Лекция 28 Распределение Максвелла молекул газа по скоростям.

§1. Статистический метод. Элементы теории вероятностей.

Как уже отмечалось в предыдущих лекциях, наряду с термодинамическим методом, при описании тепловых явлений используют и статистический метод, при котором, исходя из законов движения отдельных микрочастиц и используя аппарат теории вероятностей, выводят так называемые статистические распределения для различных физических величин, например для координат микрочастиц, для скоростей или импульсов микрочастиц, для энергий микрочастиц и т.д. С помощью полученных статистических распределений вычисляют затем макровеличины, определяющие состояние термодинамической системы.

Обсудим некоторые элементы теории вероятностей, необходимые для дальнейшего.

Определение. Пусть A – некоторая физическая наблюдаемая (физическая величина), принимающая дискретное значения $\{a_i\}$.

1°. Величина $w_i = \frac{n(a_i)}{N}$, где $n(a_i)$ – число выпадений значения a_i при измерениях наблюдаемой A и N – полное число измерений, называется вероятностью получения значения a_i наблюдаемой A при измерениях.

2°. Среднее значение наблюдаемой A:

$$\langle a \rangle = \sum_i a_i \frac{n(a_i)}{N} = \sum_i a_i w_i .$$

3°. Нормировка вероятностей:

$$\sum_i w_i = 1$$ – сумма всех вероятностей,

т.е. вероятность любого значения наблюдаемой A равна единице.

Часто встречаются наблюдаемые, принимающие непрерывные значения. Для таких наблюдаемых принимаются аналогичные определения.

Определение. Пусть A – некоторая физическая наблюдаемая, принимающая непрерывный ряд значений $\{a\}$.

1°. Величина $dw(a) = f(a)\,da$ – вероятность наблюдать при измерении A значение наблюдаемой A в интервале $(a, a+da)$. $f(a)$ – плотность вероятности. Очевидно, $dw(a)$ – аналог величины w_i для дискретных значений a_i наблюдаемой A.

2°. Среднее значение наблюдаемой A:

$$\langle a \rangle = \int a\,dw(a) = \int a f(a)\,da$$

(по области всех значений a)

3°. Нормировка вероятностного распределения:

$$\int dw(a) = \int f(a)\,da = 1$$

(инт. – по области всех значений a)

Из одномерных вероятностных распределений можно строить более сложные, многомерные распределения. Приведем соответствующие определения.

Определение. Пусть A и B две наблюдаемые с вероятностными распределениями:

$$dw(a) = f(a)\,da, \quad dw(b) = g(b)\,db$$

Если A и B независимы, т.е. измерение одной наблюдаемой не влияет на измерение другой, то в этом случае справедлив закон умножения вероятностей и можно ввести двумерное вероятностное распределение:

$$dw(a,b) \stackrel{def}{=} dw(a)\,dw(b) = f(a)\,g(b)\,da\,db$$ — вероятность найти при измерении A и B их значения a и b в интервалах $(a, a+da)$ и $(b, b+db)$.

§2. Вывод распределения Максвелла молекул газа по скоростям.

Рассмотрим газ из точечных микрочастиц, совершающих хаотическое тепловое движение, в некотором объеме V, при температуре T и давлении P. Предполагаем, что газ находится в состоянии термодинамического равновесия, чему как раз и соответствуют определенные значения P, T.

Ясно, что молекулы газа как-то распределены по скоростям, причем скорости v_x, v_y и v_z, т.е. проекции $\vec{v}$, принимают непрерывные значения. Будем считать, что направления движения микрочастиц газа, вдоль осей x, y и z равноправны и независимы друг от друга.

Введём одномерные распределения частиц газа по скоростям:

$$dw(v_x) = f(v_x)\,dv_x, \quad dw(v_y) = f(v_y)\,dv_y, \quad dw(v_z) = f(v_z)\,dv_z$$

В силу равноправия всех направлений движения частиц плотности вероятности указанных распределений даются одной и той же функцией f!

Поскольку движение частиц газа происходит в трёхмерном пространстве, то и распределение этих частиц по скоростям должно быть трёхмерным:

$$dw(\vec{v}) = g(\vec{v})\,d^3v = g(\vec{v})\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$ — вероятность наблюдать значение скорости $\vec{v}$ в интервале $(\vec{v}, \vec{v}+d\vec{v})$, т.е. v_x в интервале (v_x, v_x+dv_x), v_y в инт. (v_y, v_y+dv_y) и т.д.

