

# KLASIČNA STATISTIČKA FIZIKA

## 3. PRIMENA STATISTIČKE FIZIKE U ODREĐIVANJU STANJA GASOVA



Unapređenje nastave iz fizike, podržano od strane  
Ministarstva prosvete nauke i tehnološkog razvoja  
kroz projekat **ETFizika**

- Primena dosada izloženog metoda statističke fizike, za sistem bestrukturnih čestica u termodinamičkoj ravnoteži za slučaj:
  1. idealnog gasa,
  2. realnog gasa,
  3. plazme.

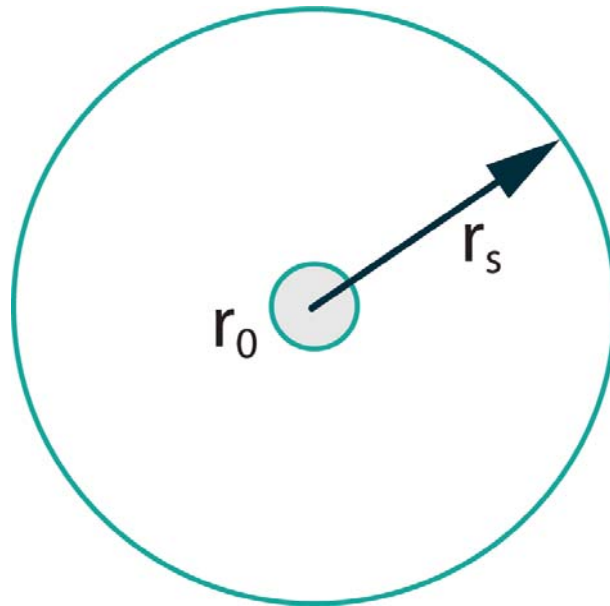
### *Parametar retkog gasa*

- Pri određivanju stanja gasova može se definisati parametar retkog gasa  $\varepsilon$  koji određuje stepen pojedinih aproksimacija.
- Pojam retkog gasa podrazumeva mali broj čestica i mali poluprečnik interakcije između njih.

- Ako je srednje rastojanje do prve susedne čestice  $r_s$ , unutar ove sfere u proseku se nalazi samo jedna čestica. Koncentracija gasa je tada određena relacijom:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V_s}, \quad (1)$$

gde je  $V_s \sim r_s^3$  srednja zapremina koja pripada toj čestici.



- Uslov da je poluprečnik interakcije mali iskazuje se relacijom:

$$r_s \gg r_0, \quad (2)$$

gde  $r_s$  zavisi od gustine gasa, a  $r_0$  od potencijala interakcije.

- Iz relacije (1) imamo da je  $r_s^3 \sim 1/n$ , tako da uslov (2) sada postaje:

$$1 \gg nr_0^3 \equiv \varepsilon. \quad (3)$$

## *Idealan gas u ravnoteži*

- Slučaj gasa za koji je  $\varepsilon = 0$  odgovara idealnom gasu. Kako koncentracija ne može biti nula, to je u ovom slučaju poluprečnik interakcije, odnosno potencijal interakcije, jednak nuli.
- Gas se sastoji od istih molekula koji predstavljaju sistem bestrukturnih čestica, jer se usvaja pretpostavka da ne postoje ostali stepeni slobode kretanja (npr. rotacija ili vibracija).
- Za idealan gas potencijalna energija interakcije je jednaka nuli, pa se može prikazati modelom Hamiltonijana u kome je:

$$\Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \Phi_{ij} = 0. \quad (4)$$

Uzimajući ovo u obzir Hamiltonijan idealnog gasa je:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + U_0(\mathbf{r}_i) \right), \quad (5)$$

gde je  $m$  masa molekula gasa,  $U_0(\mathbf{r})$  potencijalna energija spoljašnjeg potencijalnog polja.

- U stanju ravnoteže, za sistem koji se nalazi u termostatu, funkcija gustine verovatnoće  $f_N$  je određena Gibsovom raspodelom:

$$f_N(\mathbf{X}) = \exp\left(\frac{F - H}{kT}\right) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H(\mathbf{X})}{kT}\right), \quad (6)$$

gde je statistička suma  $Z$  (2.14):

$$Z = \int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{X})}{kT}\right) d\mathbf{X}. \quad (7)$$

## Pritisak i entropija idealnog gasa

- Odredićemo pritisak i entropiju idealnog gasa u slučaju kada ne postoji spoljašnje polje, odnosno kada je  $U_0(\mathbf{r}) = 0$ :

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N, T, \mu = \text{const.}} \quad (8)$$

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N, V, \mu = \text{const.}} \quad (9)$$

Da bi odredili ove izraze potrebno je odrediti slobodnu energiju  $F$  pomoću izraza:

$$F = -kT \ln Z. \quad (10)$$

- Elementi zapremine  $dX = dRdP$  su:  $dR = dr_1 dr_2 \dots dr_N$  i  $dP = dp_1 dp_2 \dots dp_N$ , pa se relacija (7) za statističku sumu može napisati kao:

$$Z = \int e^{-\frac{H(P)+H(R)}{kT}} dP dR. \quad (11)$$

- Kako je ovde potencijalna energija spoljašnjeg polja jednaka nuli,  $H(R) = 0$ , pa izraz za statističku sumu postaje:

$$Z = \int e^{-\frac{H(P)}{kT}} dP \int e^0 dR, \quad (12)$$

gde drugi integral ima vrednost:

$$\int e^0 dR = \prod_{i=1}^N \left( \int_V d\mathbf{r}_i \right) = V^N, \quad (13)$$



- Sada je statistička suma Z:

$$Z = V^N \int e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mkT}} \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i = V^N \int \prod_{i=1}^N \left( e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_i \right), \quad (14)$$

odnosno:

$$Z = V^N \underbrace{\int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_1 \int e^{-\frac{p_2^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_2 \dots \int e^{-\frac{p_N^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_N}_{N}. \quad (15)$$

- Integral:

$$\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d\mathbf{p} = \int e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z, \quad (16)$$

se može napisati u formi Poasonovog integrala:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (17)$$

kao:

$$\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d\mathbf{p} = \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \right)^3 = (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (18)$$

Konačno statistička suma  $Z$  postaje:

$$Z = V^N (2\pi mkT)^{3N/2}. \quad (19)$$

- Kada se ovaj izraz zameni u relaciju za slobodnu energiju (10) dobijamo:

$$F = -kT \ln V^N - kT \ln (2\pi mkT)^{3N/2}. \quad (20)$$

- Koristeći izraz (20), iz relacije (8) se dobija:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = NkT \frac{1}{V} = nkT, \quad (21)$$

odnosno koristeći relaciju  $R = kN_a$  koja povezuje univerzalnu gasnu konstantu  $R$ , Bolcmanovu konstantu  $k$  i Avogadrov broj:

$$p = nkT \frac{N_a}{N_a} = \frac{N}{N_a} R \frac{T}{V} = n_m R \frac{T}{V}, \quad (22)$$

gde je  $n_m$  broj molova gasa.

*Ova relacija je dobro poznata jednačina stanja idealnog gasa.*

- Primenom izraza (9), iz relacije (20), dobijamo entropiju idealnog gasa:

$$S = kN \ln V + \frac{3}{2} kN \ln(2\pi mkT) + \frac{3}{2} kN. \quad (23)$$

## Maksvel-Bolcmanova raspodela

- Ova raspodela određena je jednočestičnom funkcijom raspodele  $f_1$ , koja predstavlja funkciju gustine verovatnoće za pojavu željenog stanja pojedine čestice.
- Posmatraćemo idealan gas kod koga su molekuli prikazani modelom bestrukturnih čestica. Hamiltonijan je dat u obliku:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + U_0(\mathbf{r}_i) \right). \quad (24)$$

- Polazeći od relacije za idealan gas u stanju TDR:

$$f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) = \int f_N(\mathbf{X}, t) \frac{d\mathbf{X}}{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1}, \quad (25)$$

odredićemo jednočestičnu funkciju.

