

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТЯМ И ЭНЕРГИЯМ

1. Скорости газовых молекул. Опыт Штерна
2. Вероятность события. Понятие о распределении молекул газа по скоростям
3. Функция распределения Максвелла
4. Барометрическая формула
5. Распределение Больцмана
6. Закон распределения Максвелла-Больцмана

1. Скорости газовых молекул. Опыт Штерна

В середине XIX века была сформулирована молекулярно-кинетическая теория, но тогда не было никаких доказательств существования самих молекул. Вся теория базировалась на предположении о движении молекул, но как измерить скорость их движения, если они невидимы.

Теоретики первыми нашли выход. Из уравнения молекулярно-кинетической теории газов известно, что

$$\frac{mv_{\text{KB}}^2}{2} = \frac{3}{2}kT$$

Отсюда **среднеквадратичная скорость** равна:

$$v_{\text{KB}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad v_{\text{KB}} = \sqrt{\frac{3kN_A T}{mN_A}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

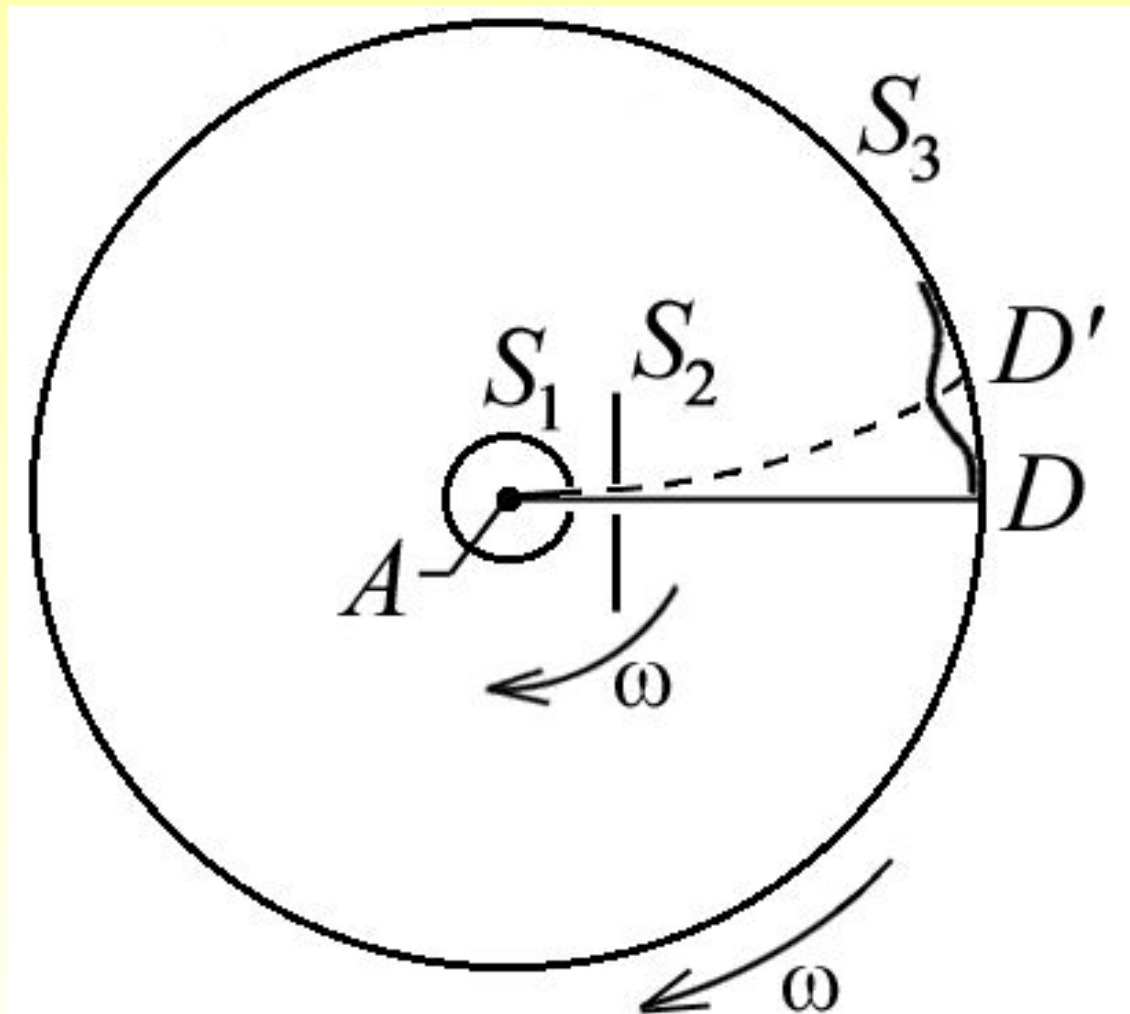
$$P = RT \frac{\rho}{\mu} \quad v_{\text{KB}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}},$$

Например, при плотности азота, равной $1,25 \text{ кг/м}^3$, при $t = 0^\circ \text{ C}$ и $P = 1 \text{ атм}$, скорости молекул азота $v_{N_2} = 500 \text{ м/с}$

