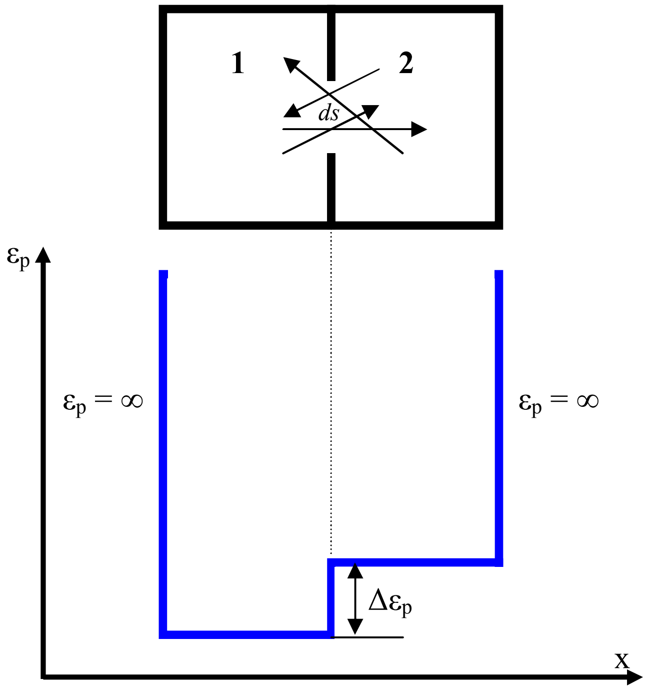
Boltzmann-eloszlás:
a molekulák térbeli eloszlása potenciálos erőtérben

Tegyük fel, hogy két doboz (**1** és **2**) közös oldalán lévő lyukon (*ds*) keresztül molekulák átáramolhatnak mindkét, 1→2 és 2→1, irányban.



1 ábra Dobozok közötti áramlás és potenciálos dobos (kék színű)

Továbbá, feltételezzük, hogy energiailag az **1** és **2** doboz nem egyenjogú, 1→2 átáramláshoz a részecskének bizonyos potenciálfalat ($\Delta\varepsilon_p$) le kell küzdenie, azaz ún. potenciáldoboz ebben az esetben lépcsős alakú (1 ábra). Az 2→1 irányban, a részecske potenciálos energia, tehát, csökken $\Delta\varepsilon_p$-vel. Az ε_p két szélső értéke azt szimbolizálja, hogy egy molekula dobozból való kivezetéséhez végtelen munkát kell végezni.
További levezetések a dinamikus egyensúly feltételével végezünk. Dinamikus egyensúly egy folyamatban akkor áll elő, amikor a megfordítható reakció oda és visszaalakulási sebessége megegyezik. Ekkor makroszkopikusan szemlélve a rendszer sem kvantitativ, sem kvalitativ változást nem tapasztalunk, miközben mikroszkopikusan az ellentétes irányú elemi folyamatok szüntelenül végbemennek. A dinamikus egyensúly ideális állapotnak tekinthető, hiszen a természetben az apró, perturbáló hatásoknak köszönhetően tulajdonképpen semmilyen dinamikus rendszer makroszkopikusan nyugalomban.
Tekintsünk egydimenziós esetet, amikor a *ds*-re normál vektor ($d\vec{s}$) x-irányú és tegyük fel, hogy az impulzus vektorok kizárólag x-komponensük szenved változásokat. Akkor időegységre eső 1→2 áramlású molekulák száma, amelyeknek az impulzusaik $d\Omega$-ból (ld. Maxwell-eloszlást):

$$d\vec{\mathbf{j}}\cdot d\vec{\mathbf{s}}=\frac{n(\vec{\mathbf{p}}\cdot d\vec{\mathbf{s}})}{m_0(2\pi m_0kT)^{3/2}}\exp\left(-\frac{p^2}{2m_0kT}\right)d\Omega=$$

$$=dj_x ds=\frac{p_x n_1}{m_0(2\pi m_0kT_1)^{3/2}}\exp\left(-\frac{p^2}{2m_0kT_1}\right)d\Omega ds,$$

ahol dj_x a $d\vec{\mathbf{j}}$ áramlássűrűség vektornak az x-komponense; áramlássűrűség vektornak az iránya az áram sebesség vektorával megegyezik, nagysága pedig az egységnyi felületen, egységnyi idő alatt átáramolt részecskék számát adja. Az utóbbi képletben, T_1 és n_1 rendre az **1** dobozban lévő gáz hőmérséklete és a molekulák koncentrációja.

A dinamikus egyensúly alapján, az 1→2 és 2→1 (dj_x') áramra:

$$dj_x ds=dj_x' ds\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\frac{p_x n_1}{m_0(2\pi m_0kT_1)^{3/2}}\exp\left(-\frac{(p)^2}{2m_0kT_1}\right)dp_x dp_y dp_z= \qquad \text{(A)}$$

$$=\frac{p_x' n_2}{m_0(2\pi m_0kT_2)^{3/2}}\exp\left(-\frac{(p')^2}{2m_0kT_2}\right)dp_x' dp_y' dp_z'$$

Az energia megmaradásának törvénye szerint az energia balansz a ds előtt és utána a következő

$$\frac{p_x^2}{2m_0}=\Delta\varepsilon_p+\frac{(p_x')^2}{2m_0} \qquad \text{(B)}$$

