

Закон Максвелла

распределения скоростей

1. Закон распределения скоростей

Максвелла.

2. Средняя, средняя квадратичная и

наиболее вероятная скорости

молекул газа.

3. Средняя длина свободного

пробега

4. Опытное обоснование

статистических распределений

Согласно молекулярно-кинетической теории, как бы не изменялись скорости молекул при столкновениях, средняя квадратичная скорость молекул массой m_0 в газе, находящемся в состоянии равновесия при $T = const$ остается постоянной и равной

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$$

Это объясняется тем, что в газе, находящемся в состоянии равновесия, устанавливается некоторое стационарное (не меняющее со временем) распределение молекул по скоростям, которое подчиняется вполне определенному статистическому закону.

Закон Максвелла описывается некоторой функцией $f(v)$, называемой **функцией распределения молекул по скоростям**. Если разбить диапазон скоростей молекул на малые интервалы, равные dv , то на каждый интервал скорости будет приходиться некоторое число молекул $dN(v)$, имеющих скорость, заключенную в этом интервале.

Функция $f(v)$ определяет относительное число молекул $dN(v)/N$ скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, т.е.

откуда $dN(v)/N = f(v) \cdot dv$

$$f(v) = \frac{dN(v)}{N \, dv} = \frac{dn(v)}{n \, dv}$$

При выводе закона распределения молекул по скоростям Максвелл предполагал:

- 1) газ состоит из очень большого числа тождественных молекул;**
- 2) молекулы находятся в состоянии беспорядочного теплового движения при одинаковой температуре;**
- 3) силовые поля на газ не действуют (нет выделенного направления)**

ОДНАКО! Можно воспользоваться известным распределением молекул в силовом поле, чтобы «отсортировать» молекулы по скоростям

Рассмотрим молекулы со скоростями в интервале dv_z , находящиеся в бесконечно тонком (толщины dz) слое газа на высоте z . Объем этого слоя совпадает с dz (если площадь сечения столба газа 1 м^2), поэтому число рассматриваемых молекул равно

$$n(z)f(v_z)dv_z dz,$$

где $n(z)$ — плотность (концентрация) газа на высоте z . Двигаясь как свободные (столкновениями в идеальном газе можно здесь пренебречь), эти молекулы с течением времени перейдут на некоторую другую высоту z' , заняв слой толщины dz' и приобретя скорости в интервале между некоторым v'_z и $v'_z + dv'_z$. Неизменность числа этих молекул выражается равенством

$$n(z) f(v_z) dv_z dz = n(z') f(v'_z) dv'_z dz'.$$

При движении в поле тяжести горизонтальные составляющие скорости (v_x, v_y) не меняются, а изменение v_z определяется законом сохранения энергии, согласно которому

$$\frac{mv_z^2}{2} + mgz = \frac{mv_z'^2}{2} + mgz'$$

Дифференцируя это равенство (при заданных постоянных значениях z и z'), получим соотношение

$$v_z dv_z = v'_z dv'_z$$

между интервалами dv_z и dv'_z , в которых заключены вертикальные скорости рассматриваемых молекул на высотах z и z' . Толщины же слоев dz и dz' связаны друг с другом соотношением:

$$\frac{dz}{v_z} = \frac{dz'}{v'_z}$$

оно выражает собой просто то обстоятельство, что за время $dt = dz/v_z$, в течение которого молекула пересекает слой dz на высоте z , на высоте z' она пройдет расстояние $dz' = v'_z dt$. Перемножив почленно оба соотношения, найдем $dv_z dz = dv'_z dz'$.

Поэтому в написанном выше условии постоянства числа молекул дифференциалы в обеих сторонах равенства взаимно сокращаются, и мы получаем

$$n(z) f(v_z) = n(z') f(v'_z).$$

С помощью барометрической формулы находим отсюда:

$$f(v_z) = f(v'_z) e^{\frac{mg(z-z')}{kT}}$$

Учитывая, что

$$\frac{mv_z^2}{2} + mgz = \frac{mv_z'^2}{2} + mgz'$$

Получим

$$f(v_z) e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = f(v_z') e^{-\frac{mv_z'^2}{2kT}} = A$$

т. е. это произведение есть константа, не зависящая от v_z . Другими словами, функция $f(v_z)$ имеет вид

$$f(v_z) = A e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}$$

$$dn = n A e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z$$

Как уже указывалось, $\frac{dn}{n}$ представляет собой вероятность

того, что z-компонента скорости любой молекулы газа равна v_z с точностью до dv_z

Нам остается еще определить постоянную A , входящую в функцию распределения. Для этого достаточно

проинтегрировать $\frac{dn}{n}$ по всем возможным значениям v_z от

$-\infty$ до $+\infty$. Тогда мы получим вероятность того, что молекула газа обладает скоростью с каким-то значением z-компоненты. А такая вероятность равна единице (условие нормировки).