Для водорода: $v_{H_2} = 2000 \text{ м/с}$

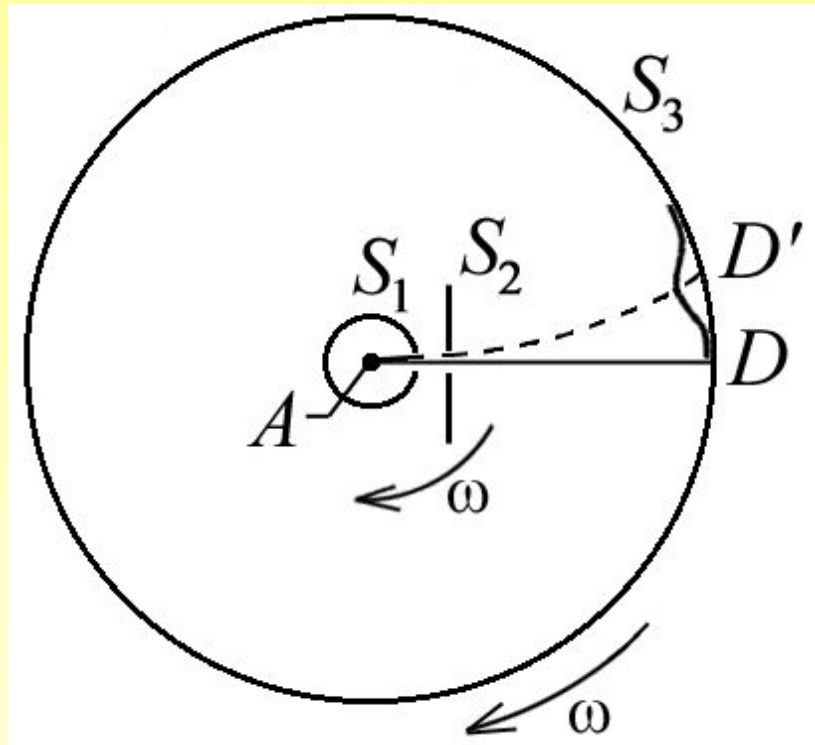
Опыт Штерна

Схема установки О. Штерна



Платиновая нить A , покрытая снаружи серебром, располагается вдоль оси коаксиальных цилиндров S_1 , S_3 . Внутри цилиндров поддерживается низкое давление порядка Па. При пропускании тока через платиновую нить она разогревается до температуры выше точки плавления серебра ($961,9\text{ }^\circ\text{C}$). Серебро испаряется, и его атомы через узкие щели в цилиндре S_1 и диафрагме S_2 летят к охлаждаемой поверхности цилиндра S_3 , на которой они могут осаждаться. Если цилиндры S_1 , S_3 и диафрагма не вращаются, то пучок осаждается в виде узкой полоски D на поверхности цилиндра S_3 .

Опыт Штерна



Если же вся система приводится во вращение с угловой скоростью $\omega \cong 2\pi 50$ рад/с, то изображение щели смещается в точку D' и становится расплывчатым.

Пусть l – расстояние между D и D' , измеренное вдоль поверхности цилиндра S_3 , $l = v_1 t$, где $v_1 = \omega R$ – линейная скорость точек поверхности цилиндра S_3 , радиусом R ;

$t = S_2 D / v$ – время прохождения атомами серебра расстояния $S_2 D = h$.

Таким образом, имеем

$$l = \omega R h / v,$$

можно определить **величину скорости теплового движения атомов серебра:**

$$v_{\text{ЭКСП}} = \omega R h / l$$

Температура нити в опытах Штерна равнялась 1200°C , что соответствует **среднеквадратичной скорости молекул серебра**

$$v_{\text{КВ}} = 584 \text{ м/с}$$

В эксперименте получился **разброс значений скорости от 560 до 640 м/с**. Кроме того, изображение щели D' всегда оказывалось размытым, что указывало на то, что атомы Ag движутся с различными скоростями.

Таким образом, в этом опыте были не только измерены скорости газовых молекул, но и показано, что они имеют большой разброс по скоростям. Причина — в хаотичности теплового движения молекул.

Ещё в XIX веке Дж. Максвелл утверждал, что молекулы, беспорядочно сталкиваясь друг с другом, как-то «распределяются» по скоростям, причём вполне определённым образом.

2. Вероятность события. Понятие о распределении молекул газа по скоростям

С точки зрения атомно-молекулярного строения вещества величины, встречающиеся в макроскопической физике, **имеют смысл средних значений**, которые принимают некоторые функции от микроскопических переменных системы.

Величины такого рода называются **статистическими**. Примерами таких величин являются давление, температура, плотность и др.

Большое число сталкивающихся атомов и молекул обуславливает важные закономерности в поведении статистических переменных, не свойственные отдельным атомам и молекулам.

Такие закономерности называются **вероятностными** или **статистическими**

Математическое определение вероятности:

вероятность какого-либо события – это предел, к которому стремится отношение числа случаев, приводящих к осуществлению события, к общему числу случаев, при бесконечном увеличении последних:

$$P = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n'}{n}$$

Здесь n' – число раз, когда событие произошло, а n – общее число опытов.

