-\frac{mgz}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{mgz}{vkT}}}{e^{-\frac{mgz}{kT}}} = \left(e^{\frac{mgz}{vkT}} \right)^{v-1}$$

Η θέση του κέντρου μάζας των σωματιδίων στο δοχείο ταυτίζεται με τη μέση θέση τους:

$$\begin{aligned} \langle z \rangle &= \int_0^H z f(z) dz = \\ &= \frac{n_0 S}{N} \int_0^H z e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = -\frac{n_0 S}{N} \frac{kT}{mg} \int_0^H z \left(e^{-\frac{mgz}{kT}} \right)' dz = \text{παραγοντική} \\ &= -\frac{n_0 S}{N} \frac{kT}{mg} \left[z e^{-\frac{mgz}{kT}} \Big|_0^H - \int_0^H e^{-\frac{mgz}{kT}} dz \right] = -\frac{n_0 S}{N} \frac{kT}{mg} \left[z e^{-\frac{mgz}{kT}} + \frac{kT}{mg} e^{-\frac{mgz}{kT}} \right]_0^H = \\ &= -\frac{n_0 S}{N} \frac{kT}{mg} \left[H e^{-\frac{mgH}{kT}} + \frac{kT}{mg} e^{-\frac{mgH}{kT}} - \frac{kT}{mg} \right] = \\ &= \frac{n_0 S}{N} \frac{kT}{mg} \left[-H e^{-\frac{mgH}{kT}} + \frac{kT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right) \right] \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας :
$$N = \frac{n_o S k T}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right)$$

$$\langle z \rangle = \frac{n_o S}{N} \frac{kT}{mg} \left[-H e^{-\frac{mgH}{kT}} + \frac{kT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right) \right] =$$

$$= \frac{n_o S}{\frac{n_o S k T}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right)} \frac{kT}{mg} \left[-H e^{-\frac{mgH}{kT}} + \frac{kT}{mg} \left(1 - e^{-\frac{mgH}{kT}} \right) \right] =$$

$$= -H \frac{e^{-\frac{mgH}{kT}}}{1 - e^{-\frac{mgH}{kT}}} + \frac{kT}{mg} = kT \left[1 - \frac{\frac{mgH}{kT}}{e^{\frac{mgH}{kT}} - 1} \right]$$

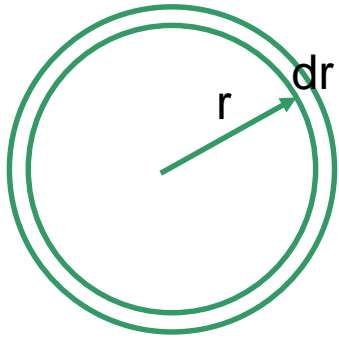
ΑΣΚΗΣΗ 4

Η δυναμική ενέργεια των μορίων του αερίου, σε κεντρικό πεδίο, εξαρτάται από την απόσταση r από το κέντρο του πεδίου, σύμφωνα με τη σχέση $U(r) = \alpha r^2$, όπου α θετική σταθερά. Η θερμοκρασία του αερίου είναι T και η συγκέντρωση των μορίων στο κέντρο του πεδίου n_0 . Υπολογίστε:

- α) τον αριθμό των μορίων που βρίσκονται σε απόσταση από r έως $r + dr$ από το κέντρο του πεδίου.
- β) την πιθανότερη απόσταση των μορίων από το κέντρο του πεδίου.
- γ) τον σχετικό αριθμό των μορίων που βρίσκονται στο στρώμα r έως $r+dr$.
- δ) τον αριθμό των μορίων που έχουν δυναμική ενέργεια από U έως $U + dU$
- ε) την πιθανότερη τιμή της δυναμικής ενέργειας των μορίων.
- στ) πόσες φορές θα μεταβληθεί η συγκέντρωση των μορίων στο κέντρο του πεδίου αν η θερμοκρασία μειωθεί κατά n φορές.