Так как значения проекций скоростей v_x, v_y, v_z независимы, то согласно закону умножения вероятностей

$$dw(\vec{v}) = g(\vec{v})\,dv_x\,dv_y\,dv_z = f(v_x)\,f(v_y)\,f(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z.$$

В силу изотропности пр-ва (т.е. равноправия всех движений, вдоль осей x, y и z), ф-ция $g(\vec{v})$ д. зависеть от $|\vec{v}|$: т.е. $g(\vec{v}) = g(\vec{v}^2)$, имеем, таким образом

$$g(\vec{v}^2) = f(v_x^2)\,f(v_y^2)\,f(v_z^2)$$ — некоторое функциональное уравнение.

ф-ции f также зависят от v_x^2, v_y^2 и v_z^2.

Полученное функциональное уравнение налагает серьёзные ограничения на вид функций $f(\vartheta_x^2)$, $f(\vartheta_y^2)$, $f(\vartheta_z^2)$ и $g(\vec{v}^2)$.

NB Данное функциональное уравнение

$$g(\vec{v}^2) = f(\vartheta_x^2)\, f(\vartheta_y^2)\, f(\vartheta_z^2)$$

может быть легко решено следующим образом.

Предполагаем, что участвующие в рассмотрении функции достаточное число раз дифференцируемы. Имеем из последнего уравнения, дифференцируя его по ϑ_x:

$$\frac{dg(v^2)}{dV}\frac{dV}{dv_x} = \frac{df(\vartheta_x^2)}{dv_x} f(\vartheta_y^2) f(\vartheta_z^2) = \frac{dg(v^2)}{dV}\frac{V_x}{V}$$

$$\left(\vec{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \Longrightarrow v\frac{dV}{dV_x} = v_x\frac{d\vartheta_x}{dV_x} = \vartheta_x \right)$$

Разделив последнее уравнение на $g(v^2)$, получим:

$$\frac{1}{g(v^2)V}\frac{dg(v^2)}{d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta_x f(\vartheta_x^2)}\frac{df(\vartheta_x^2)}{d\vartheta_x} \stackrel{def}{=} -\frac{\alpha}{2} = const < 0$$

Слева и справа в последнем равенстве стоят различные функции различных аргументов V и V_x, такие функции могут совпадать лишь в том случае, если обе они принимают постоянные значения, равные друг другу. Из физических соображений выбрано число $-\alpha/2 < 0$, что соответствует нер-ву $\frac{d(f(\vartheta_x^2))}{d\vartheta_x} < 0$ при $\vartheta_x > 0$ и $\frac{df(\vartheta_x^2)}{d\vartheta_x} < 0$ при $\vartheta_x < 0$,

NB т.е. с увеличением $|\vartheta_x|$ вероятности наблюдать большие значения скоростей $|\vartheta_x|$, $|\vartheta_y|$ и $|\vartheta_z|$ должны убывать.

Полученное дифференциальное уравнение

$$\frac{df(\vartheta_x^2)}{f(\vartheta_x^2)} = -\frac{\alpha}{2}\vartheta_x d\vartheta_x$$

легко интегрируется:

$$\int \frac{df}{f} = \ln(f(\vartheta_x^2)) = -\alpha\vartheta_x^2 + \ln A,$$

т.е. имеем в результате

$$f(\vartheta_x^2) = A e^{-\alpha\vartheta_x^2}.$$

Условие нормировки вероятности даёт возможность определить константу A:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\vartheta_x f(\vartheta_x^2) = A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\vartheta_x^2\alpha} d\vartheta_x = 1.$$

Пределы интегрирования по скоростям ϑ_x выбраны бесконечными, что противоречит теории относительности, согласно которой эти пределы д. быть равны $(\pm c)$, но значения скорости света сами по себе велики.

$$\Rightarrow \quad A = \frac{1}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} dv_x e^{-\alpha v_x^2}} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}},$$

здесь использовано значение интеграла Пуассона

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$ — будет получено в курсе мат. анализа.