- Polazimo od  $f_N$ , tj. od kanonske raspodele Gibbsa:

$$f_N = \frac{e^{-\frac{H}{kT}}}{\int e^{-\frac{H}{kT}} dX}. \quad (26)$$

Kako je:

$$e^{-\frac{H}{kT}} = e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + U_0(\mathbf{r}_i) \right)} = \prod_{i=1}^N e^{-\frac{\frac{p_i^2}{2m} + U_{0i}}{kT}},$$

dobijamo da je jednočestična funkcija raspodele:

$$f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{\int \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} e^{-\frac{U_{0i}}{kT}} \frac{dX}{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1}}{\int \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} e^{-\frac{U_{0i}}{kT}} dX}. \quad (27)$$

Elementarnu zapreminu  $dX$  napisaćemo kao:

$$dX = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N = \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i,$$

tako da izraz (27) postaje:

$$f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{\int \left( \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} \prod_{i=2}^N d\mathbf{p}_i \right) \int \left( \prod_{i=1}^N e^{-\frac{U_{0i}}{kT}} \prod_{i=2}^N d\mathbf{r}_i \right)}{\int \prod_{i=1}^N \left( e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_i \right) \int \prod_{i=1}^N \left( e^{-\frac{U_{0i}}{kT}} d\mathbf{r}_i \right)}$$

- U brojiocu se ne vrši integracija po prvoj čestici. Zato se deo u podintegralnoj funkciji koji odgovara prvoj čestici izvlači ispred integrala.
- U imeniocu ćemo integraciju po prvoj čestici napisati odvojeno od ostalih integracija.
- Integracija u brojiocu je reda  $3N-3$ , dok je integracija u imeniocu reda  $3N$ :

$$f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} e^{-\frac{U_{01}}{kT}} \int \prod_{i=2}^N \left( e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_i \right) \int \prod_{i=2}^N \left( e^{-\frac{U_{0i}}{kT}} d\mathbf{r}_i \right)}{\int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_1 \int e^{-\frac{U_{01}}{kT}} d\mathbf{r}_1 \int \prod_{i=2}^N \left( e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_i \right) \int \prod_{i=2}^N \left( e^{-\frac{U_{0i}}{kT}} d\mathbf{r}_i \right)}$$

- Iz dobijenog izraza se vidi da se integrali, po ostalim česticama izuzev prve mogu skratiti, tako da dobijamo:

$$f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} e^{-\frac{U_{01}}{kT}}}{\int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_1 \int e^{-\frac{U_{01}}{kT}} d\mathbf{r}_1} \quad (28)$$



- Dobijena jednočestična funkcija raspodele poznata je kao Maksvel-Bolcmanova raspodela.

Integracija po impulsima prve čestice može se izračunati, što je pokazano ranije izrazom (18):

$$\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d\mathbf{p} = \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \right)^3 = (2\pi mkT)^{3/2}.$$

Kako je forma potencijalne energije spoljašnjeg polja  $U_0(\mathbf{r})$  proizvoljna funkcija, to se integracija po zapremini obavlja kada je poznato u kakvom se spoljašnjem potencijalnom polju gas nalazi.

- Maksvel-Bolcmanova funkcija raspodele može se dakle napisati kao:

$$\begin{aligned}
 f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) &= \frac{e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}}}{\int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_1 \int e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}} d\mathbf{r}_1} \\
 &= (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} \frac{e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}}}{\int e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}} d\mathbf{r}_1}
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

sa uslovom normiranja:

$$\int f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 = 1.
 \tag{30}$$

- Da bi ukazali da se ova raspodela odnosi na bilo koju česticu, često se izostavlja pisanje indeksa za impuls i položaj čestice. Takođe, umesto indeksa koji označava da je reč o jednočestičnoj funkciji raspodele, pišu se indeksi koji označavaju da se radi o Maksvel-Bolcmanovoj raspodeli:

$$f_{\text{MB}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1), \quad \int f_{\text{MB}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = 1. \quad (31)$$

- Polazeći od činjenice da su vektori položaja i impulsa nezavisno promenljive veličine, to izraz (31), koji predstavlja verovatnoću da čestica istovremeno ima željeni impuls i položaj, možemo napisati kao proizvod dveju pojedinih verovatnoća.

Prva verovatnoća je da čestica ima željen impuls, bez obzira gde se našla, a druga da čestica ima tražen položaj, bez obzira kakav joj je impuls:

$$f_{\text{MB}} = f_{\text{M}} f_{\text{B}}, \quad (32)$$

gde je:  $f_{\text{M}}$  Maksvelova funkcija raspodele, a  $f_{\text{B}}$  Bolcmanova funkcija raspodele.

### Maksvelova funkcija raspodele

- Funkcija gustine verovatnoće  $f_1(\mathbf{p}_1)$ , da neka uočena čestica (recimo čestica 1) ima željeni impuls, bez obzira na kom se mestu nalazi, naziva se Maksvelova raspodela.

Može se izvesti i u slučaju kada gas nije idealan.

- Krenućemo od Hamiltonijana, ali ovde u najopštijem obliku:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + U_0(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij}, \quad (33)$$

- Jednočestičnu funkciju raspodele po impulsima, polazeći od N čestične funkcije, možemo odrediti iz izraza:

$$f_1(\mathbf{p}_1) = \int f_N(\mathbf{X}, t) \frac{d\mathbf{X}}{d\mathbf{p}_1}. \quad (34)$$

- Za stanje TDR ponovo koristimo Gibsovu funkciju raspodele:

$$f_N = e^{-\frac{H}{kT}} / \int e^{-\frac{H}{kT}} d\mathbf{X},$$

gde je:  $e^{-\frac{H}{kT}} = e^{-\frac{1}{kT} \sum \left( \frac{p_i^2}{2m} + U_0(\mathbf{r}_i) \right) - \frac{1}{kT} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij}} = \prod_{i=1}^N e^{-\frac{\frac{p_i^2}{2m} + U_{0i}}{kT}} \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}}$

- Sada izraz (34) za  $f_1(\mathbf{p}_1)$  postaje:

$$f_1(\mathbf{p}_1) = \frac{e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} \int e^{-\frac{U_{01}}{kT}} d\mathbf{r}_1}{\int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_1 \int e^{-\frac{U_{01}}{kT}} d\mathbf{r}_1} \cdot \frac{\int \prod_{i=2}^N \left( e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_i \right) \int \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} \prod_{i=2}^N \left( e^{-\frac{U_{0i}}{kT}} d\mathbf{r}_i \right)}{\int \prod_{i=2}^N \left( e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_i \right) \int \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} \prod_{i=2}^N \left( e^{-\frac{U_{0i}}{kT}} d\mathbf{r}_i \right)}.$$

Skraćivanjem istih integrala koji su u brojiocu i imeniocu, dobijamo:

$$f_1(\mathbf{p}_1) = \frac{e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}}}{\int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_1} = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}}. \quad (35)$$

Ova relacija naziva se ***Maksvelova funkcija raspodele molekula gasa po impulsima***. Ona je normirana na jedinicu:

$$\int f_1(\mathbf{p}_1) d\mathbf{p}_1 = 1. \quad (36)$$

- Raspodela je izvedena za najopštiji slučaj Hamiltonijana. To znači da je u TDR, raspodela molekula po impulsima u gasu uvek Maksvelova, bez obzira na oblik interakcije između čestica ili forme spoljašnjeg potencijalnog polja.

- Za slučaj idealnog gasa, ovu relaciju smo mogli dobiti polazeći od izraza (29). Njegovom integracijom po svim mogućim vrednostima za vektor položaja čestice dobija se:

$$\begin{aligned}
 f_1(\mathbf{p}_1) &= \int f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) d\mathbf{r}_1 \\
 &= \frac{e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} \int e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}} d\mathbf{r}_1}{\int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_1 \int e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}} d\mathbf{r}_1} = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}}
 \end{aligned}$$



## Maksvelova raspodela po jednoj komponenti impulsa

- Raspodela čestica po jednoj komponenti impulsa dobija se kada se Maksvelova funkcija po impulsima  $f_M(\mathbf{p})$  iz izraza (35) integriše po svim komponentama impulsa izuzev jedne:

$$f_M(p_x) = \int f_M(\mathbf{p}) dp_y dp_z. \quad (39)$$

- Kako je  $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ , to za raspodelu čestica po komponentama impulsa dobijamo:

$$f_M(p_x) = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z,$$

odnosno, koristeći ponovo Poasonov integral (17):

$$f_M(p_x) = (2\pi mkT)^{-1/2} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}}, \quad (40)$$

sa uslovom normiranja:

$$\int f_M(p_x) dp_x = 1. \quad (41)$$

- Kako su sve tri komponente impulsa nezavisno promenljive, do istog rezultata se moglo doći polazeći od izraza (35) i činjenice da je verovatnoća za pojavu željenog impulsa jednaka proizvodu verovatnoća za pojavu sve tri komponente istovremeno:

$$f_M(\mathbf{p}) = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} = f_M(p_x) f_M(p_y) f_M(p_z).$$

- Koristeći poslednju relaciju možemo odrediti srednju vrednost komponente  $\bar{p}_x$ .