Отсюда следует, что P может принимать значения от нуля до единицы.

Молекулы движутся хаотически. Среди них есть и очень быстрые, и очень медленные. Благодаря беспорядочному движению и случайному характеру их взаимных столкновений, **молекулы определённым образом распределяются по скоростям.** Это распределение оказывается однозначным и единственно возможным, и не только не противоречит хаотическому движению, но именно им и обусловлено.

Будем искать число частиц (Δn) скорости которых лежат в определённом интервале значения скорости Δv (т.е. от v до $v + \Delta v$).

Здесь Δn – **число молекул**, попавших в этот интервал.

Для единицы объёма Δn должно быть пропорционально:
интервалу скорости Δv ,
концентрации молекул n ,
самой скорости молекул v .

Таким образом

$$\Delta n = f(v)n\Delta v$$

$$\Delta n = f(v)n\Delta v$$

Здесь $f(v)$ – **функция распределения** молекул по скоростям, n – концентрация молекул и Δv - интервал значений скоростей.

Перейдя к пределу, получим

$$dn = f(v)n dv$$

Физический смысл $f(v)$ в том, что это отношение числа молекул, скорости которых лежат в определенном интервале скоростей, к общему числу молекул в единичном интервале скоростей:

$$f(v) = \frac{dn}{n dv} = \frac{dP}{dv}$$

Таким образом, $f(v)$ – имеет смысл вероятности, то есть показывает, какова вероятность любой молекулы газа в единице объёма иметь скорость, заключённую в единичном интервале, включающем заданную скорость v .

В данном случае $f(v)$ называют *плотностью вероятности*.

3. Функция распределения Максвелла

Пусть имеется n тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при определенной температуре. После каждого столкновения между молекулами, их скорости меняются случайным образом.

В результате невообразимо большого числа столкновений устанавливается стационарное равновесное состояние, когда число молекул в заданном интервале скоростей сохраняется постоянным.

В результате каждого столкновения проекции скорости молекулы испытывают случайное изменение на Δv_x , Δv_y , Δv_z , причем изменения каждой проекции скорости независимы друг от друга.

Найдем в этих условиях, каково число частиц dn из общего числа n имеет скорость в интервале

$$\text{от } v \text{ до } v + dv$$

Распределение молекул идеального газа по скоростям впервые было получено знаменитым английским ученым Дж. Максвеллом в 1860 году с помощью методов теории вероятностей.



Максвелл Джеймс Клерк
(1831 – 1879) – английский физик.

Работы посвящены электродинамике, молекулярной физике, общей статике, оптике, механике, теории упругости.

Установил статистический закон, описывающий распределение молекул газа по скоростям.

Скорость – векторная величина. Для *проекции скорости на ось x* (x-ой составляющей скорости), имеем

$$dn_x = f(v_x)ndv_x,$$

тогда

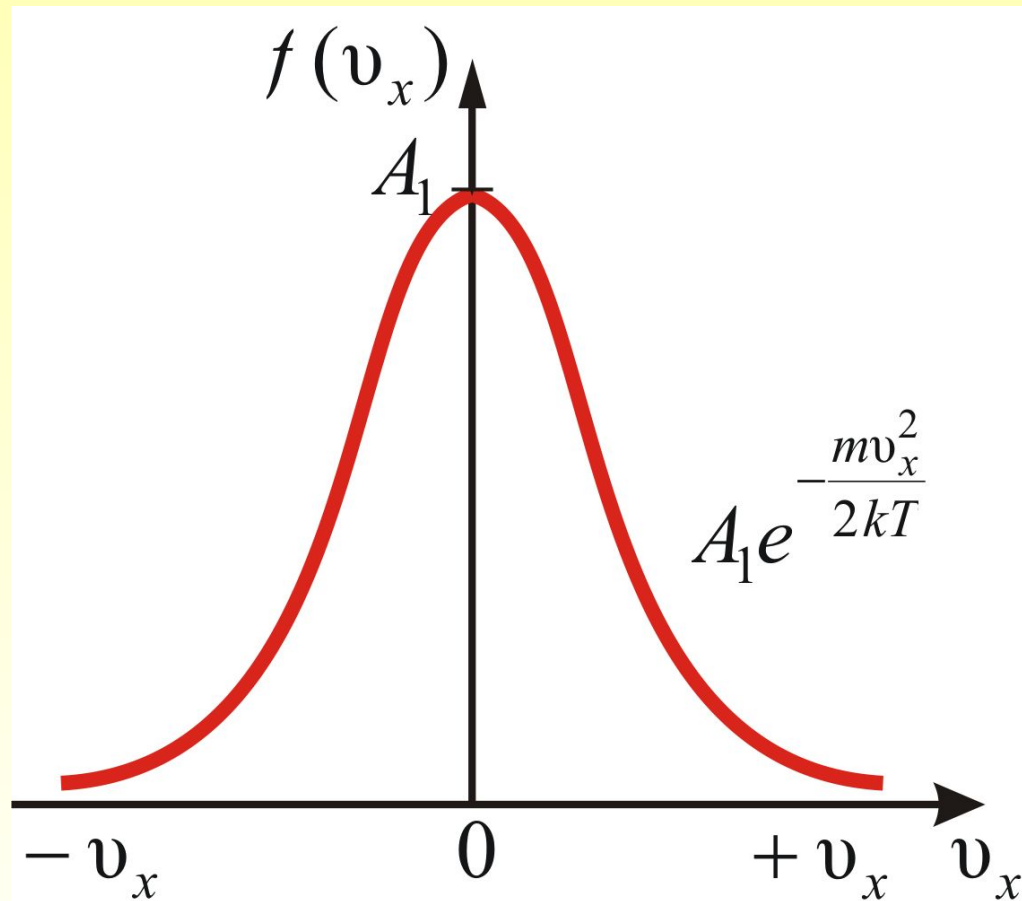
$$f(v_x) = \frac{dn_x}{ndv_x} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} = A_1 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}},$$