Таким образом,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dn}{n} = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = 1 \quad A = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \right)^{-1}$$

Для вычисления этого интеграла введем новую переменную $x^2 = mv_z^2 / 2kT$. Тогда

$$v_z = \sqrt{\frac{2kT}{m}} x \quad dv_z = \sqrt{\frac{2kT}{m}} dx$$

Поэтому

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

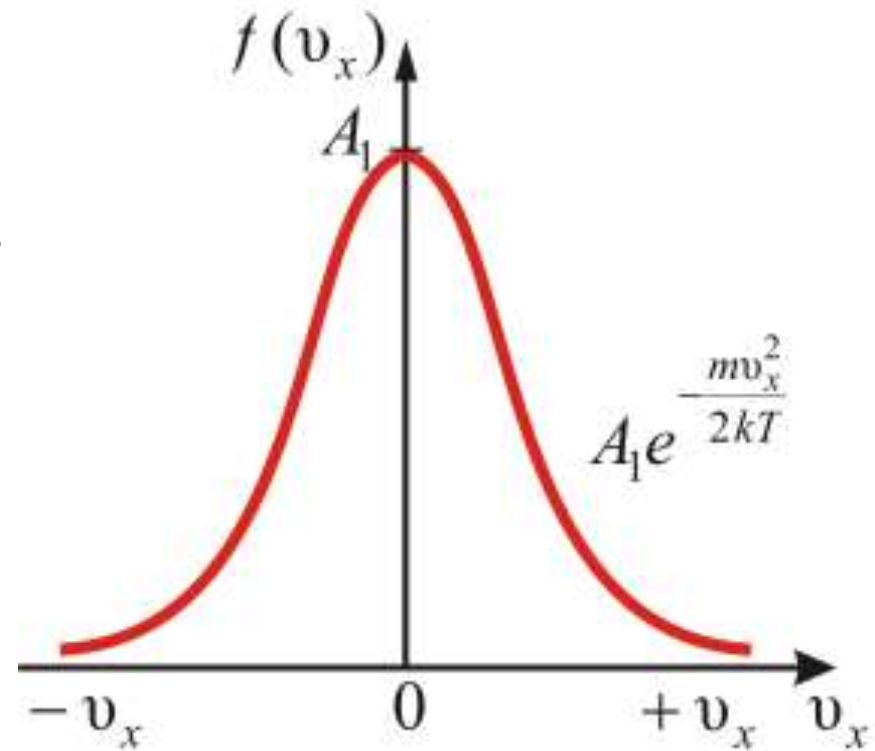
Следовательно

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$$

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}$$

Выражение же для функции распределения принимает вид:

$$f(v_z) = \frac{dn}{ndv_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \quad (1)$$



Функцию распределения молекул по составляющим скорости мы получили, рассматривая газ в поле силы тяжести. Напомним, что это **не значит, что вид распределения молекул по составляющим скорости как-то связан с действием силы тяжести или что именно сила тяжести и создает это распределение.** Как уже указывалось, барометрическая формула, которой мы воспользовались при выводе, сама является следствием распределения молекул по скоростям.

Роль силы тяжести в нашем выводе состояла только в том, что она «проявила» существовавшее в газе распределение. То, что сила тяжести не играет роли в установлении распределения, видно уже из того, что в функцию распределения не входит величина g , характеризующая силу тяжести.

Распределение молекул по скоростям

Полученное выражение для функции распределения молекул газа по z-компонентам скоростей, это лишь вопрос обозначения

$$\frac{dn_z}{ndv_z} = Ae^{-\frac{mv_z^2}{2kT}}$$

Очевидно, что совершенно такие же выражения должны определять и распределения молекул по другим компонентам скоростей, так что

$$\frac{dn_x}{ndv_x} = Ae^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}, \quad \frac{dn_y}{ndv_y} = Ae^{-\frac{mv_y^2}{2kT}}$$

Теперь мы можем найти и вероятность того, что скорость молекулы удовлетворяет одновременно трем условиям:

1. составляющая по оси X лежит в пределах от v_x до $v_x + dv_x$
2. составляющая по оси Y лежит в пределах от v_y до $v_y + dv_y$
3. составляющая по оси Z лежит в пределах от v_z до $v_z + dv_z$

Значения составляющих скорости по каждой из осей координат не зависят от значений составляющих по другим осям (хаос).

Поэтому вероятность того, что скорость молекулы одновременно удовлетворяет трем указанным условиям, есть вероятность произведения независимых событий.

Если мы обозначим через dn_{xyz} число молекул в единице объема газа, составляющие которых по осям координат лежат в пределах, указанных выше, то мы можем написать:

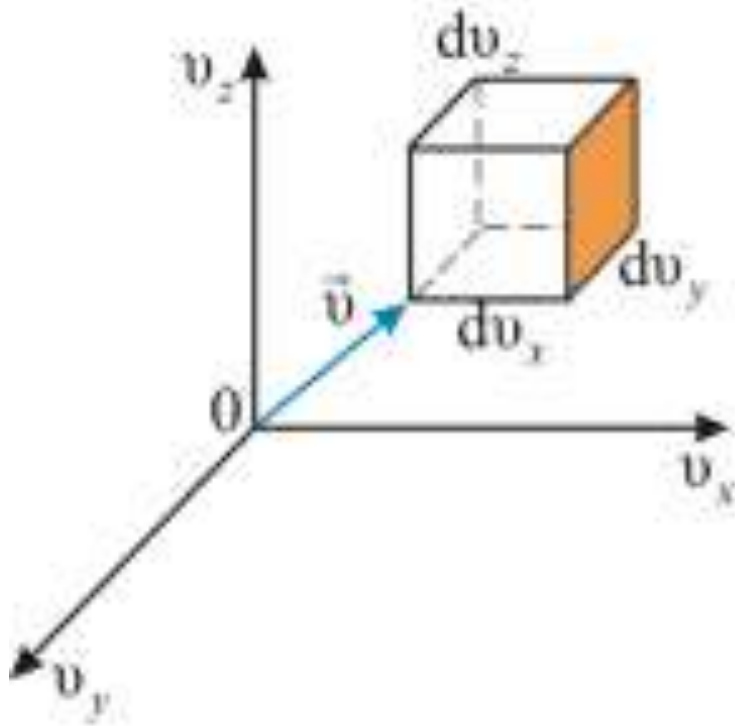
$$\frac{dn_{xyz}}{n} = A^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Откуда

$$dn_{xyz} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

Этой формуле можно дать наглядное геометрическое толкование.