α) Από την σχέση του Boltzmann έχουμε: $n(r) = n_0 e^{-\frac{\alpha r^2}{kT}}$

$$\text{επειδή } n = \frac{dN}{dV} = \frac{dN}{4\pi r^2 dr} \Rightarrow dN = 4\pi n r^2 dr$$



Ο αριθμός των μορίων που βρίσκονται σε απόσταση από r έως $r + dr$ από το κέντρο του πεδίου είναι:

$$dN = 4\pi n_o e^{-\frac{\alpha r^2}{kT}} r^2 dr$$

β) Η πυκνότητα πιθανότητας είναι:

$$dP = \frac{dN}{N} = \underbrace{\frac{4\pi n_o}{N} e^{-\frac{\alpha r^2}{kT}} r^2}_{f(r)} dr$$

Για να βρούμε την πιθανότερη απόσταση πρέπει να βρούμε εκείνο το σημείο όπου η πυκνότητα πιθανότητας παρουσιάζει μέγιστο. Έτσι,

$$\left. \frac{df(r)}{dr} \right|_{r=r_{\pi\theta}} = 0 \quad \text{όμως} \quad \frac{df(r)}{dr} = \frac{4\pi n_o}{N} \left(2re^{-\frac{\alpha r^2}{kT}} - \frac{2\alpha r}{kT} e^{-\frac{\alpha r^2}{kT}} r^2 \right) \Rightarrow$$

$$2re^{-\frac{\alpha r^2}{kT}} - \frac{2\alpha r}{kT} e^{-\frac{\alpha r^2}{kT}} r^2 = 0 \Rightarrow r \left(1 - \frac{\alpha r^2}{kT} \right) = 0 \Rightarrow r_{\pi\theta} = \sqrt{\frac{kT}{\alpha}}$$

Υ) Από την συνθήκη κανονικοποίησης έχουμε: $\int dP = 1 \Rightarrow \frac{4\pi n_0}{N} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\alpha r^2}{kT}} r^2 dz = 1 \Rightarrow$

$$\frac{4\pi n_0}{N} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{2\left(\frac{\alpha}{kT}\right)^{3/2}} = 1 \Rightarrow \frac{4\pi n_0}{N} = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi kT}\right)^{3/2}$$

Συνεπώς μπορούμε να γράψουμε:

$$dP = \frac{dN}{N} = \underbrace{4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi kT}\right)^{3/2}}_{f(r)} e^{-\frac{\alpha r^2}{kT}} r^2 dr$$

Σχετικός αριθμός
μορίων σε απόσταση
από r έως $r + dr$ από το
κέντρο του πεδίου

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-(rx)^m} dx = \frac{1}{mr^{n+1}} \Gamma\left(\frac{n+1}{m}\right)$$

$$n = 2, m = 2, r = \sqrt{\frac{\alpha}{kT}}$$

δ) Επειδή $U = \alpha r^2 \Rightarrow r = \sqrt{\frac{U}{\alpha}}$ άρα, $\frac{dU}{dr} = 2\alpha r \Rightarrow dr = \frac{dU}{2\sqrt{U\alpha}}$

$$\begin{aligned} f(r)dr &= \frac{4\pi n_o}{N} e^{-\frac{\alpha r^2}{kT}} r^2 dr = \frac{4\pi n_o}{N} e^{-\frac{U}{kT}} \frac{U}{\alpha} \frac{dU}{2\sqrt{U\alpha}} = \\ &= \frac{2\pi n_o}{N} \frac{1}{\alpha^{3/2}} e^{-\frac{U}{kT}} U^{1/2} dU = f(U)dU \end{aligned}$$

Επειδή: $dP = \frac{dN}{N} = f(U)dU$

Ο αριθμό των μορίων που έχουν δυναμική ενέργεια από U έως $U + dU$ είναι:

$$dN = \frac{2\pi n_o}{\alpha^{3/2}} e^{-\frac{U}{kT}} U^{1/2} dU$$

ε) η πιθανότερη τιμή της δυναμικής ενέργειας των μορίων θα προσδιοριστεί από την απαίτηση:

$$\left. \frac{df(U)}{dU} \right|_{U=U_{\pi\theta}} = 0$$

όμως
$$\frac{df(U)}{dU} = \frac{2\pi n_o}{N\alpha^{3/2}} \left(-\frac{U^{1/2}}{kT} e^{-\frac{U}{kT}} + \frac{U^{-1/2}}{2} e^{-\frac{U}{kT}} \right)$$

$$\frac{df(U)}{dU} = 0 \Rightarrow -\frac{U^{1/2}}{kT} e^{-\frac{U}{kT}} + \frac{U^{-1/2}}{2} e^{-\frac{U}{kT}} = 0 \Rightarrow$$

$$U = \frac{kT}{2} \Rightarrow U_{\pi\theta} = \frac{kT}{2}$$