ИЛИ

$$f(v_x) = \frac{dn_x}{ndv_x} = A_1 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}},$$

Видно, что доля молекул со скоростью $v_x = 0$ не равна нулю.

При $v_x = 0$, $f(v_x) = A_1$



Приведённое выражение и график справедливы для *распределения молекул газа по x-ым компонентам скорости*. Очевидно, что и по *y-ым* и *z-ым* компонентам скорости также можно получить:

$$\frac{dn_y}{ndv_y} = A_1 e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \quad \text{И} \quad \frac{dn_z}{ndv_z} = A_1 e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} .$$

Вероятность того, что скорость молекулы одновременно удовлетворяет трём условиям: x – компонента скорости лежит в интервале от v_x до $v_x + dv_x$; y – компонента, в интервале от v_y до $v_y + dv_y$; z – компонента, в интервале от v_z до $v_z + dv_z$ будет равна *произведению вероятностей каждого из условий (событий) в отдельности*:

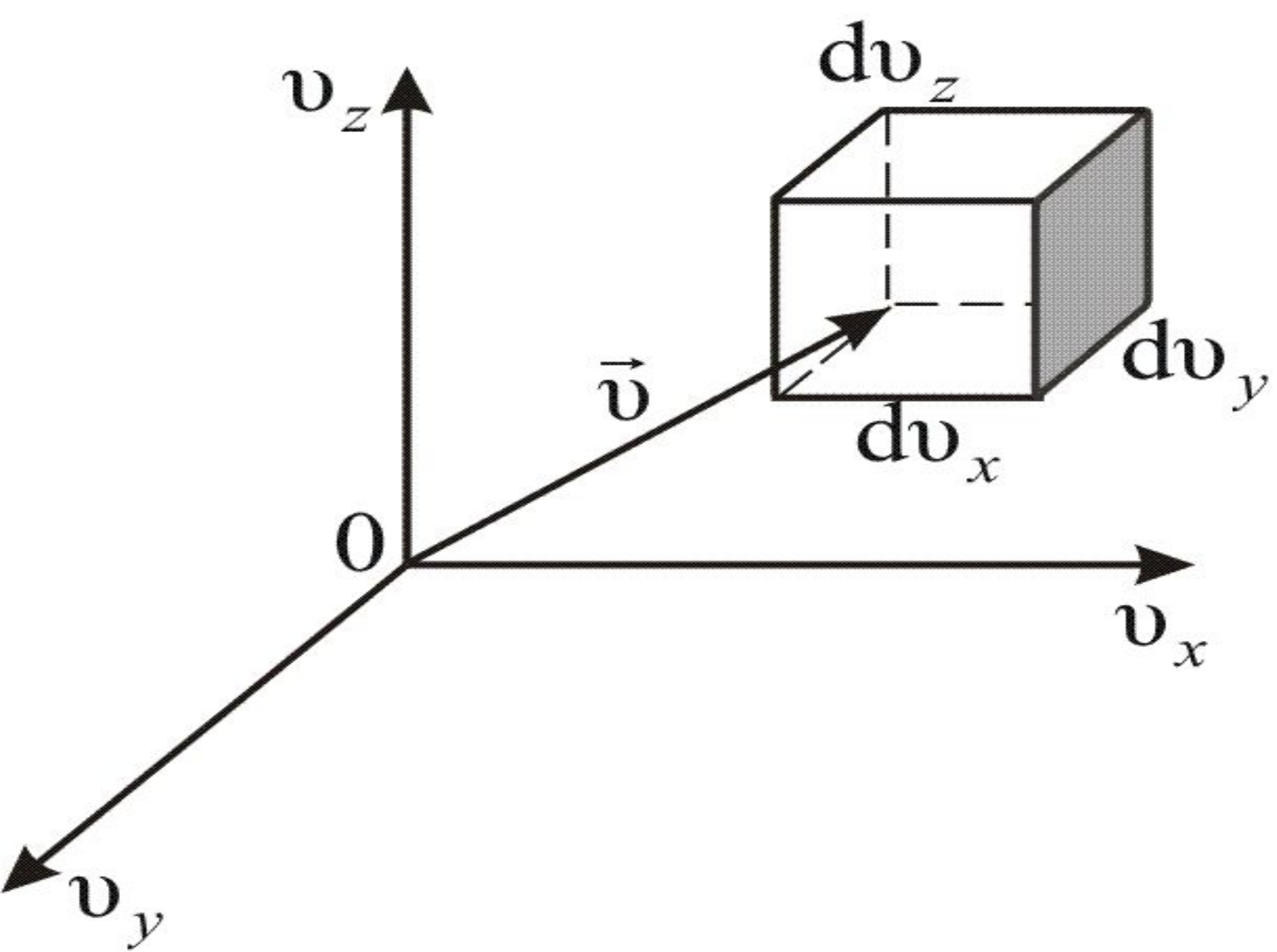
$$\frac{dn_{xyz}}{n} = A_1^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z,$$