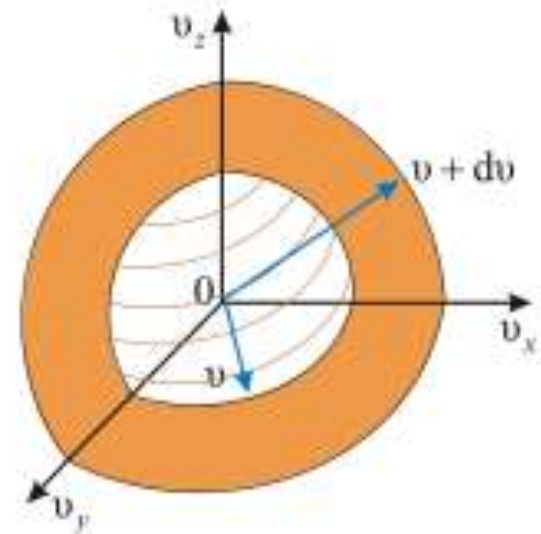
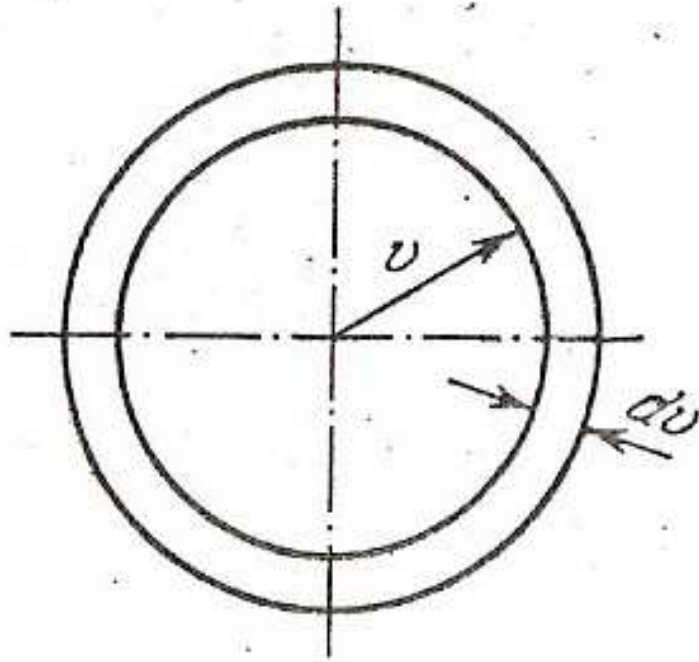
$$d\omega = dv_x dv_y dv_z$$

Число молекул, отнесенное к единице объема этого параллелепипеда (не путать с числом молекул в единице объема газа; здесь идет речь о единице объема в «пространстве» скоростей), равно

$$\frac{dn_{zyz}}{d\omega} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Величина эта не зависит от направления вектора скорости. Если собрать вместе все молекулы единицы объема газа, скорости которых заключены в интервале от v до $v + dv$ по всем направлениям и выпустить их, то они, разлетаясь по всем направлениям, через 1 секунду окажутся равномерно распределенными в шаровом слое толщиной dv и радиусом v .

$$d\Omega = 4\pi v^2 dv$$



Этот шаровой слой объёмом $d\Omega$ складывается из тех «параллелепипедов», о которых говорилось выше.

Число же молекул во всем слое — это и есть число молекул в единице объема газа, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$.

