# 10. Dygresja: rozkład Boltzmanna i fizyka statystyczna

# Rozkład Boltzmanna

**Najbardziej prawdopodobny rozkład liczb cząstek o danych energiach dla układu N cząstek w temperaturze T:**

$$N(E)\,dE = \frac{N}{Z}\,e^{-\frac{E}{kT}}\,g(E)\,dE$$

**gdzie normalizacja dana jest przez:**

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} g(E)\,e^{-\frac{E}{kT}}dE \qquad \text{i} \qquad N = \int N(E)dE$$

**Funkcja g(E) jest gęstością stanów o danej energii E.**

Rozważmy układ złożony z bardzo dużej $N \to \infty$ liczby identycznych (ale ponumerowanych) cząstek w objętości V. Na ile sposobów można te cząstki podzielić między K komórek przestrzeni fazowej (np. dzieląc V na małe komórki lub dzieląc dostępny obszar energii E na $E_i$, i=1,...K komórek – poziomów)? Kombinatoryka dostarcza odpowiedzi:

$$P(N_1,...N_K) = \binom{N}{N_1}\binom{N-N_1}{N_2}\cdots\binom{N-\sum_{i=1}^{K-1} N_i}{N_K} = \frac{N!}{\prod_{i=1,..K} N_i!}$$

Ten wzór określa prawdopodobieństwo termodynamiczne.

Mikrostan: stan zawierający określone cząstki w komórkach przestrzeni fazowej.

Makrostan: stan zawierający określoną liczbę cząstek w komórkach przestrzeni fazowej.

Przykład: **Podział 4 cząstek między 2 komórki przestrzeni fazowej.**

**Mamy 5 makrostanów: {4,0}, {3,1}, {2,2}, {1,3}, {0,4} i 16 mikrostanów:**

**na {4,0} i {0,4} przypadają po 1 mikrostanie,**

**na {3,1} i {1,3} przypada po 4 mikrostany,**

**na {2,2} przypada 6 mikrostanów**.

Boltzmann: **prawdopodobieństwa wystąpienia mikrostanów o tych samych energiach są takie same.**

Boltzmann powiązał prawdopodobieństwo termodynamiczne z entropią – termodynamiczną funkcją stanu układu:

$$\boxed{S = k \cdot \ln P(N_1,\ldots,N_K)}$$

czyli

$$S = k\,(\ln N! - \ln N_1! - \ldots - \ln N_K!)$$

## Wyprowadzenie rozkładu Bolzmanna

**Najbardziej prawdopodobny rozkład energii to taki dla którego entropia osiąga maksimum.**

**Znalezienie maksimum S sprowadza się do znalezienia maksimum lnP.**

$$\ln P = \ln N! - \sum_{i=1}^{K} N_i ! \approx \tilde{N} \ln N - N - (\sum N_i \ln N_i) + \sum N_i =$$

$$= N \ln N - \sum N_i \ln N_i$$

**ekstremum :** $d \ln P = d(N \ln N) - d(\sum N_i \ln N_i) = 0$

**Ponadto mamy dwa równania więzów:**

$U = \sum N_i E_i = \text{const}$ **czyli** $dU = d(\sum N_i E_i) = \sum E_i dN_i = 0$

$N = \sum N_i$ **czyli** $dN = d(\sum N_i) = \sum dN_i = 0$

**Posłużymy się metodą mnozników Lagrange'a , żeby znaleźć ekstremum związane lnP:**

$$d \ln P = -(\sum dN_i \ln N_i + \sum \alpha dN_i + \sum E_i \beta dN_i) = 0$$

**czyli dla kazdego i musi zachodzić znikanie współczynników przy niezaleznych** $dN_i$ **:**

$\ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0$ **czyli całkując** $N_i = g_i \exp(-\beta E_i) \exp(-\alpha)$

**Znajdujemy mnożnik Lagrange'a z** $\alpha$ **równan więzów:**

$$N = \sum N_i = e^{-\alpha} \sum g_i \exp(-\beta E_i) \text{ czyli } \exp(-\alpha) = \frac{N}{\sum g_i \exp(-\beta E_i)} = \frac{N}{Z}$$

**Mnożnik Lagrange'a** $\beta$ **: dla dwóch układów w równowadze** $\beta = \beta(T) = 1/kT$