где $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

Или

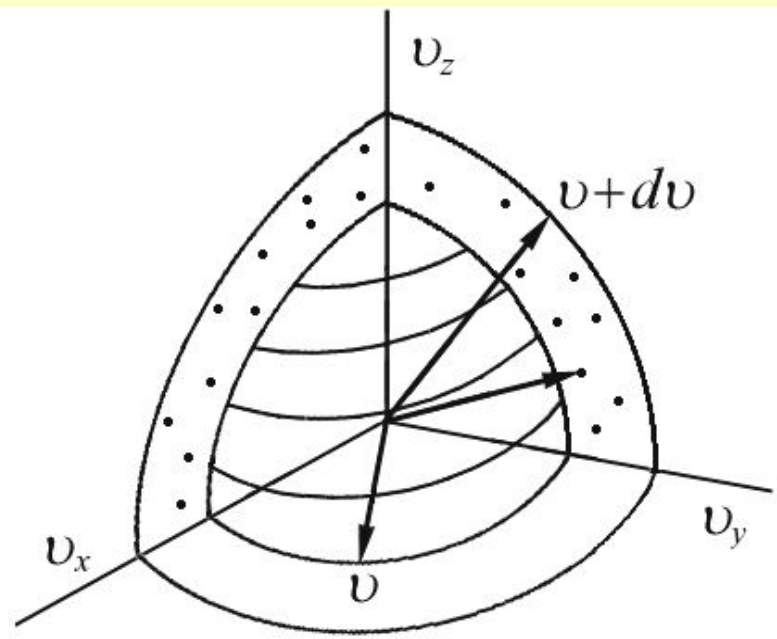
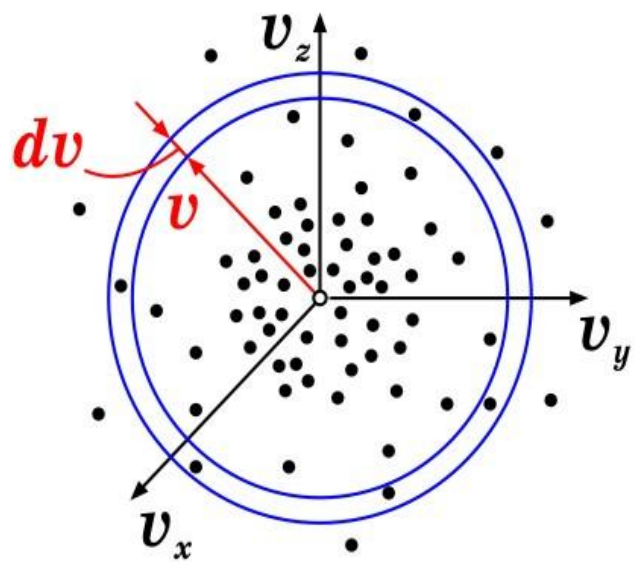
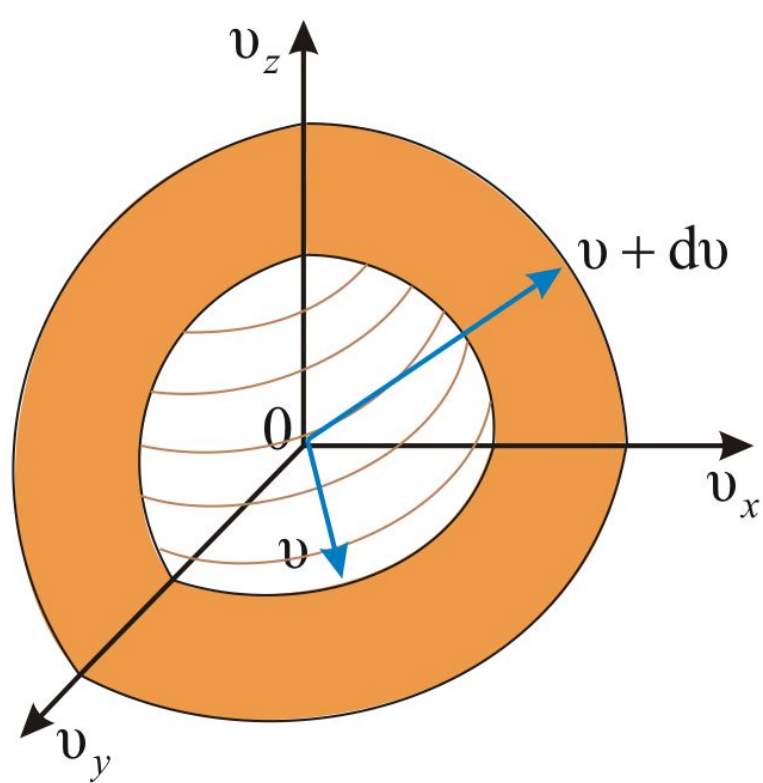
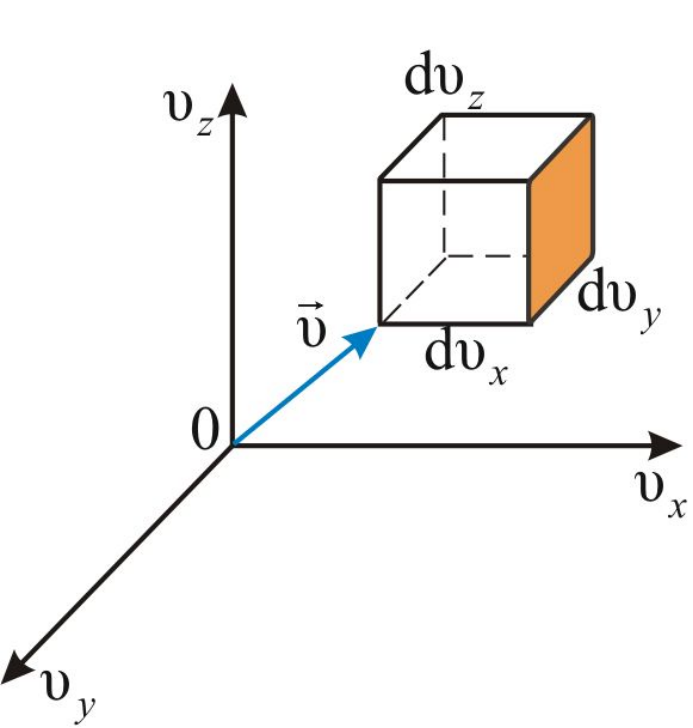
$$dn_{xyz} = \frac{n}{\pi^{3/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z.$$