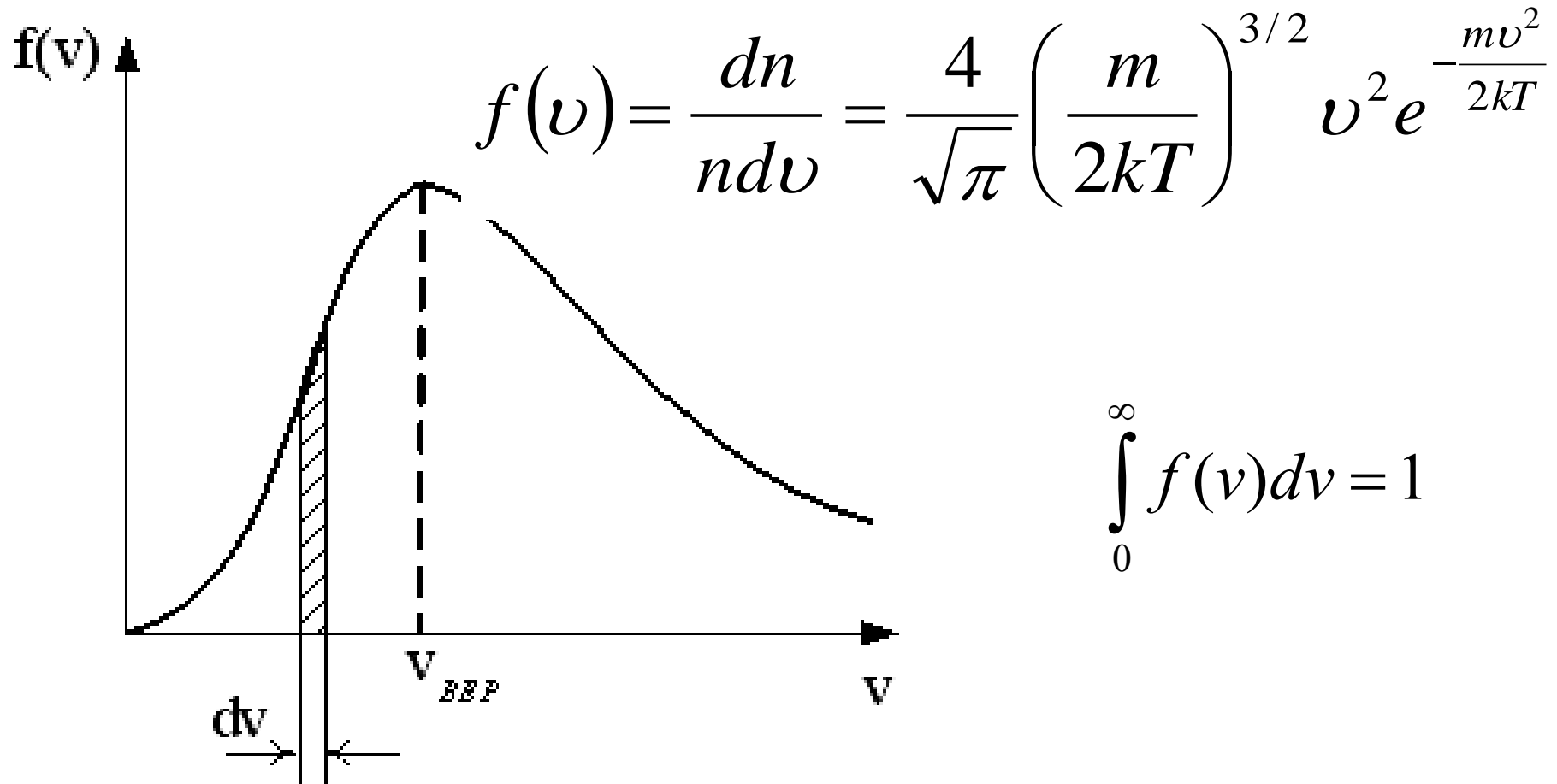
$$dn = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\Omega$$
$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Эта формула выражает *закон Максвелла распределения молекул по скоростям*.

Функция распределения

$$f(v) = \frac{dn}{n dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

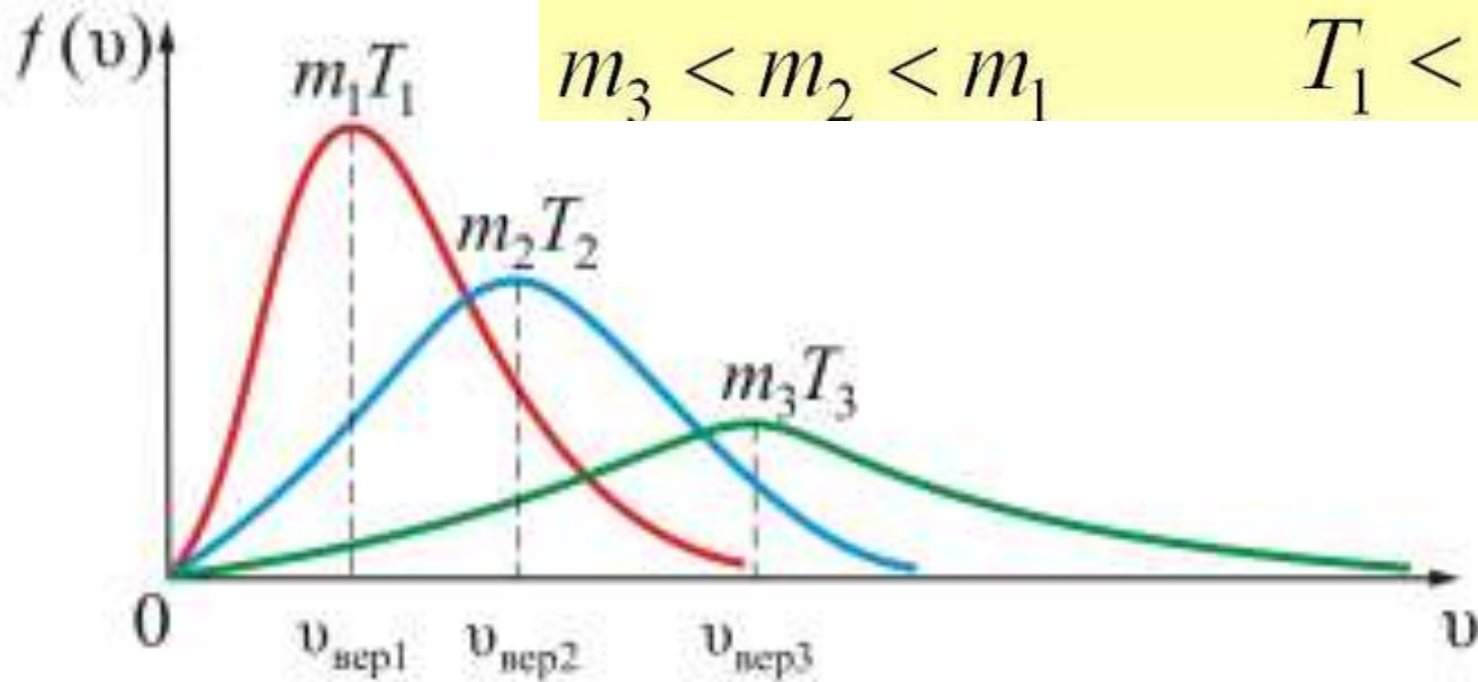
Она определяет долю молекул единицы объема газа, скорости которых заключены в интервале скоростей, равном единице, включающем данную скорость.