Prema definiciji za srednju vrednost neke fizičke veličine, kada znamo funkciju gustine verovatnoće po argumentu, imamo:

$$\bar{p}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} p_x f_M(p_x) dp_x = \int_{-\infty}^{\infty} p_x (2\pi mkT)^{-1/2} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x$$

Kako je podintegralna funkcija neparna, to je rezultat ove integracije jednak nuli:  $\bar{p}_x = 0$ .

- Odredimo sada i srednju vrednost kvadrata komponente impulsa:

$$\overline{p_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 f_M(p_x) dp_x = (2\pi mkT)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} p_x^2 e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x$$

Ovaj integral rešićemo tako što ćemo poći od relacije (17) i diferencirati obe strane po parametru  $\alpha = 1/(2mkT)$ :

$$\overline{p_x^2} = mkT$$

- Odavde možemo odrediti i srednju vrednost kvadrata komponente brzine:

$$\overline{v_x^2} = \frac{\overline{p_x^2}}{m^2} = \frac{kT}{m}.$$

### Maksvelova raspodela po intenzitetu brzina

- Polazeći od Maksvelove raspodela po impulsima, odredićemo raspodelu po intenzitetima brzina čestica gasa. Poći ćemo od činjenice da čestica koja ima impuls  $\mathbf{p}$  istovremeno ima brzinu, koja je određena relacijom  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ .

Važi da je :

$$\frac{dN(\mathbf{p})}{N} = \frac{dN(\mathbf{v})}{N}, \quad (42)$$

gde je  $N$  ukupan broj čestica, dok je  $dN$  broj čestica u elementarnoj zapremini u prostoru impulsa odnosno brzine .

- Kako je prema definiciji funkcije gustine verovatnoće:

$$f_M(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \frac{dN(\mathbf{v})}{N} = \frac{dN(\mathbf{p})}{N} = f_M(\mathbf{p})d\mathbf{p}, \quad (43)$$

to se za funkciju  $f_M(\mathbf{v})$  dobija:

$$f_M(\mathbf{v}) = f_M(\mathbf{p}) \frac{d\mathbf{p}}{d\mathbf{v}}, \quad (44)$$

- Pošto je  $d\mathbf{p}/d\mathbf{v} = m^3$  i  $p^2 = (m\mathbf{v})^2$ , to primenom relacije (38) imamo da je:

$$f_M(\mathbf{v}) = m^3 (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad \text{i} \quad \int f_M(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 1, \quad (45)$$

- Da bi odredili raspodelu čestica po intenzitetima brzina preći ćemo iz do sada korišćenog pravouglog u sferni koordinatni sistem.

Sada je brzina određena komponentama  $(v, \theta, \varphi)$ .

Raspodela čestica po intenzitetima brzina  $v$ , bez obzira kakve su ostale komponente  $\theta$  i  $\varphi$ , određuje se integracijom po svim ostalim komponentama izuzev po intenzitetu.

Element zapremine u sfernom koordinatnom sistemu dat je izrazom  $d\mathbf{v} = v^2 \sin\theta d\theta d\varphi dv$ .

Maksvelova raspodela po intenzitetima brzina određena je izrazom:

$$\begin{aligned}
 f_M(v) &= \int f(\mathbf{v}) \frac{d\mathbf{v}}{dv} = \int f(\mathbf{v}) v^2 \sin \theta d\varphi d\theta \\
 &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi
 \end{aligned}$$

odnosno:

$$f_M(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad \int f_M(v) dv = 1. \quad (46)$$

- Odredimo sada srednju vrednost kvadrata intenziteta brzine. Imamo da je:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f_M(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Ovaj integral rešićemo tako što ćemo poći od relacije (17) i diferencirati obe strane po parametru  $\alpha = m/(2kT)$  dva puta.

Dobijamo da je  $\overline{v^2} = 3kT/m$ .

Interesantno je napomenuti da koristeći već dobijeni rezultat za srednju vrednost kvadrata komponente brzine  $\overline{v_x^2} = kT/m$ , imamo da je:  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ .

Rezultat je opravdan jer su komponente brzina nezavisno promenljive veličine.

- Srednja vrednost kinetičke energije molekula je

$$\overline{E_k} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3kT}{2}$$



## Bolcmanova funkcija raspodele

- Bolcmanova funkcija raspodele predstavlja funkciju gustine verovatnoće da neka čestica ima vektor položaja oko neke zadate vrednosti.

Bolcmanova raspodela se dobija putem integracije Maksvel-Bolcmanove funkcije raspodele po svim mogućim vrednostima impulsa čestice:

$$f_1(\mathbf{r}_1) = \int f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) d\mathbf{p}_1. \quad (47)$$

Zamenom izraza (29) za  $f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$  u ovaj izraz dobijamo:

$$\begin{aligned}
 f_1(\mathbf{r}_1) &= \int (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} \frac{e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}}}{\int e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}} d\mathbf{r}_1} d\mathbf{p}_1 \\
 &= \frac{e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}}}{\int e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}} d\mathbf{r}_1} (2\pi mkT)^{-3/2} \int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} d\mathbf{p}_1.
 \end{aligned}$$

U ovom izrazu vrednost integrala po impulsima je prema (18) takva da se on skraćuje sa konstantom u zagradi, te je Bolcmanova raspodela:

$$f_1(\mathbf{r}_1) = \frac{e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}}}{\int e^{-\frac{U_0(\mathbf{r}_1)}{kT}} d\mathbf{r}_1}, \quad \int f_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 1. \quad (48)$$

- Kako se radi o raspodeli po koordinatama za proizvoljnu česticu, to nećemo pisati indeks za česticu, a Bolcmanovu raspodelu označićemo sa  $f_B(\mathbf{r})$ :

$$f_B(\mathbf{r}) = \frac{dN(\mathbf{r})}{N d\mathbf{r}} = \frac{n(\mathbf{r})}{N}, \quad (49)$$

gde je  $f_1(\mathbf{r}) = f_B(\mathbf{r})$ , a  $n(\mathbf{r}) = dN(\mathbf{r})/d\mathbf{r}$ . Odavde je koncentracija čestica idealnog gasa u slučaju kada se on nalazi u spoljašnjem potencijalnom polju sa potencijalnom energijom  $U_0(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = N f_B(\mathbf{r}) = N \frac{e^{-\frac{U_0(\mathbf{r})}{kT}}}{\int e^{-\frac{U_0(\mathbf{r})}{kT}} d\mathbf{r}} = \text{const.} e^{-\frac{U_0(\mathbf{r})}{kT}}. \quad (50)$$

- U slučaju da potencijalna energija spoljašnjeg potencijalnog polja zavisi od koordinata samo duž nekog preferentnog pravca, odnosno  $U_0(\mathbf{r}) = U_0(x)$ , zavisnost Bolcmanove raspodele možemo odrediti integraleći relaciju (48) za  $f_B(\mathbf{r})$  po ostalim komponentama izuzev x:

$$f_B(x) = \int f_B(\mathbf{r}) dy dz = \frac{e^{-\frac{U_0(x)}{kT}} \int dy dz}{\int e^{-\frac{U_0(x)}{kT}} dx \int dy dz} = \frac{e^{-\frac{U_0(x)}{kT}}}{\int e^{-\frac{U_0(x)}{kT}} dx} .$$

- Koncentracija duž ovog preferentnog pravca menja se kao:

$$\begin{aligned}
 n(x) &= \frac{dN(x)}{Sdx} = \frac{dN(x)}{Sdx} \frac{N}{N} = Nf_B(x) \\
 &= \frac{N e^{-\frac{U_0(x)}{kT}}}{\int e^{-\frac{U_0(x)}{kT}} dx} = \text{const.} e^{-\frac{U_0(x)}{kT}} = n_0 e^{-\frac{U_0(x)}{kT}}
 \end{aligned}$$

Ovde je  $S$  jedinična površina normalna na pravac  $x$ , tako da je  $Sdx$  element zapremine.