Получить это значение довольно просто можно, используя двукратный интеграл

$$I^2 = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} \cdot \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\alpha y^2} = \iint dx dy e^{-\alpha(x^2+y^2)},$$

перейдя к интегрированию в цилиндрических координатах ρ и φ: $dx dy = \rho d\rho d\varphi$, $x^2+y^2=\rho^2$, $\int\limits_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$

$$\Rightarrow I^2 = 2\pi \int\limits_0^{+\infty} \rho d\rho e^{-\alpha\rho^2} = \pi/\alpha \rightarrow I = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Таким образом, одномерное распределение микрочастиц газа по скорости v_x, или распределение Максвелла (названо в честь англ. учёного — Джеймса Клерка Максвелла), имеет вид:

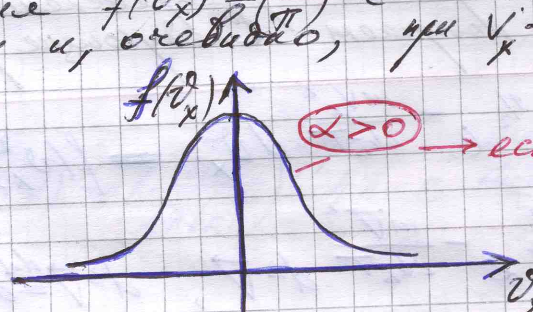
$$dw(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_x^2} dv_x$$

Трёхмерное распределение Максвелла микрочастиц газа по скоростям получается перемножением одномерных:

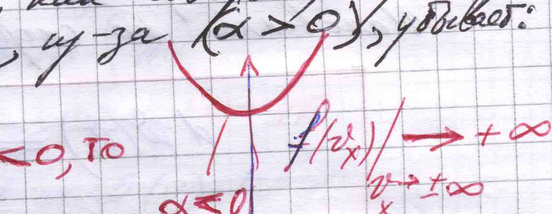
$$dw(\vec{v}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v_x^2} \cdot e^{-\alpha v_y^2} \cdot e^{-\alpha v_z^2} dv_x dv_y dv_z =$$

$$= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha \vec{v}^2} d^3\vec{v}, \quad d^3\vec{v} \overset{def}{=} dv_x dv_y dv_z.$$

Функция $f(v_x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha v_x^2}$ имеет, как говорят, Гауссову форму и, очевидно, при $v_x \to \pm\infty$, из-за $(\alpha > 0)$, убывает:

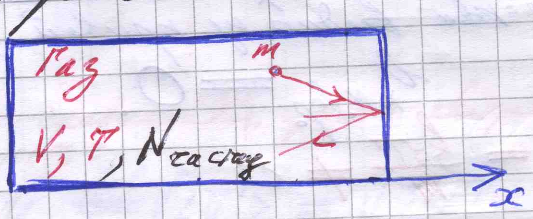


→ если бы $\alpha < 0$, то



$\alpha < 0$ — не м. быть из физич. соображений.

Остается определить параметр α и прояснить его физический смысл. Для этого, используя полученное распределение по скоростям, вычислим давление газа на стенку сосуда.



Газ находится в сост. термод. равновесия при температуре T в сосуде объемом V, в газе — N частиц.

Для вычисления давления газа на стенку будем использовать основное уравнение молекулярно-кинетической теории:

$$P = \frac{\langle F_x \rangle}{S} = \frac{1}{S}\left\langle \frac{dP_x}{dt} \right\rangle = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\left\langle \frac{m\vec{V}^2}{2} \right\rangle$$

Это уравнение было получено в одной из предыдущих лекций. Среднее значение квадрата скорости микрочастиц как раз может быть строго подсчитано с использованием полученного распределения Максвелла микрочастиц газа по скоростям:

$$\langle \vec{V}^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle =$$

$$= 3\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x^2)\, dv_x = 3\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x$$

Вычисление интеграла: $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x = \left(-\frac{d}{d\alpha}\right)\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x = \left(-\frac{d}{d\alpha}\right)\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}}$

(методом дифференцирования по параметру.

$$\Rightarrow \quad \langle \vec{V}^2 \rangle = 3\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}} = \frac{3}{2\alpha}$$ и, следовательно,

$$\langle \vec{V}^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle = \frac{3}{2\alpha},$$

для давления газа получаем выражение:

$$P = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\left\langle \frac{m\vec{V}^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\frac{m}{2}\frac{3}{2\alpha} = \frac{mN}{2\alpha V}$$

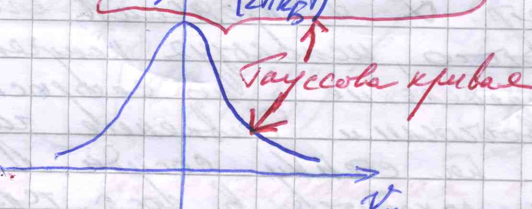
Сравнивая с выражением для P из уравнения Менделеева-Клапейрона, получаем

$$P = \frac{N}{V}k_Б T = \frac{mN}{2\alpha V} \Rightarrow k_Б T = \frac{m}{2\alpha}, \quad \alpha = \frac{m}{2k_Б T}.$$