Она обращается в нуль при $v = 0$ и при $v \rightarrow \infty$: в газе нет неподвижных молекул и нет молекул с бесконечно большими скоростями. Как видно из кривой, функция распределения имеет максимум при некотором значении скорости v_H . Это значит, что наибольшая доля всех молекул газа движется со скоростями, значения которых близки к v_H . Можно также сказать, что скорости, близкие к v_H , встречаются у молекул газа чаще других, что вероятность того, что скорость молекулы близка к v_H , —наибольшая. Поэтому скорость v_H , которой соответствует максимум кривой распределения Максвелла, называется **наивероятнейшей скоростью**.

$$f(v) = \frac{dn}{ndv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$m_3 < m_2 < m_1 \quad T_1 < T_2 < T_3$$

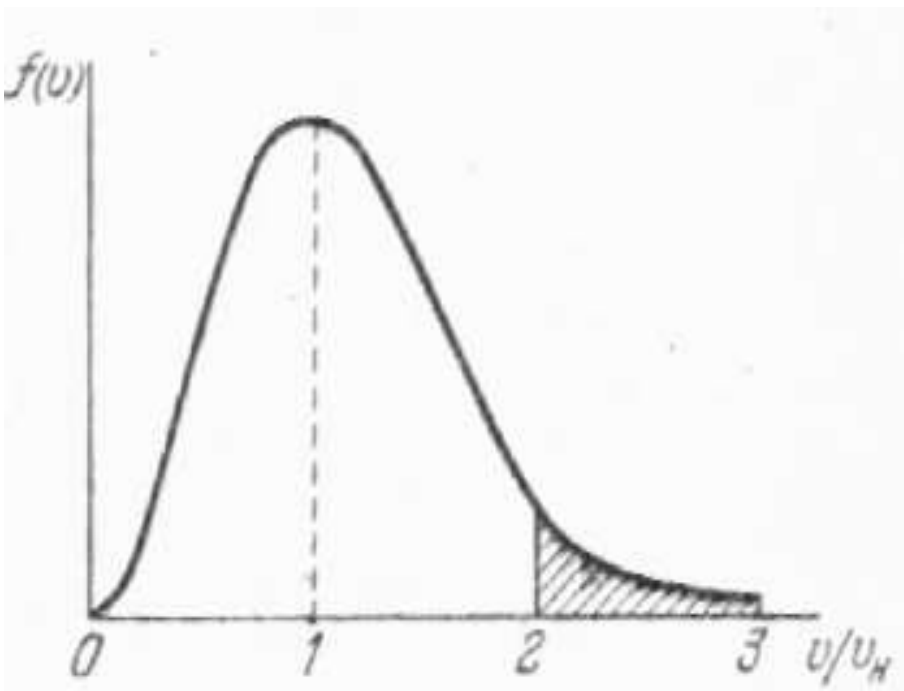


Как видно из формулы, вид кривой распределения зависит от природы газа (в формулу входит масса молекулы m) и от температуры.

При повышении температуры скорости молекул возрастают, так что вся кривая смещается в сторону больших скоростей. Но площади, ограниченные кривыми и осью скоростей, остаются, конечно, неизменными. Вследствие этого максимум кривой, при повышении температуры уменьшается.

Мы уже отмечали, что **атмосфера Земли** не может находиться во вполне равновесном состоянии и что должно происходить непрерывное **рассеяние воздуха в мировое пространство**. Закон распределения молекул по скоростям позволяет более подробно рассмотреть этот вопрос.

Известно, что для того, чтобы какое-либо тело могло **преодолеть притяжение Земли и покинуть ее**, оно должно обладать так называемой **второй космической скоростью, равной $1,12 \cdot 10^4$ м/с**. Согласно закону распределения Максвелла, имеются молекулы, скорости которых превосходят вторую космическую. Так как **вторая космическая скорость в 28 раз превосходит наивероятнейшую скорость**, которая при 0°C равна $3,94 \cdot 10^2$ м/с



Для Луны, масса которой, а значит и сила тяготения, много меньше, чем у Земли, вторая космическая скорость равна $2,4 \cdot 10^3$ м/с. На той же диаграмме этой скорости соответствует значение абсциссы, равна 6.

Средняя скорость молекул $\langle v \rangle$ (средняя арифметическая скорость) определяется по формуле

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN(v) = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{(\pi m_0)}} = \sqrt{\frac{8RT}{(\pi \mu)}}$$