Этой формуле можно дать геометрическое истолкование: dn_{xyz} — это число молекул в параллелепипеде со сторонами dv_x , dv_y , dv_z , то есть в объёме $dV = dv_x dv_y dv_z$ находящемся на расстоянии v от начала координат в пространстве скоростей.



Величина (dn_{xyz}) не может зависеть от направления вектора скорости. Поэтому надо получить функцию распределения молекул по скоростям независимо от их направления, то есть по абсолютному значению скорости.

Если собрать вместе все молекулы в единице объёма, скорости которых заключены в интервале от v до $v + dv$ по всем направлениям, и выпустить их, то они окажутся через одну секунду в шаровом слое толщиной dv и радиусом v



Объём этого шарового слоя:

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

Общее число молекул в слое:

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

Отсюда следует **закон Максвелла** –
распределение молекул по абсолютным
значениям скоростей:

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

где $\frac{dn}{n}$ – **доля всех частиц** единичного объёма, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$.

При $dv = 1$ получаем **плотность вероятности**, или **функцию распределения молекул по скоростям**:

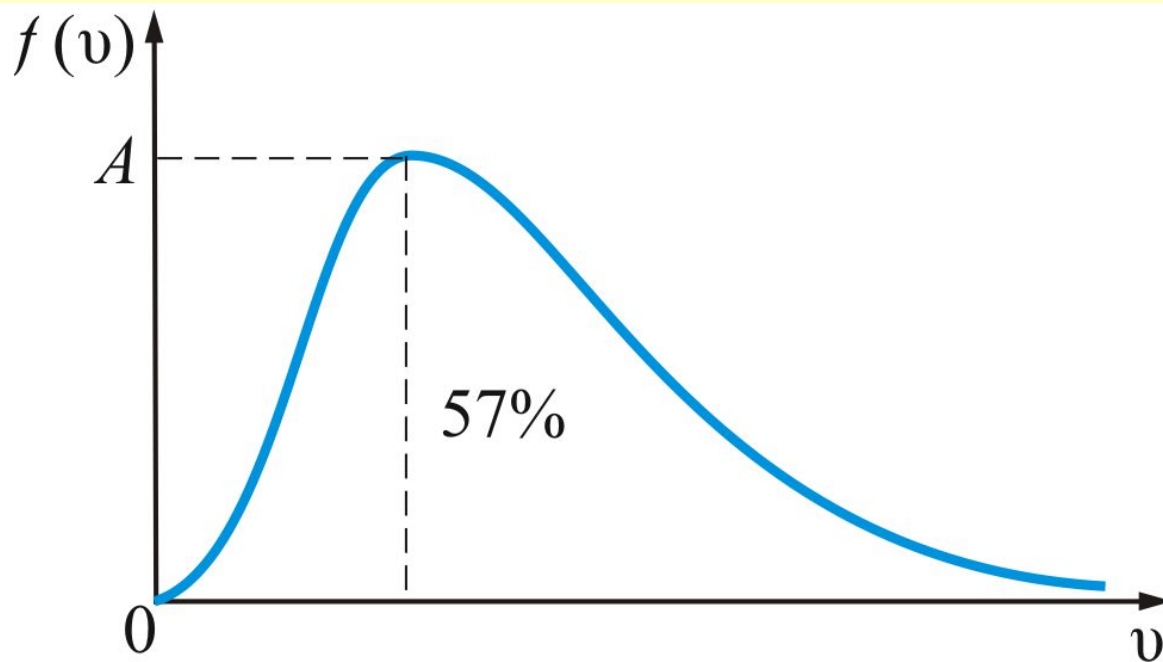
$$f(v) = \frac{dn}{n dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2.$$