Для одномерного и трёхмерного распределений Максвелла по скоростям получаем следующие формулы:

$$\boxed{\begin{aligned} dW(v_x) &= \left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{1/2} e^{-\frac{m v_x^2}{2k_Б T}} dv_x = f(v_x^2)\, dv_x \\ dW(\vec{v}) &= \left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\vec{V}^2}{2k_Б T}} d^3\vec{V}, \quad d^3\vec{V} \overset{def}{=} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}}$$

$$f(v_x^2) = \left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{1/2} e^{-\frac{m v_x^2}{2k_Б T}}$$



Наиболее вероятным значением проекции скорости v_x является, как видно из кривой,

$$v_{x\,н.вер.} = 0.$$

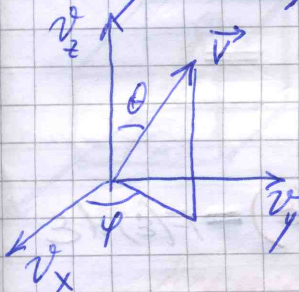
но $\langle v_x^2 \rangle = \dfrac{k_Б T}{m} \neq 0$

Из полученного трёхмерного распределения $dW(\vec{v})$ молекул газа по скоростям легко получаются распределения Максвелла:

- $dW(|\vec{v}|)=\varphi(v)\,dv$, по модулю скоростей $|\vec{v}|=v$,
- $dW(\varepsilon)=F(\varepsilon)\,d\varepsilon$, по энергиям $\varepsilon=\frac{\vec{p}^2}{2m}=\frac{m\vec{v}^2}{2}$,
- $dW(\vec{p})$ — по импульсам $\vec{p}$,
- $dW(|\vec{p}|)$ — по модулю $|\vec{p}|$ импульсов и т.д.

Покажем на ряде примеров, как это делается.

Задача 1 Из трёхмерного распределения Максвелла $dW(\vec{v})$ по скоростям получите одномерное распределение $dW(|\vec{v}|)$ по модулю скоростей.



Решение: идея вывода $dW(|\vec{v}|)$ заключается в переходе в формуле для $dW(\vec{v})$ к сферическим координатам в пространстве скоростей:

$$\vec{v}=(v_x, v_y, v_z) \Longrightarrow (v, \theta, \varphi),\quad |\vec{v}|=v$$

При этом: $dv_x\,dv_y\,dv_z = v^2\,dv\,d\theta\,d\varphi\cdot\sin\theta$

$$dW(\vec{v})=\left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}}\,dv_x\,dv_y\,dv_z=\left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_Б T}}\cdot v^2\,dv\,d\theta\,d\varphi\times\sin\theta$$

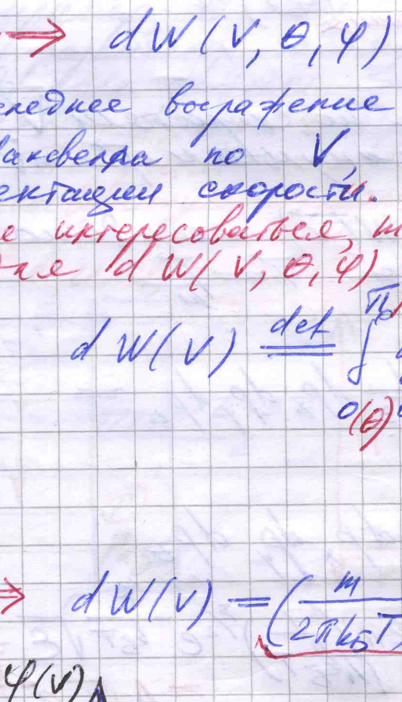
$$\Rightarrow\ dW(v,\theta,\varphi)=\left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_Б T}}\,v^2\,dv\,\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$$

последнее выражение по-прежнему — трёхмерное распределение Максвелла по v, θ и φ — модулю скоростей и углам θ, φ ориентации скорости. Если распределение нас по углам θ и φ не интересовало, то по этим углам следует выражение для $dW(v,\theta,\varphi)$ проинтегрировать, в результате получим:

$$dW(v)\overset{def}{=}\int\limits_{0(\theta)}^{\pi}\int\limits_{0(по\ \varphi)}^{2\pi} dW(v,\theta,\varphi)=\left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_Б T}}\,v^2\,dv\ \times$$

$$\times\ \underbrace{\int\limits_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int\limits_0^{\pi}d\varphi}=4\pi$$

$$\Rightarrow\ dW(v)=\underbrace{\left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{3/2} 4\pi\cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_Б T}}\,v^2}_{\varphi(v)}\,dv=\underbrace{\varphi(v)}\,dv$$



$$\varphi(v)=\left(\frac{m}{k_Б T}\right)^{3/2}\sqrt{2/\pi}\;e^{-\frac{mv^2}{2k_Б T}}\,v^2$$