наиболее вероятная скорость

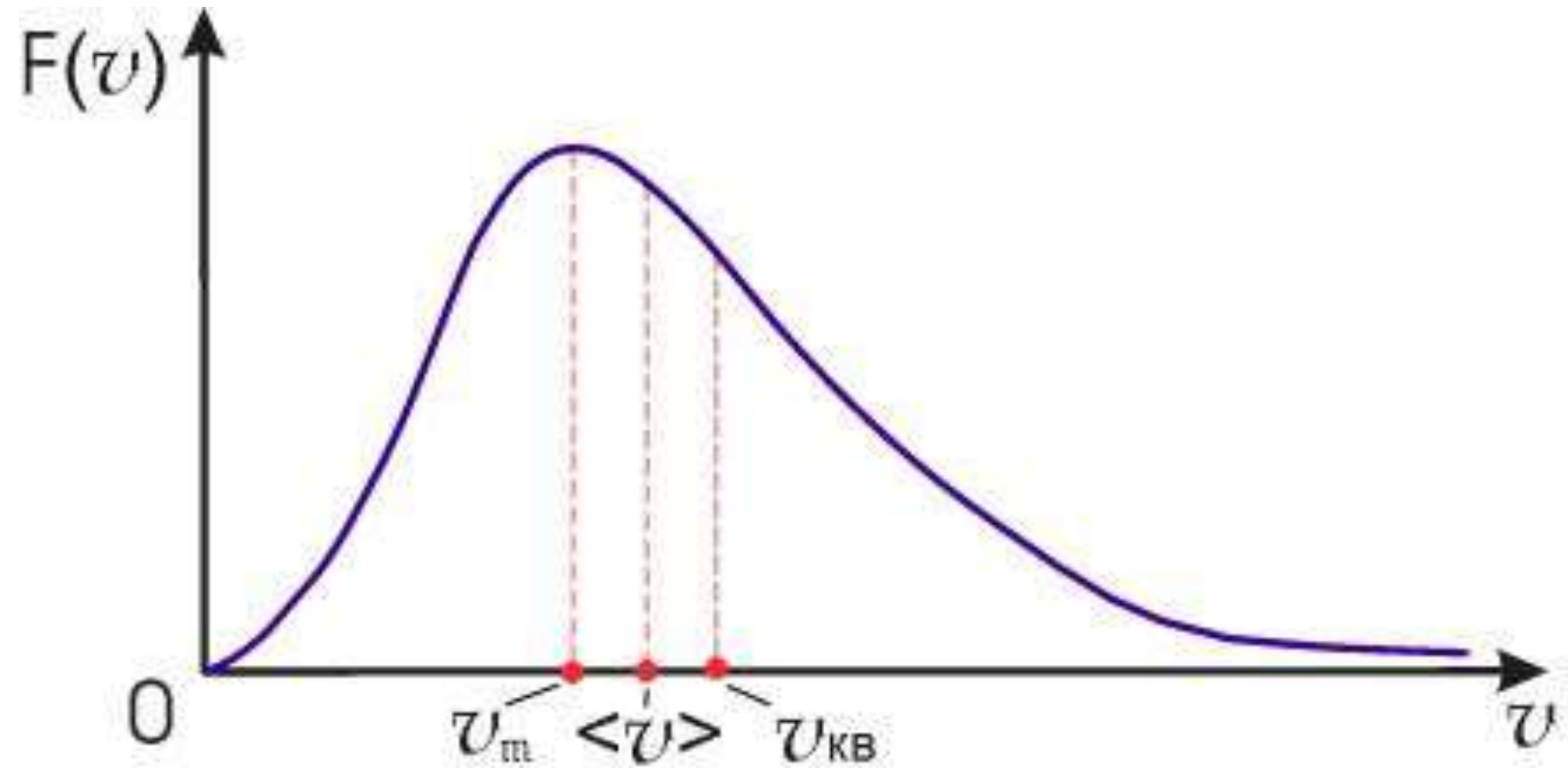
$$\frac{d}{dv} \left[v^2 \exp \left[-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right] \right] = 2v \left(1 - \frac{m_0 v^2}{2kT} \right) \exp \left[-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right] = 0$$

Скорости, характеризующие состояние газа:

1) наиболее вероятная $v_{\epsilon} = \sqrt{2RT / \mu}$

2) средняя $\langle v \rangle = \sqrt{8RT / (\pi \mu)} = 1,13 v_{\epsilon}$

3) средняя квадратичная $\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{3RT / \mu} = 1,22 v_{\epsilon}$



Сравнивая полученные выражения, находим соотношение между тремя вычисленными значениями скоростей

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} v_m = 1,09 v_m = \sqrt{\frac{3}{2}} v_{kv} = 1,22 v_{kv}$$

Исходя из распределения молекул по скоростям

можно найти распределение молекул газа по значениям кинетической энергии ε

Перейдем от переменной v к переменной $\varepsilon = \frac{m_0 v^2}{2}$

$$v = \sqrt{2\varepsilon / m_0} \quad dv = (2m_0\varepsilon)^{-1/2} d\varepsilon$$

$$dN(\varepsilon) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = Nf(\varepsilon)d\varepsilon$$

где $dN(\varepsilon)$ - число молекул, имеющих кинетическую энергию поступательного движения, заключенную в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$

Таким образом, функция распределения молекул по энергиям теплового движения

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

Средняя кинетическая энергия $\langle \varepsilon \rangle$ молекул идеального газа

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \int_0^{\infty} \varepsilon \cdot f(\varepsilon) d\varepsilon = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \frac{3}{2} kT \end{aligned}$$

т.е. получили результат, совпадающий с формулой для средней квадратичной скорости

Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул

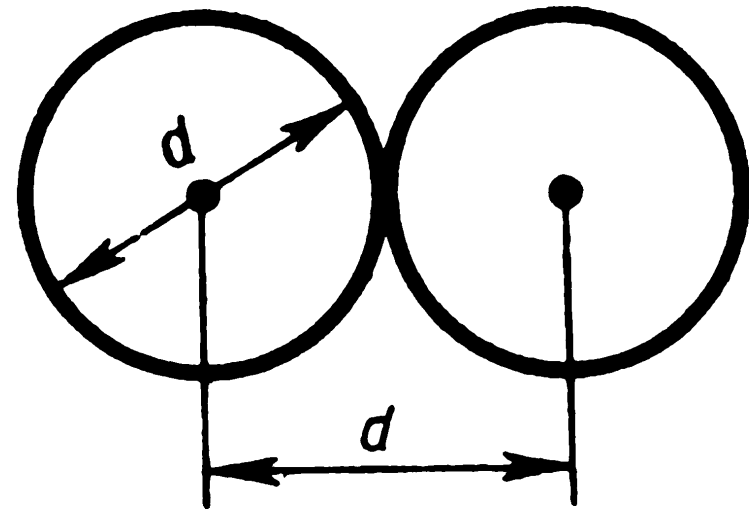
Молекулы газа, находясь в состоянии хаотического движения, непрерывно сталкиваются друг с другом. Между двумя последовательными столкновениями молекулы проходят некоторый путь λ , который называется **длиной свободного пробега**.