Mind 1→2, mind 2→1 átjáratnál az impulzus y- és z-komponense változatlan, azért

$$dp_y=dp_y',\quad dp_z=dp_z'.$$

és az (A) egyenlet

$$\frac{n_1}{m_0(2\pi m_0kT_1)^{3/2}}\exp\left(-\frac{(p)^2}{2m_0kT_1}\right)d\left(\frac{p_x^2}{2m_0}\right)=\frac{p_x' n_2}{m_0(2\pi m_0kT_2)^{3/2}}\exp\left(-\frac{(p')^2}{2m_0kT_2}\right)d\left(\frac{(p_x')^2}{2m_0}\right)$$

Mivel $\Delta\varepsilon_p=áll.$, a (B) egyenletből következik, hogy

$$d\left(\frac{p_x^2}{2m_0}\right)=d\left(\frac{(p_x')^2}{2m_0}\right),$$

így

$$\frac{n_1}{m_0(2\pi m_0kT_1)^{3/2}}\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m_0kT_1}\right)=\frac{p_x' n_2}{m_0(2\pi m_0kT_2)^{3/2}}\exp\left(-\frac{(p_x')^2+(p_y')^2+(p_z')^2}{2m_0kT_2}\right).$$

Mivel $p_y^2=(p_y')^2$ és $p_z^2=(p_z')^2$, az utolsó egyenlet a következő alakját ölti fel

$$\frac{n_1}{m_0(2\pi m_0kT_1)^{3/2}}\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m_0kT_1}\right)=\frac{p_x' n_2}{m_0(2\pi m_0kT_2)^{3/2}}\exp\left(-\frac{(p_x')^2+p_y^2+p_z^2}{2m_0kT_2}\right).$$

A (B) egyenlet használatával:

$$\frac{n_1}{m_0\left(2\pi m_0 kT_1\right)^{3/2}}\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m_0kT_1}\right)=\frac{p_x' n_2}{m_0\left(2\pi m_0 kT_2\right)^{3/2}}\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_p}{kT_2}\right)\exp\left(-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m_0kT_2}\right).$$

Minthogy az utolsó egyenlet érvényessége nem függhet az impulzus meghatározott értékétől, a p_x, p_y, és p_z komponensek jelenléte megengedhetetlen és ezek kiküszöbölése csak a

$$T = T_1 = T_2$$

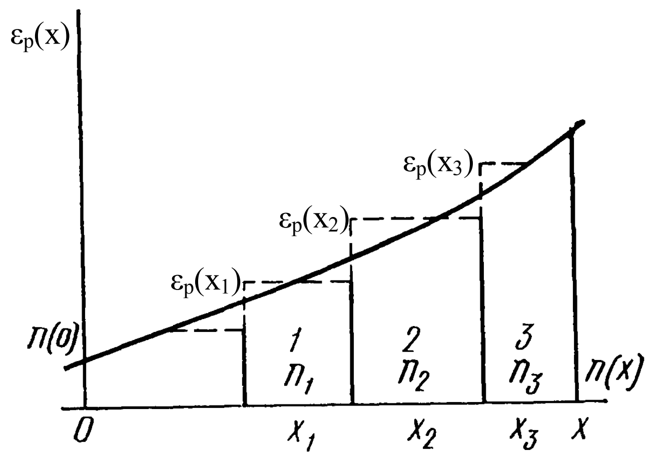
feltétel mellet lehetséges.

Tehát, a Boltzmann eloszlás:

$$n_1 = n_2 \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_p}{kT}\right)$$

$$n_2 = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_p}{kT}\right) \qquad \text{(C)}$$

Az imént levezetett Boltzmann eloszlás nem csak lépcsős alakú potenciálos energiaváltozásra érvényes, hanem a $\varepsilon_p(x)$ folyamatos változására általánosítható is.



2 ábra $\varepsilon_p(x)$ folyamatos változás és annak lépcsős közelítése

Követve a 2 ábrát:

$$n_2 = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{p21}}{kT}\right)$$

$$n_3 = n_2 \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{p32}}{kT}\right)$$

$$\Delta\varepsilon_{p21} = \varepsilon_p(x_2) - \varepsilon_p(x_1)$$
$$\Delta\varepsilon_{p32} = \varepsilon_p(x_3) - \varepsilon_p(x_2)$$
$$n_3 = n_2 \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{p32}}{kT}\right) = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{p21}}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{p32}}{kT}\right) = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{p21} + \Delta\varepsilon_{p32}}{kT}\right) =$$
$$= n_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p(x_2) - \varepsilon_p(x_1) + \varepsilon_p(x_3) - \varepsilon_p(x_2)}{kT}\right) = n_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p(x_3) - \varepsilon_p(x_1)}{kT}\right)$$
$$n(x) = n(0)\exp\left(-\frac{\varepsilon_p(x) - \varepsilon_p(0)}{kT}\right)$$

Az utolsó képlet nem csak egy (x) irányban jogos, hanem két tetszőleges helyre ($\vec{\mathbf{r}}_1$ és $\vec{\mathbf{r}}_2$ helyvektorral) is érvényes

$$n(\vec{\mathbf{r}}_2) = n(\vec{\mathbf{r}}_1)\exp\left(-\frac{\varepsilon_p(\vec{\mathbf{r}}_2) - \varepsilon_p(\vec{\mathbf{r}}_1)}{kT}\right)$$

Gravitációs erőtérben, ahol

$$\varepsilon_p = m_0 g z\,,$$

a (C) képletet a

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{m_0 g z}{kT}\right)$$

alakban átírhatjuk ($p_0 \approx 1\,\mathrm{bar}$, $p(z)$ a nyomásváltozás a magasság (z) függvényében), ami nem más, mint a Boltzmann barommetrikus magasságformula.