Tada je  $n(x) = dN(x)/Sdz$  koncentracija čestica gasa, a  $n_0$  je koncentracija gasa za  $x = 0$ .

- Iz ove relacije može se dobiti dobro poznata barometarska jednačina za promenu atmosferskog pritiska sa visinom.

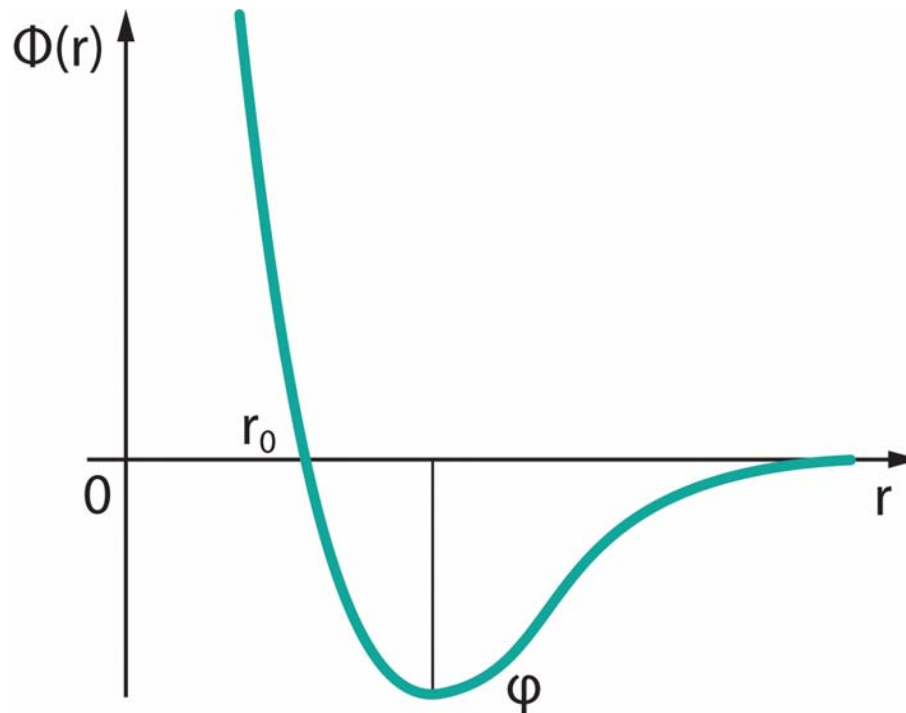
## Realan gas u ravnoteži

- Realan gas posmatraćemo kao sistem bestrukturnih čestica, koji se sastoji od jednakih molekula.
- Smatraćemo da je realan gas redak gas, tako da je  $\varepsilon \ll 1$ .
- Uticaj spoljašnjeg polja ćemo zanemariti, odnosno u izračunavanjima usvojićemo da je  $U_0(\mathbf{r}) = 0$ .

### Pritisak realnog gasa

- Potencijalnu energiju interakcije između molekula realnog gasa  $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ , prikazaćemo modelom Lenarda Džonsona:

$$\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \Phi_{ij}(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) = 4\varphi \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (52)$$



- Hamiltonijan ovog sistema, u odsustvu spoljašnjeg polja, dat je relacijom:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij}. \quad (53)$$

- Polazimo od relacije (8):

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N, T, \mu = \text{const.}} \quad (54)$$

i relacije (10) za slobodnu energiju:

$$F = -kT \ln Z. \quad (55)$$

Razdvajanjem u Hamiltonijanu dela koji zavisi samo od impulsa  $H(P)$  i dela koji zavisi samo od koordinata  $H(R)$  izraz za statističku sumu prema (11) postaje:

$$Z = \int e^{-\frac{H(P)+H(R)}{kT}} dP dR.$$

Množeći i deleći ovaj izraz sa  $V^N$  dobijamo:

$$Z = \underbrace{V^N \int e^{-\frac{H(P)}{kT}} dP}_{Z_0} \underbrace{V^{-N} \int e^{-\frac{H(R)}{kT}} dR}_{Z_1} = Z_0 Z_1. \quad (56)$$



Ovde  $Z_0$ , u skladu sa relacijom (14), predstavlja statističku sumu idealnog gasa. Član korekcije zbog neidealnosti je  $Z_1$ .

- Koristeći ovaj rezultat, iz (55) dobijamo da se sada slobodna energija takođe može napisati u formi sume dva člana:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln Z_0 - kT \ln Z_1 = F_0 + F_1. \quad (57)$$

- Jednačina kojom se određuje pritisak takođe dobija dva člana, jedan koji predstavlja pritisak idealnog gasa  $p_0$  i drugi koji je korekcija usled neidealnosti gasa  $p_1$ :

$$p = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -\left. \frac{\partial F_0}{\partial V} \right|_T - \left. \frac{\partial F_1}{\partial V} \right|_T = p_0 + p_1. \quad (58)$$

- Pritisak idealnog gasa je određen izrazom (21):

$$p_0 = nkT. \quad (59)$$

- Odredićemo član korekcije usled neidealnosti  $Z_1$ :

$$Z_1 = \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{H(\mathbf{R})}{kT}} d\mathbf{R} = \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{\sum \Phi_{ij}}{kT}} d\mathbf{R} = \frac{1}{V^N} \int \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} d\mathbf{R}. \quad (60)$$

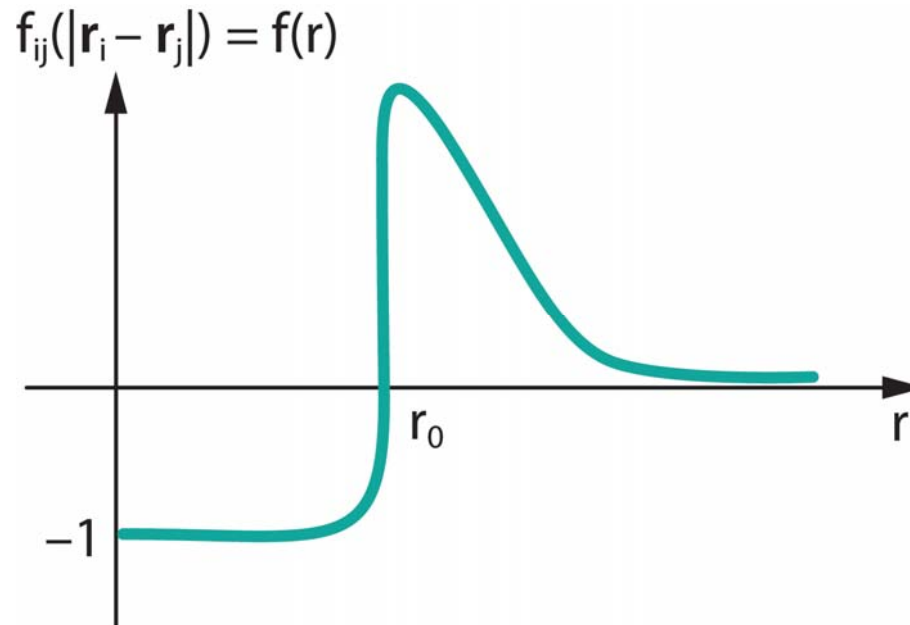
Kako  $\Phi_{ij}$  prima vrednosti između beskonačnosti i nule (prethodna slika) to se vrednosti izraza  $\exp(-\Phi_{ij}/kT)$  kreću od nule do jedan. Zbog toga ćemo njega prikazati pomoću proizvoljne funkcije  $f_{ij}$  na sledeći način:

$$e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} \cong 1 + f_{ij}, \quad (61)$$

Nađimo sada tu proizvoljnu funkciju  $f_{ij}$ . Ona se može odrediti iz izraza:

$$f_{ij} \cong e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} - 1, \quad (62)$$

gde je potencijalna energija interakcije  $\Phi_{ij}$  data relacijom (52).