В общем случае длина пути между последовательными столкновениями различна, но так как мы имеем дело с огромным числом молекул и они находятся в беспорядочном движении, то можно говорить о средней длине свободного пробега молекул $\langle \lambda \rangle$.

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется **эффективным диаметром молекул** (см. рис.). Он зависит от скорости сталкивающихся молекул, т.е. от температуры газа (несколько уменьшается с ростом температуры).

Так как за 1 с молекула проходит в среднем путь, равный средней арифметической скорости $\langle v \rangle$ и если $\langle z \rangle$ среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой газа за 1 с, то средняя длина свободного пробега

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle}$$



Для определения $\langle z \rangle$ представим себе молекулу в виде шарика диаметром d которая движется среди других "застывших" молекул. Эта молекула столкнется только с теми молекулами, центры которых находятся на расстояниях, равных или меньших d , т.е. лежат внутри "ломаного" цилиндра радиусом d .

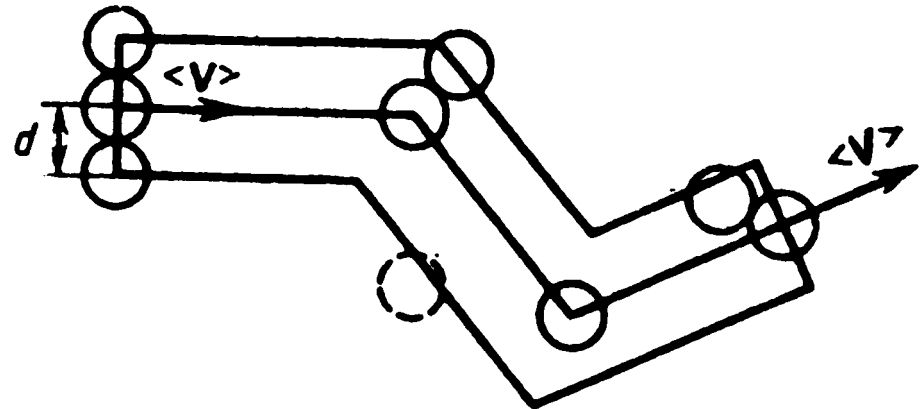
Среднее число столкновений за 1 с равно числу молекул в объеме "ломаного" цилиндра $\langle z \rangle = nV$

где n - концентрация молекул, $V = \pi d^2 \langle v \rangle$

$\langle v \rangle$ - средняя скорость молекулы или путь, пройденный ею за 1 с.

Таким образом, среднее число столкновений

$$\langle z \rangle = n\pi \cdot d^2 \cdot \langle v \rangle$$



При учете движения других молекул получается

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} n \pi d^2 \langle v \rangle$$

Тогда средняя длина свободного пробега

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2}$$

т.е. $\langle \lambda \rangle$ обратно пропорциональна концентрации n молекул.

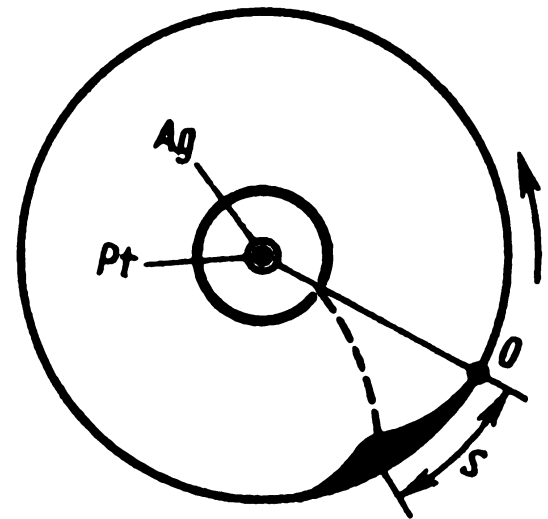
С другой стороны, из $\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2}$ следует, что при постоянной температуре n пропорциональна давлению p

Следовательно,
$$\frac{\langle \lambda_1 \rangle}{\langle \lambda_2 \rangle} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2}{p_1}$$

Опыт Штерна. Первое экспериментальное определение скоростей молекул выполнено Штерном. Его опыты позволили также оценить распределение молекул

по скоростям. Схема установки Штерна представлена на рис. Вдоль оси внутреннего цилиндра с щелью натянута платиновая проволока, покрытая слоем серебра, которая нагревается током при откачанном воздухе. При нагревании серебро испаряется. Атомы серебра, вылетая через щель, попадают на внутреннюю поверхность второго цилиндра, давая изображение щели O .

Если прибор привести во вращение вокруг общей оси цилиндров, то атомы серебра осядут не против щели, а сместятся от точки O на некоторое расстояние s .