Для сравнения, средне-квадратичная скорость:

$$v_{ср.кв}\overset{def}{=}\sqrt{\langle\vec{v}^2\rangle}=\sqrt{\frac{3k_Б T}{m}}$$

Задача 2 Определите $v_{н.вер}$ — наиболее вер. значение модуля скорости.

Решение:

$$\varphi'(v)\propto 2v\,e^{-\frac{mv^2}{2k_Б T}}-v^2\frac{mv}{k_Б T}=0$$

$$\Longrightarrow\ v_{н.вер}=\sqrt{\frac{2k_Б T}{m}}.$$

Задача 3 Из распределения Максвелла $dW(|\vec{v}|)$ по модулю скоростей получите распределение Максвелла $dW(\varepsilon)$ по кинетическим энергиям $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$.

Решение: Исходим из выражения для распределения Максвелла по модулю скоростей:

$$dW(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_Б T}} v^2 dv.$$

Выполним в данной формуле замену переменных:

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}, \quad dv = \sqrt{\frac{2}{m}}\,\frac{1}{2}\,\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} = \sqrt{\frac{1}{2m}}\,\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}},$$

получим:

$$dW(v)\Big|_{v\to\varepsilon=\frac{mv^2}{2}} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_Б T}} \cdot \frac{2\varepsilon}{m} \cdot \frac{1}{\sqrt{2m}}\,\frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} =$$

$$= 2\pi\left(\frac{1}{\pi k_Б T}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_Б T}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon \overset{def}{=} dW(\varepsilon) = F(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

Задача 4 Проверьте нормировку $dW(\varepsilon)$ на единицу.

Ответ: $1 = \int_0^\infty d\varepsilon\; 2\pi\left(\frac{1}{k_Б T}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_Б T}} \sqrt{\varepsilon} = 2\pi\frac{1(k_Б T)^{3/2}}{(k_Б T)^{3/2}} \int_0^\infty dx\, e^{-x}\sqrt{x} =$

Проведите детально вычисления.

Задача 5 Из распределения Максвелла по скоростям $\vec{v}$ получите распр. Максвелла по импульсам $\vec{p} = m\vec{v}$.

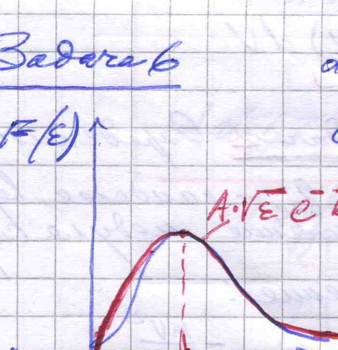
Ответ: Очевидно, в формуле для $dW(\vec{v})$ необходимо выполнить замену переменной $\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$

$$dW(\vec{p}) \overset{def}{=} dW(\vec{v})\Big|_{\vec{v}=\frac{\vec{p}}{m}} = \left(\frac{m}{2\pi k_Б T}\right)^{3/2} e^{-\frac{\vec{p}^{\,2}}{2mk_Б T}} \frac{1}{m^3}\, dp_x\, dp_y\, dp_z =$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi m k_Б \cdot T}\right)^{3/2} e^{-\frac{\vec{p}^{\,2}}{2mk_Б T}}\, dp_x\, dp_y\, dp_z$$

Задача 6 $dW(\varepsilon) = F(\varepsilon)\, d\varepsilon, \quad F(\varepsilon) = 2\pi\left(\frac{1}{\pi k_Б T}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_Б T}}\sqrt{\varepsilon} = A\sqrt{\varepsilon}\, e^{-\frac{\varepsilon}{k_Б T}}$

Определите $\varepsilon_{н.вер.}$ из условия максимума для $F(\varepsilon)$:



Ответ: $F'(\varepsilon) \propto \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} - \frac{1}{k_Б T}\sqrt{\varepsilon} = 0$

$$\Rightarrow \varepsilon_{н.вер} = \frac{k_Б T}{2}$$