- Sada podintegralna funkcija u (60) postaje:

$$\begin{aligned} \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} &= \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} f_{ij} + \underbrace{\sum_{1 \leq i < j \leq N} f_{ij} f_{lk}}_{\approx f_{ij}^2} + \dots \\ &= 1 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} f_{ij} + O(f_{ij}^2). \end{aligned}$$

Dobijeni red zapisan je sa prva dva člana. Ostatak reda čine članovi suma viših stepena funkcije  $f_{ij}$ . Oni su prikazani funkcijom ostatka  $O(f_{ij}^2)$ . Zamenom ovog izraza u (60):

$$Z_1 = \frac{1}{V^N} \int dR + \frac{1}{V^N} \int \sum_{1 \leq i < j \leq N} f_{ij} dR + \frac{1}{V^N} \int O(f_{ij}^2) dR. \quad (63)$$

- Dobili smo da član korekcije predstavlja red integrala. Integracijom prvog člana dobijamo:

$$\frac{1}{V^N} \int d\mathbf{R} = \frac{1}{V^N} \int \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N = 1.$$

- Vrednost drugog integrala je:

$$\frac{1}{V^N} \int \sum_{1 \leq i < j \leq N} (f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j) \frac{d\mathbf{R}}{d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j} = \frac{1}{V^N} \int \frac{d\mathbf{R}}{d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j} \int \sum_{1 \leq i < j \leq N} (f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j),$$

odnosno posle izračunavanja prve integracije i zamene mesta integralu i sumi, za drugi integral dobijamo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V^N} \int \frac{d\mathbf{R}}{d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int (f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j) &= \frac{1}{V^N} V^{N-2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int (f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j) \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int (f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j). \end{aligned}$$

- Zamenom izračunatih vrednosti u izraz (63), član korekcije  $Z_1$  postaje:

$$Z_1 = 1 + \frac{1}{V^2} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + O\left(\int f_{ij}^2\right). \quad (64)$$

Članovi viših stepena u ovom redu prikazani su funkcijom ostatka  $O(\int f_{ij}^2)$ .

Kako interakcija između molekula zavisi samo od modula rastojanja između molekula, to i funkcija  $f_{ij}$  zavisi samo od modula rastojanja, odnosno  $f_{ij}|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = f_{ij}|\mathbf{r}|$ .

Zato ćemo uvesti smenu da je:  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  i  $d\mathbf{r} = d\mathbf{r}_i$ , odnosno poziciju čestica pratićemo u funkciji od  $\mathbf{r}$ , i  $\mathbf{r}_j$ .

Umesto integracije po  $d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j$  sada ćemo integraliti po  $d\mathbf{r} d\mathbf{r}_j$ , pa imamo:

$$\int f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = \int f_{ij}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}_j = \int f_{ij}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}_j = V \int f_{ij}(|\mathbf{r}|) d\mathbf{r}$$

- Naš model ne razlikuje molekule i zbog toga funkcija  $f_{ij}(|\mathbf{r}|)$  ne zavisi od molekula koji se posmatra, već je ista za sve. Zato uz nju nećemo pisati indekse. Kako ona zavisi od modula rastojanja između molekula, pri izračunavanju ovog integrala korišćićemo sferni koordinatni sistem:

$$V \int f_{ij}(r) r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi V \int f(r) r^2 dr.$$

- Izraz (64) za član korekcije  $Z_1$  sada postaje:

$$Z_1 = 1 + \frac{4\pi}{V} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int f(r) r^2 dr + O\left(\int f_{ij}^2\right). \quad (65)$$

Integral u ovoj sumi je isti za sve molekule, pa se suma može napisati kao proizvod ovog integrala i broja njenih članova.:

$$\binom{N}{2} = \frac{(N-1)N}{2}.$$

- U ovom izrazu jedinicu ćemo zanemariti jer je  $N$  reda  $N_a$ . Korekcionni član je sada:

$$Z_1 = 1 + N \underbrace{\left( 2\pi \frac{N}{V} \int_0^{\infty} f(r) r^2 dr \right)}_x + O(x^2). \quad (66)$$

- Odredićemo sada red veličine izraza označenog sa  $x$ :

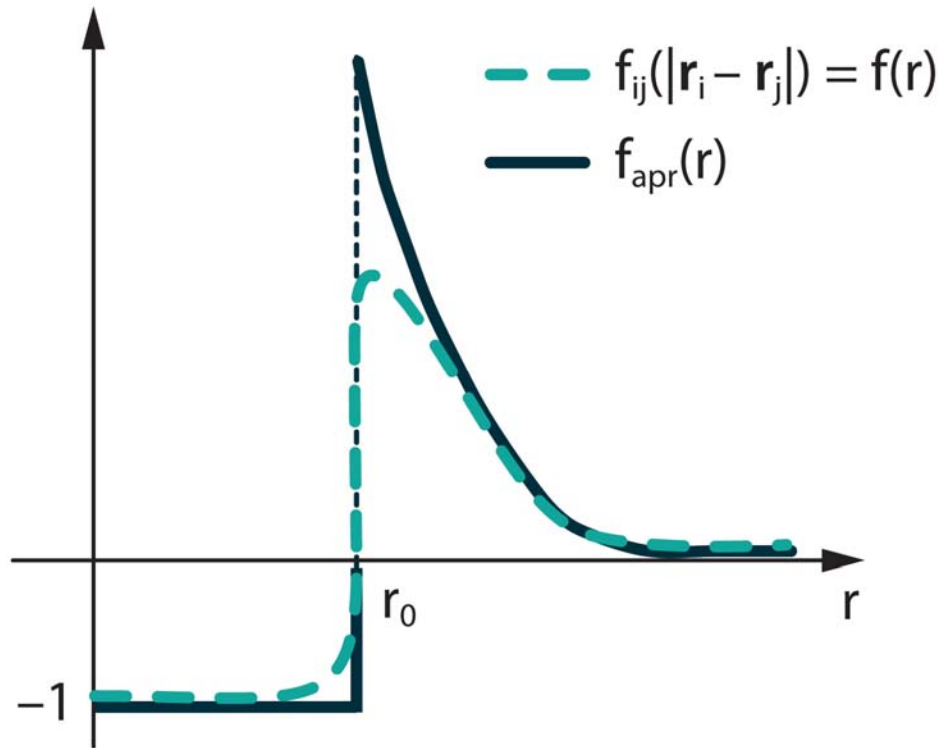
$$x = \frac{2\pi N}{V} \int_0^{\infty} f(r) r^2 dr = 2\pi n \int_0^{\infty} f(r) r^2 dr, \quad (67)$$



gde je  $n = N/V$ , koncentracija molekula u gasu.

- Funkcija  $f(r)$  se aproksimira izrazom:

$$f(r) \approx \begin{cases} -1, & r \leq r_0 \\ |\Phi|/(kT) \approx 4\phi/(kT)(r_0/r)^6, & r > r_0 \end{cases}. \quad (68)$$



- Korišćenjem aproksimacije (68) odredićemo integral u (67):

$$x = 2\pi n \int_0^{\infty} f(r)r^2 dr = 2\pi n \left( - \int_0^{r_0} r^2 dr + \int_{r_0}^{\infty} \frac{|\Phi|}{kT} r^2 dr \right) \approx nr_0^3 = \varepsilon$$

pri čemu se uzima da je odnos  $4\varphi/kT$  veličina reda jedinice.