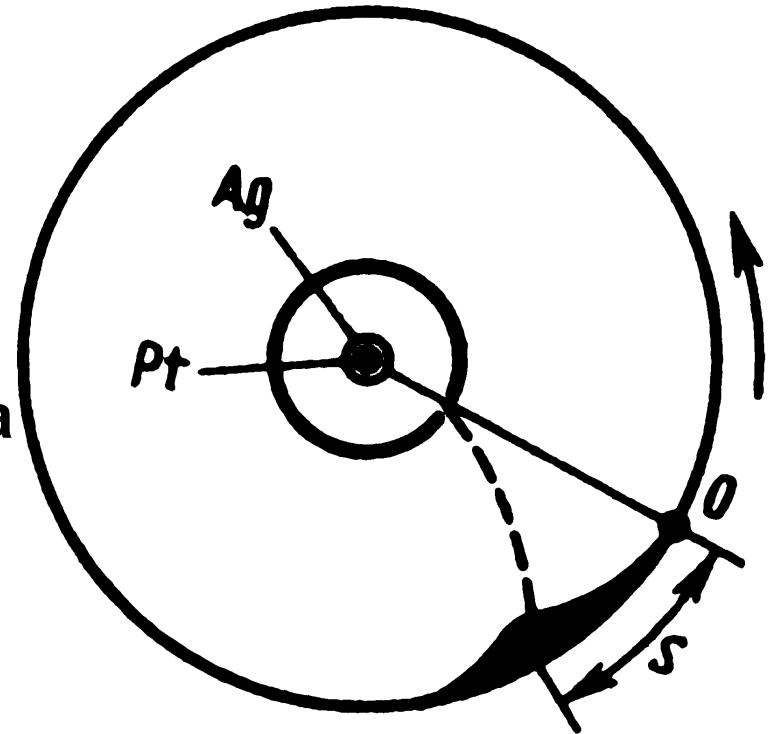
Изображение щели получается размытым. Исследуя толщину осажденного слоя, можно оценить распределение молекул по скоростям, которое соответствует максвелловскому распределению.

Зная радиусы цилиндров, их угловую скорость вращения, а также измеряя S , можно вычислить скорость движения атомов серебра при данной температуре проволоки.

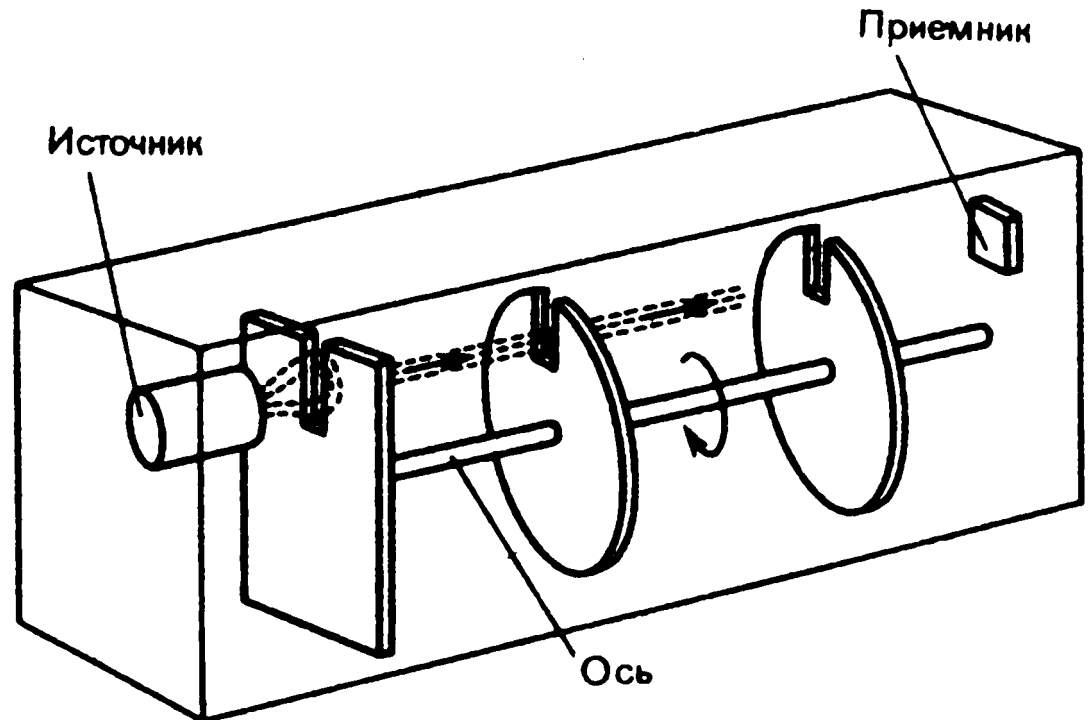
$$S = \Delta\varphi \cdot R \quad \Delta t = \frac{R}{v}$$

$$\Delta\varphi = \omega \cdot \Delta t$$

Результаты опыта показали, что средняя скорость атомов серебра близка к той, которая следует из максвелловского распределения молекул по скоростям.



Опыт Ламмерта. Этот опыт позволяет более точно определить закон распределения молекул по скоростям. Схема вакуумной установки приведена на рисунке. Молекулярный пучок, сформированный источником, проходя через щель, попадает в приемник. Между источником и приемником помещают два диска с прорезями, закрепленных на общей оси. При неподвижных дисках молекулы достигают приемника, проходя через прорези в обоих дисках.



Если ось привести во вращение, то приемника достигнут только те прошедшие прорезь в первом диске молекулы, которые затрачивают для пробега между дисками время, равное или кратное времени оборота диска. Другие же молекулы задерживаются вторым диском. Меняя угловую скорость вращения дисков и измеряя число молекул, попадающих в приемник, можно выявить закон распределения молекул по скоростям.

$$\Delta t = \frac{L}{v} \quad \Delta \varphi = \omega \cdot \Delta t$$

Этот опыт также подтвердил справедливость максвелловского распределения молекул по скоростям.