Эта **функция обозначает долю молекул единичного объёма газа, абсолютные скорости которых заключены в единичном интервале скоростей, включающем данную скорость.**

Обозначим $A = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}}$,

тогда получим:

$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2.$$



Выводы:

$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2.$$

- Вид распределения молекул газа по скоростям, для каждого газа **зависит** от массы **m** и температуры **T** газа и **не зависит** от давления **P** и объёма **V** газа.

- В показателе степени стоит отношение, кинетической энергии, соответствующей данной скорости v к средней энергии теплового движения молекул при данной температуре: $\frac{mv^2}{2kT}$

Значит **распределение Максвелла** характеризует **распределение молекул по значениям кинетической энергии** (показывает, какова вероятность при данной температуре иметь такое значение кинетической энергии).

Рассмотрим **пределы применимости классического описания распределения частиц по скоростям.**

Для этого воспользуемся **соотношением неопределенностей Гейзенберга.**

Согласно этому соотношению координаты и импульс частицы не могут одновременно иметь определенное значение. Классическое описание возможно, если выполнены условия:

$$\Delta x \Delta P_x \gg h, \quad \Delta y \Delta P_y \gg h, \quad \Delta z \Delta P_z \gg h.$$

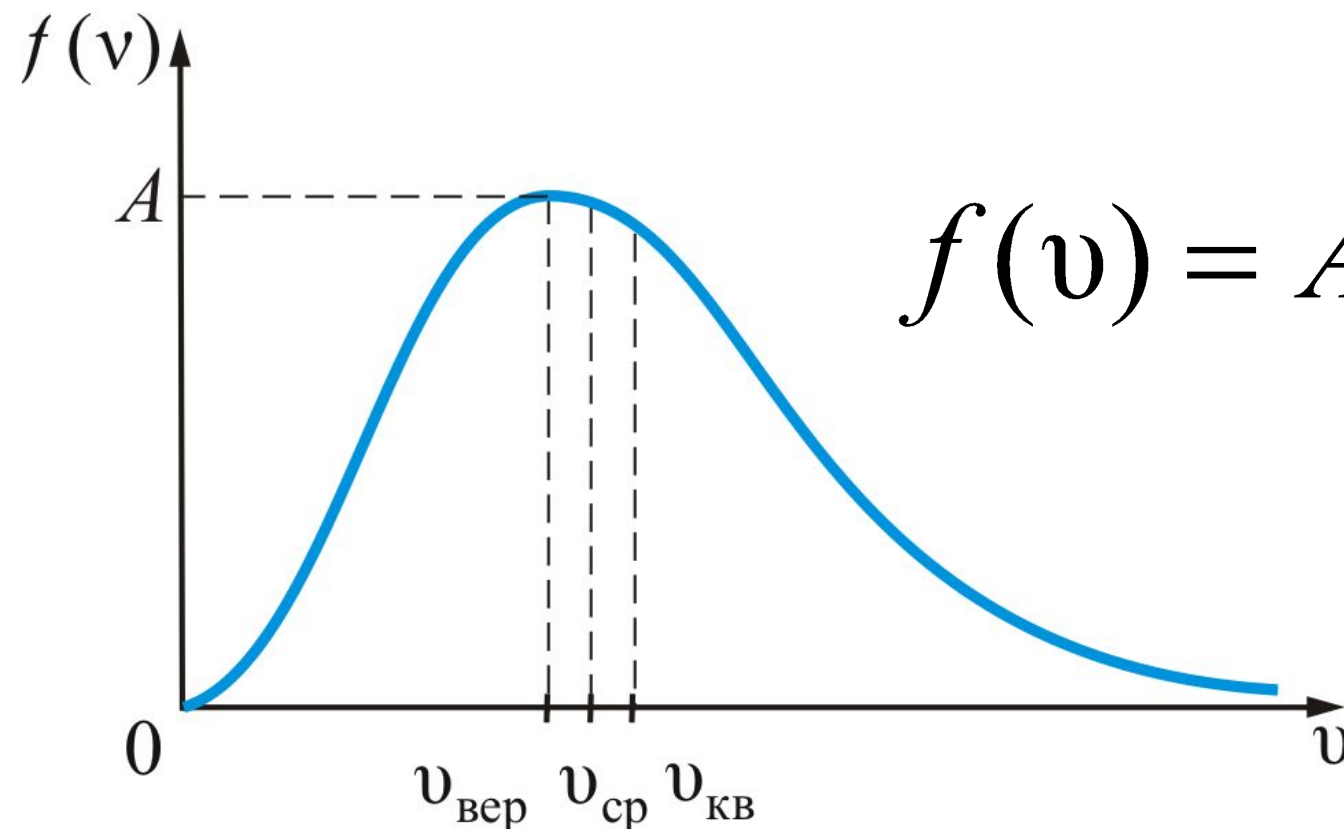
Здесь $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с