- Veličina  $x$  je u stvari reda veličine parametra retkog gasa  $\varepsilon$ .
- Da bi dalje mogli da obavimo izračunavanje člana korekcije za statističku sumu, a zatim da odredimo korekciju za slobodnu energiju i pritisak realnog gasa, neophodno je usvojiti uslov da se radi o realnom, ali retkom gasu. To znači da je zadovoljen uslov retkog gasa:  $\varepsilon \approx x \ll 1$ .
- Izračunavanje člana korekcije  $Z_1$  prema relaciji (66):

Kako je  $x$  malo, usvojićemo da je funkcija ostatka  $O(x^2)$  oblika takvog da razvoj u (66) možemo napisati u obliku binomnog reda:

$$Z_1 = 1 + Nx + O(x^2) \approx 1 + Nx + \frac{N(N-1)}{2} x^2 + \dots = (1+x)^N.$$

- Zamenom izraza za  $x$  iz (67) u ovu relaciju dobijamo:

$$Z_1 = \left( 1 + \frac{2\pi N}{V} \int_0^\infty f(r)r^2 dr \right)^N. \quad (69)$$

- Sada iz relacije (57) za korekciju slobodne energije dobijamo:

$$F_1 = -kT \ln Z_1 = -NkT \ln \left( 1 + \frac{2\pi N}{V} \int_0^\infty f(r)r^2 dr \right). \quad (70)$$

- Iskoristićemo ponovo činjenicu da je  $x$  mala veličina. Tada za male vrednosti argumenta, logaritamsku funkciju možemo prikazati pomoću razvoja u red  $\ln(1 + x) \approx x$ . Dobijamo da je:

$$F_1 = -kTN^2 \frac{2\pi}{V} \int_0^{\infty} f(r)r^2 dr. \quad (71)$$

- Usvajanjem asimptotske aproksimacije, moguće je rešiti ovaj integral. Imamo da je:

$$F_1 = -kT \frac{N^2}{V} \left[ \underbrace{\left( -2\pi \int_0^{r_0} r^2 dr \right)}_{-a} + \underbrace{\left( 2\pi \int_{r_0}^{\infty} \frac{|\Phi|}{kT} r^2 dr \right)}_{+b/kT} \right] = kT \frac{N^2}{V} \left( a - \frac{b}{kT} \right), \quad (72)$$

gde su  $a$  i  $b/kT$  konstante. Ovde  $a$  zavisi od poluprečnika interakcije molekula, odnosno njegovih dimenzija, dok  $b$  zavisi od oblika potencijalne energije interakcije između čestica.

- Sada korekcija pritiska  $p_1$ , prema (58) postaje:

$$p_1 = - \left. \frac{\partial F_1}{\partial V} \right|_{T = \text{const.}} = \frac{kTN^2}{V^2} \left( a - \frac{b}{kT} \right) = n^2 (akT - b). \quad (73)$$

- Pritisak u realnom gasu  $p$  određen je, prema (58), sumom pritiska realnog gasa  $p_0$  i člana korekcije pritiska  $p_1$ :

$$p = p_0 + p_1 = nkT + n^2 (akT - b).$$

Sređivanjem ovog izraza tako da članovi sa temperaturom ostanu na desnoj strani, dobija se:

$$p + \frac{N^2}{V^2} b = kT \left[ \frac{N}{V} + a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right] = kT \frac{N}{V} (1 + an).$$

- Konstanta  $a$  je reda veličine  $r_0^3$ , tako da je proizvod  $an \approx \varepsilon \ll 1$ .

Uslov retkog gasa iskoristićemo i ovde:

Za male vrednosti  $x$ , red  $1 + x + x^2 + \dots$  možemo aproksimirati količnikom  $1/(1-x)$ . To znači da ćemo izraz  $(1+na)$  aproksimirati izrazom  $1/(1-na)$ , pa prethodni izraz postaje:

$$p + \frac{N^2}{V^2} b = kT \frac{N}{V} \frac{1}{1 - a \frac{N}{V}}.$$

- Konačno dobijamo relaciju kojom je određen pritiska kod realnog gasa:

$$\left( p + \frac{N^2}{V^2} b \right) (V - aN) = NkT. \quad (74)$$

- Ova relacija zove se *jednačina Van der Valsa*.

Primena ove jednačine u praksi pokazuje da ona vrlo tačno opisuje realan redak gas pri visokim temperaturama. Međutim u slučaju gustog gasa, ona je praktično neprimenljiva.

### Raspodela čestica realnog gasa u prostoru kada nema spoljašnjeg polja

- Funkcija gustine verovatnoće  $f_1(\mathbf{r}_1)$ , da neka uočena čestica ima određenu vrednost vektora položaja, bez obzira koliki joj je impuls, određena je izrazom:

$$f_1(\mathbf{r}_1) = \int f_N(\mathbf{X}) \frac{d\mathbf{X}}{d\mathbf{r}_1}. \quad (75)$$

- U stanju ravnoteže N čestična funkcija je kanonska raspodela Gibbsa:

$$f_N = \frac{e^{-\frac{H}{kT}}}{\int e^{-\frac{H}{kT}} d\mathbf{X}},$$

gde je Hamiltonijan sistema, kada nema spoljašnjeg potencijalnog polja, dat izrazom:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij}.$$



- Razdvajanjem Hamiltonijana na deo koji zavisi samo od impulsa i deo koji zavisi samo od koordinata dobijamo:

$$e^{-\frac{H}{kT}} = e^{-\frac{H(P)+H(R)}{kT}}.$$

Njegovom zamenom u kanonsku raspodelu Gibbsa, i unošenjem u relaciju (75) dobijamo:

$$f_1(\mathbf{r}_1) = \frac{\int e^{-\frac{H(P)}{kT}} dP \int e^{-\frac{H(R)}{kT}} \frac{dR}{dr_1}}{\int e^{-\frac{H(P)}{kT}} dP \int e^{-\frac{H(R)}{kT}} dR}$$

U ovom izrazu mogu se skratiti integrali po impulsu. Kako je:

$$e^{-\frac{H(\mathbf{R})}{kT}} = e^{-\frac{1}{kT} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij}} = \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}},$$

to prethodni izraz postaje:

$$f_1(\mathbf{r}_1) = \frac{\int \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} \frac{d\mathbf{R}}{d\mathbf{r}_1}}{\int \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} d\mathbf{R}}. \quad (76)$$

- Koordinatni početak je postavljen u tački gde se nalazi prva čestica, odnosno na mestu određenim vektorom položaja  $\mathbf{r}_1$ .  
Ovo premeštanje koordinatnog početka znači smenu promenljivih i uvođenje vektora  $\mathbf{l}$ .

Uvođenjem smene:  $\mathbf{l}_2 = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{l}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{l}_j = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{l}_N = \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_1$ ; dobija se :  $d\mathbf{l}_2 = d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{l}_N = d\mathbf{r}_N$ , pa za potencijalnu energiju interakcije imamo:

$$\Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|) = \Phi_{ij}(|\mathbf{l}_i - \mathbf{l}_j|),$$

a takođe i:

$$dR / d\mathbf{r}_1 = d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N = d\mathbf{l}_2 d\mathbf{l}_3 \dots d\mathbf{l}_N.$$

- Zamenom u relaciju (76) dobijamo:

$$f_1(\mathbf{r}_1) = \frac{\int \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} \prod_{i=2}^N d\mathbf{l}_i}{\int d\mathbf{r}_1 \int \prod_{1 \leq i < j \leq N} e^{-\frac{\Phi_{ij}}{kT}} \prod_{i=2}^N d\mathbf{l}_i}.$$

Integral koji se nalazi u brojiocu skraćuje se istim integralom u imeniocu i dobijamo:

$$f_1(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\int_V d\mathbf{r}_1} = \frac{1}{V}. \quad (77)$$

- Raspodela čestica u sudu je homogena.

### *Plazma-Kulonov gas*

- Posmatramo sistem potpuno jonizovane plazme koju čini mnoštvo naelektrisanih čestica.
- Razmatramo samo slučaj kulonovske interakcije (magnetno polje je zanemareno), pa se ovaj sistem zove *Kulonovski gas*.

- Za razliku od realnog gasa, gde je potencijalna energija kratkog dometa, ovde ona zavisi od rastojanja između čestica kao  $1/r$ , pa se aproksimacija retkog gasa ne može primeniti.
- Broj pozitivnih čestica je  $N_j$ , dok je broj negativnih  $N_e$ , a sistem plazme je elektroneutralan, pa je ispunjen uslov:

$$\sum_a N_a e_a = N_j e_j + N_e e_e = 0, \quad (78)$$

gde je  $a = e, j$ .

- Cilj: određivanje koncentracije pozitivnih  $n_j(\mathbf{r})$  i negativnih  $n_e(\mathbf{r})$  čestica, i potencijala električnog polja  $\phi(\mathbf{r})$ .
- Raspodela potencijala se određuje iz Poasonove jednačine:

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \mathbf{r}^2} = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon}. \quad (81)$$

gde je  $\phi(\mathbf{r})$  potencijal električnog polja,  $\rho(\mathbf{r})$  zapreminska gustina naelektrisanja,  $\epsilon$  dielektrična propustljivost sredine u kojoj se nalaze naelektrisane čestice.

