

Gibbs-tér

Gibbs féle eloszlás

Be kell vezetnünk a tárgyalásban, a képletek és megfogalmazások kompaktosabb alakja kedvéért, úgy nevezett μ -tér, amelynek a dimenziója 6; 6 tengelye van, 3 (x,y,z) egy részecske koordinátájának és 3 (p_x, p_y, p_z) az impulzusának megadására. Tehát, ha egy molekula egy adott pontban a μ -térben áll, akkor ismerjük a pont térbeli pozícióját és impulzusát. Elemi térfogatot μ -térben ($d\gamma$) a következő szorzattal definiálható:

$$d\gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z = d\tau d\Omega . \quad (1)$$

Most, Maxwell-Boltzmann eloszlás ismeretében, a következő felírható

$$dN = C_N \exp\left(-\frac{\varepsilon_p(\vec{r}) + p^2/2m_0}{kT}\right) d\gamma , \quad (2)$$
$$C_N = \frac{N}{\int \exp\left(-\frac{\varepsilon_p(\vec{r}) + p^2/2m_0}{kT}\right) d\gamma} ,$$

ahol dN a $d\gamma$ -n belül lévő molekulák átlagszáma. Valószínűsége annak, hogy egy molekula $d\gamma$ -ban van

$$dW = \frac{dN}{N} = C_w \exp\left(-\frac{\varepsilon_p(\vec{r}) + p^2/2m_0}{kT}\right) d\gamma , \quad C_w = \frac{C_N}{N} , \quad (3)$$

vagy, véve figyelembe, hogy $\varepsilon_p(\vec{r}) + p^2/2m_0$ egy molekula teljes energiája (ε):

$$dW = C_w \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\gamma . \quad (4)$$

A konstans C_w a normálizáció feltételből meghatározható

$$\int dW = C_w \int \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\gamma = 1 \Rightarrow C_w = \left[\int \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\gamma \right]^{-1} . \quad (5)$$

Tekintsük most valószínűségét annak ($dW(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2)$), hogy molekula **1** $d\gamma_1$ -be, molekula **2** pedig $d\gamma_2$ -be kerül. Ha molekulák közötti kölcsönhatás elhanyagolható, akkor a két esemény függetlennek tarthatjuk és

$$\begin{aligned} dW(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2) &= dW(\vec{r}_1, \vec{p}_1) \cdot dW(\vec{r}_2, \vec{p}_2) = \\ &= C_w \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) d\gamma_1 \cdot C_w \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right) d\gamma_2 = C_w^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}\right) d\gamma_1 d\gamma_2. \end{aligned} \quad (6)$$

Általános esetben, ha N molekuláról van szó, a valószínűsége annak az állapotnak, hogy **1** molekula $d\gamma_1$ -be, molekula **2** $d\gamma_2$ -be, **N** molekula $d\gamma_N$ -be kerül, a következő

$$\begin{aligned} dW(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2; \dots; \vec{r}_N, \vec{p}_N) &= dW(\vec{r}_1, \vec{p}_1) \cdot dW(\vec{r}_2, \vec{p}_2) \cdot \dots \cdot dW(\vec{r}_N, \vec{p}_N) = \\ &= C_w^N \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N}{kT}\right) d\gamma_1 d\gamma_2 \dots d\gamma_N \end{aligned} \quad (7)$$

A gáz teljes energia a molekulák energiájának összegeként kifejezhető

$$E(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2; \dots; \vec{r}_N, \vec{p}_N) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N \quad (8)$$

A μ -tér általánosítása (N darab részecskére) új teret, Γ -teret, ad, amelynek az elemi térfogata a következő

$$\begin{aligned} d\Gamma &= dx_1 dy_1 dz_1 dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} dx_2 dy_2 dz_2 dp_{x2} dp_{y2} dp_{z2} \dots dx_N dy_N dz_N dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN} = \\ &= d\tau_1 d\Omega_1 d\tau_2 d\Omega_2 \dots d\tau_N d\Omega_N = d\gamma_1 d\gamma_2 \dots d\gamma_N \end{aligned} \quad (9)$$

Célszerű a következő (F) funkció bevezetése:

$$C_w^N \equiv \exp(F/kT) \Rightarrow F = kT \ln(C_w^N). \quad (10)$$

Így, képlet (7) a Gibbs-eloszlást definiálja:

$$dW(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \vec{r}_2, \vec{p}_2; \dots; \vec{r}_N, \vec{p}_N) = \exp\left(\frac{F - E}{kT}\right) d\Gamma. \quad (11)$$

Alá kell húznunk, hogy a Maxwell-Boltzmann eloszlás ellenére, ahol egy molekula állapotáról van szó), Gibbs-eloszlás egy N molekulából álló gáz állapotának valószínűségét határozza meg.

A (11) egyenletben álló F a gáz szabad energia, amelyet a normálizáció feltétel szabja meg:

$$\int dW = \int \exp\left(\frac{F - E}{kT}\right) d\Gamma = \exp\left(\frac{F}{kT}\right) \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\Gamma = 1, \quad (12)$$

vagy

$$F = -kT \ln Z, \quad (12)$$

ahol a

$$Z = \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\Gamma \quad (13)$$

az állapot-integrálnak nevezik.