- Izolovani sistem slobodnih naelektrisanih čestica nije statički stabilan. To znači da ne postoji minimum ukupne potencijalne energije ovakvog sistema.
- Naelektrisane čestice stvaraju sopstveno električno polje, pri čemu svaka čestica ovo polje vidi kao spoljašnje potencijalno polje.

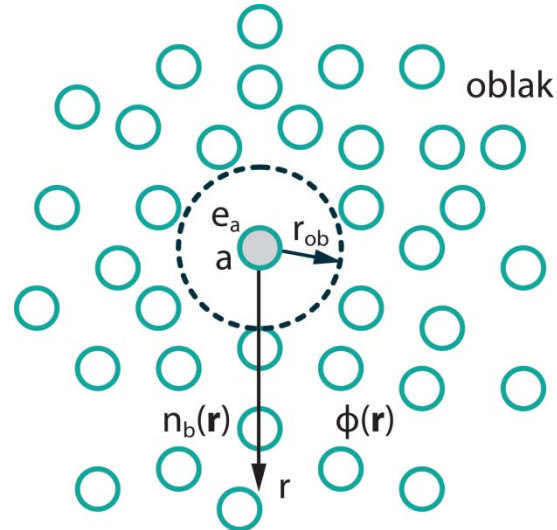
Kako čestica ima jako mnogo, to možemo smatrati da je za uočenu česticu oblak homogen.

- Poluprečnik  $r_{ob}$  je poluprečnik zamišljene sfere u kojoj nema nijedne čestice.

Koncentracija čestica u oblaku je  $n_b(\mathbf{r})$ , a potencijal električnog polja u njemu je  $\phi(\mathbf{r})$ .

Koncentracija čestica i potencijal u oblaku su simetrični, odnosno zavise samo od rastojanja  $r$  od koordinatnog početka, a ne i od uglova  $\theta$  i  $\varphi$ .

Dakle u oblaku je:  $n_b(\mathbf{r}) = n_b(r)$  i  $\phi(\mathbf{r}) = \phi(r)$ . Indeks  $b$  označava kako pozitivnu tako i negativnu česticu, pa je  $b = e, j$ .



- Koncentracija kako pozitivnih, tako i negativnih čestica u oblaku određena izrazom (50):

$$n_b(r) = n_{b0} e^{-\frac{e_b \phi(r)}{kT}} \quad (r \geq r_{ob}). \quad (82)$$

Ovde je  $n_{b0} = N_b/V$  koncentracija pozitivnih, odnosno negativnih čestica u oblaku za slučaj kada nema spoljašnjeg polja. Prema (77) ova raspodela je homogena.

- Zapreminska gustina naelektrisanja može se sada napisati kao:

$$\rho(r) = \sum_{b=e,j} e_b n_b(r). \quad (83)$$

- Poasonova jednačina napisana u sfernom koordinatnom sistemu je sada:



$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}.$$

- Kako je potencijal sferno simetrična funkcija, to članovi koji u ovom izrazu određuju promene po  $\theta$  i  $\varphi$  postaju jednaki nuli. Uvođenjem izraza (83) ova jednačina postaje:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r\phi)}{\partial r^2} = -\sum_b \frac{e_b n_b}{\varepsilon}, \quad (84)$$

gde je koncentracija  $n_b$  određena relacijom (82).

- Jednačina (84) je nelinearna parcijalna jednačina i nije analitički rešiva, ali se može rešiti aproksimacijom male perturbacije koja podrazumeva da je srednja vrednost kinetičke energije čestice mnogo veća od srednje vrednosti potencijalne energije.

- Uslov male perturbacije glasi:  $e_b \phi \ll kT$ . Uvodi se i parametar male perturbacije za koji važi:  $\eta \equiv e_b \phi / (kT) \ll 1$ .

Kada je ovaj uslov zadovoljen, relacija (82) može da se razvije u red. Ako se zadržimo na prvom članu imamo da je:

$$n_b = n_{b0} e^{-\frac{e_b \phi}{kT}} \approx n_{b0} \left( 1 - \frac{e_b \phi}{kT} \right), \quad (85)$$

tako da relacija (84) postaje:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r\phi)}{\partial r^2} = - \sum_{b=e,j} \frac{e_b n_{b0}}{\epsilon} + \phi \sum_{b=e,j} \frac{e_b^2 n_{b0}}{kT\epsilon} = \phi \sum_{b=e,j} \frac{e_b^2 n_{b0}}{kT\epsilon},$$

jer je prvi član  $\sum_{b=e,j} e_b n_{b0}$ , usled uslova elektroneutralnosti plazme, jednak nuli.

- Druga suma u ovoj relaciji zavisi od parametara tako da možemo uvesti smenu

$$\sum_{b=e,j} \frac{e_b^2 n_{b0}}{kT\epsilon} \triangleq \gamma^2.$$

Sada ova jednačina postaje:

$$\frac{d^2(r\phi)}{dr^2} - \gamma^2(r\phi) = 0,$$

A njeno rešenje glasi:

$$\phi(r) = \frac{C_1}{r} e^{-\gamma r} + \frac{C_2}{r} e^{\gamma r} \quad (r \geq r_{ob}).$$

- Konstanta  $C_2$  određena je iz uslova da je potencijal u beskonačnosti konačan, odnosno zbog toga je  $C_2 = 0$ .

Konstanta  $C_1$  određena je iz uslova neprekidnosti normalne komponente vektora indukcije  $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$ , na granici prelaza iz oblasti praznog prostora u oblak, na mestu  $r = r_{ob}$ .

Sa strane čestice a, normalna komponenta vektora indukcije je:

$$\varepsilon E_{ob} + \varepsilon \frac{e_a}{4\pi\varepsilon r_{ob}^2},$$

gde je  $E_{ob}$  električno polje koje oblak stvara u oblasti oko čestice a. Kako je usvojeno da je oblak sferno simetričan, to je ovo polje jednako nuli.

Sa strane oblaka, normalna komponenta vektora indukcije je:

$$-\varepsilon \left. \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \right|_{\mathbf{r} = \mathbf{r}_{ob}} = \frac{\varepsilon C_1}{r_{ob}} e^{-\gamma r_{ob}} \left( \gamma + \frac{1}{r_{ob}} \right).$$

Izjednačavanjem ova dva izraza za konstantu  $C_1$  dobijamo:

$$C_1 = \frac{e_a e^{\gamma r_{ob}}}{4\pi\epsilon(1 + \gamma r_{ob})}.$$

- Konačno za električni potencijal u oblaku dobijamo:

$$\phi(r) = e_a \frac{e^{-\gamma(r-r_{ob})}}{4\pi\epsilon(1 + \gamma r_{ob})r}, \quad r \geq r_{ob}. \quad (86)$$

- Zamenom u relaciju (85), dobijamo da je koncentracija naelektrisanih čestica u oblaku, kako pozitivnih ( $b = i$ ), tako i negativnih ( $b = e$ ), određena izrazom:

$$n_b = n_{b0} \left[ 1 - \frac{e_a e_b}{4\pi\epsilon kT(1 + \gamma r_{ob})r} e^{-\gamma(r-r_{ob})} \right], \quad r \geq r_{ob}. \quad (87)$$

- Iz ovih izraza se vidi da za  $\gamma r \gg 1$ , eksponencijalni član u ova dva izraza naglo pada, te imamo da je na rastojanjima  $r \gg 1/\gamma$  potencijal električnog polja praktično zanemarljiv, a koncentracija čestica odgovara homogenoj koncentraciji  $n_{b0}$ .

Zbog toga se veličina  $r_D = 1/\gamma$  usvaja kao karakteristična veličina kod plazme. Naziva se *poluprečnik Debaja*.

Na rastojanjima većim od  $r_D$ , potencijal čestice biva ekranizovan oblakom, a koncentracija čestica u oblaku praktično je homogena.

- Uvodeći ovaj novi parametar plazme možemo uslov male perturbacije napisati na drugi način. Kako je:

$$r_D = \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\sqrt{\sum_b \frac{e_b^2 n_{b0}}{\epsilon k T}}} = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{\sum_b n_{b0} e_b^2}} \approx \sqrt{\frac{\epsilon k T}{n e^2}}, \quad (88)$$

pri čemu je  $n_{b0} \approx n_{a0} \approx n_0 \approx N/V$ , a  $e_a \approx e_b \approx e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  C, imamo da je :

$$\frac{1}{r_D^3 n} \approx \frac{e^2}{\epsilon k T} \left( \frac{n e^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} = \left( \frac{e^2 n^{1/3}}{\epsilon k T} \right)^{3/2}. \quad (89)$$

- Za srednju vrednost potencijalne energije čestice, u električnom polju ostalih, može napisati približan izraz:  $e_b \phi \approx e^2 / (4\pi\epsilon r_s) = e^2 n^{1/3} / \epsilon$ , gde je  $r_s$  srednje rastojanje između čestica, za koje je važi relacija  $r_s^{-3} \approx n$ .

- Uslov male perturbacije može sada napisati kao:

$$\eta = \frac{e\phi}{kT} \approx \frac{e^2 n^{1/3}}{\epsilon kT} \ll 1. \quad (90)$$

- Koristeći poluprečnik Debya, iz relacija (89) i (90), možemo uvodeći *plazmeni parametar*  $\mu$ , napisati uslov male perturbacije:

$$\mu \equiv \frac{1}{nr_D^3} \ll 1. \quad (91)$$

- U tzv. razređenoj plazmi, kada se čestice ponašaju dovoljno slobodno jer je  $\mu \ll 1$ , koncentracija čestica u sferi Debaja treba da je velika. To ukazuje da su tada dominantni kolektivni procesi.



## Veličine stanja Kulonovog gasa

- Izvođenje izraza za unutrašnju energiju, slobodnu energiju, pritisak i entropiju kulonovskog gasa.
- Polazi se od Hamiltonijana koji određuje ukupnu kinetičku energije čestica  $H(P)$  i Hamiltonijana ukupne potencijalne energije interakcije naelektrisanih čestica  $H(R)$ , pri čemu je potencijal spoljašnjeg polja je zanemaren.
- Razdvajanje Hamiltonijana daje sledeći izraz:

$$U = \bar{H} = \frac{1}{Z} \int [H(P) + H(R)] e^{-\frac{H(P)+H(R)}{kT}} dP dR \quad (92)$$
$$= \overline{H(P)} + \overline{H(R)} = U_{id} + U_{el}.$$

gde je  $U_{id}$  unutrašnja energija idealnog gasa, a  $U_{el}$  unutrašnja energija usled dejstva naelektrisanih čestica.

- Unutrašnju energiju usled dejstva naelektrisanih čestica, odnosno unutrašnju energiju električnog polja, odredićemo kao sumu srednjih vrednosti potencijalne energije pojedinih čestica.
- Neka je  $\phi_a$  vrednost električnog potencijala koji oblak stvara oko uočene čestice  $a$ , pri čemu se može pretpostaviti da je polje homogeno.
- Vrednost ovog električnog polja oko čestice ( $r \leq r_{ob}$ ) je nula, pa je odgovarajući potencijal konstantan i praktično isti za sve čestice:  $e_a \phi_a$ .
- Unutrašnja energija električnog polja  $U_{el}$  određena je sumom ovih potencijalnih energija pojedinih čestica, po svim česticama sistema. Međutim, kako se svaka čestica pojavljuje

jednom kao sama a drugi put u oblaku, to treba uzeti polovinu ove sume, odnosno:

$$U_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_a e_a \phi_a N_a . \quad (93)$$

- Vrednost potencijala  $\phi_a$  odredićemo iz uslova da je potencijal u oblaku  $\phi$ , na granici  $r = r_{\text{ob}}$  (slika 20), jednak sumi potencijala koji stvara oblak  $\phi_a$  i potencijala tačkastog naelektrisanja, odnosno čestice a. Imamo:

$$\phi \Big|_{r = r_{\text{ob}}} = \phi_a + \frac{e_a}{4\pi\epsilon r} \Big|_{r = r_{\text{ob}}} . \quad (94)$$

- Iz relacije (86), za  $\phi \Big|_{r = r_{\text{ob}}}$  dobijamo:

$$\phi \Big|_{r = r_{ob}} = \frac{e_a}{4\pi\epsilon(1 + \gamma r_{ob})r_{ob}},$$

tako da sada relacija (94) postaje:

$$\phi_a = \frac{e_a}{4\pi\epsilon(1 + \gamma r_{ob})r_{ob}} - \frac{e_a}{4\pi\epsilon r_{ob}}.$$

- Kako je  $r_s^{-3} \approx n$ , to iz uslova (91) dobijamo da je  $r_D \gg r_s$ . Srednje rastojanje između čestica  $r_s$  je reda veličine poluprečnika oblaka  $r_{ob}$ , te imamo da je  $r_D \gg r_{ob}$ , odnosno da je  $\gamma r_{ob} \ll 1$ . Sada možemo primeniti razvoj u red, zadržavajući se na prvom članu:

$$\frac{1}{1 + \gamma r_{ob}} \approx 1 - \gamma r_{ob}.$$

- Potencijal kojim oblak deluje na česticu iznosi:

$$\phi_a = -\frac{e_a \gamma}{4\pi\epsilon} = -\frac{e_a}{4\pi\epsilon r_D}. \quad (95)$$

- Korišćenjem definicije za  $\gamma$ , unutrašnja energija električnog polja (93) postaje:

$$\begin{aligned} U_{\text{el}} &= -\frac{1}{2} \sum_a \gamma e_a^2 \frac{N_a}{4\pi\epsilon} \\ &= -\frac{(VT)^{-1/2}}{2} \sum_a \left( \sum_a e_a^2 \frac{N_a}{\epsilon k} \right)^{1/2} e_a^2 \frac{N_a}{4\pi\epsilon} = -C_0 (VT)^{-1/2} \end{aligned} \quad (96)$$

- Statistička suma se može napisati kao:

$$Z = \int e^{-\frac{H(P)+H(R)}{kT}} dP dR = Z_{\text{id}} Z_{\text{el}}. \quad (97)$$

- Odavde je slobodna energija izražena u funkciji dva člana, prvi za slučaj idealnog gasa a drugi korekcije:

$$F = -kT \ln Z = F_{id} + F_{el}.$$

- Pošto imamo izraz za korekciju unutrašnje energije  $U_{el}$ , odredićemo vezu između unutrašnje energije i slobodne energije gasa, a odatle izračunati deo korekcije za pritisak i entropiju.

Polazeći od izraza za statističku sumu (97), njegovim diferenciranjem po temperaturi, dobijamo:

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \int \frac{H}{k} \frac{1}{T^2} e^{-H/kT} dX = \frac{Z}{kT^2} \int \frac{H}{Z} e^{-H/kT} dX = \frac{Z}{kT^2} U .$$

Kako je  $F/T = -k \ln Z$ , imamo da je:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) = -\frac{k}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = -\frac{U}{T^2}.$$

- Integracijom ovog izraza po temperaturi, kada je za unutrašnju energiju korišćena relacija (96), dobijamo deo korekcije slobodne energije usled električne interakcije:

$$\begin{aligned} F_{\text{el}} &= -T \int \frac{U_{\text{el}}}{T^2} dT = T \int C_0 V^{-1/2} T^{-5/2} dT \\ &= -\frac{2}{3} C_0 V^{-1/2} T^{-1/2} \end{aligned}, \quad (98)$$

gde je:  $C_0 = \frac{k}{8\pi} \sum_a \left( \frac{e_a^2 N_a}{\epsilon k} \right)^{3/2}$ , a početna vrednost za slobodnu energiju je nula.

- Za pritisak dobijamo izraz:

$$p = p_{\text{id}} + p_{\text{el}} = p_{\text{id}} - \left. \frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial V} \right|_{T = \text{const.}} = p_{\text{id}} - \frac{1}{3} C_0 V^{-3/2} T^{-1/2},$$

a za entropiju:

$$S = S_{\text{id}} + S_{\text{el}} = S_{\text{id}} - \left. \frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial T} \right|_{V = \text{const.}} = S_{\text{id}} - \frac{1}{3} C_0 T^{-3/2} V^{-1/2}.$$

→ Pritisak gasa smanjuje u odnosu na pritisak kod idealnog gasa, dok se u slučaju realnog gasa pritisak povećava.