фундаментальная константа (постоянная Планка), определяющая масштаб квантовых (микроскопических процессов).

Таким образом, **если частица находится в объеме ,** $\Delta x \Delta y \Delta z \gg h^3 / P^3$ **то в этом случае** возможно описание ее движения на основе законов классической механики.

Наиболее вероятная, среднеквадратичная и средняя арифметическая скорости молекул газа

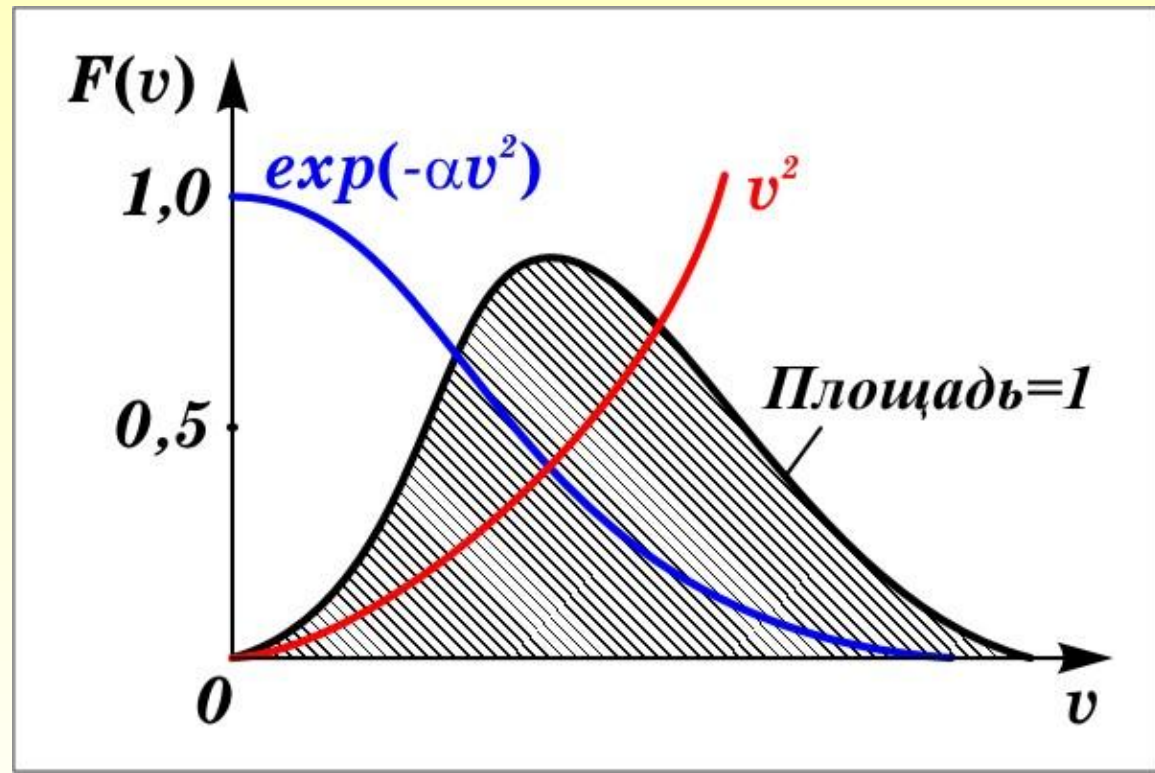
Рассмотрим, как изменяется с абсолютной величиной скорости число частиц, приходящихся на единичный интервал скоростей, при единичной концентрации частиц.



$$f(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Из графика видно, что при «малых» v , т.е. при $\left(\frac{mv^2}{2kT} \ll 1\right)$, имеем $f(v) \sim v^2$;

затем $f(v)$ достигает максимума A и далее экспоненциально спадает $f(v) \sim e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$.



Величина скорости, на которую приходится **максимум** зависимости $f(v)$ называют **наиболее вероятной скоростью**.

Величину этой скорости найдем из условия равенства нулю производной

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

- наиболее вероятная скорость одной молекулы.

Для одного моля газа:

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kN_A T}{mN_A}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

Среднюю квадратичную скорость найдем используя

соотношение :

$$\frac{mv_{\text{КВ}}^2}{2} = \frac{3}{2}kT$$

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

– для одной молекулы.

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

– для одного моля газа.

Средняя арифметическая скорость — $v_{\text{ср}}$

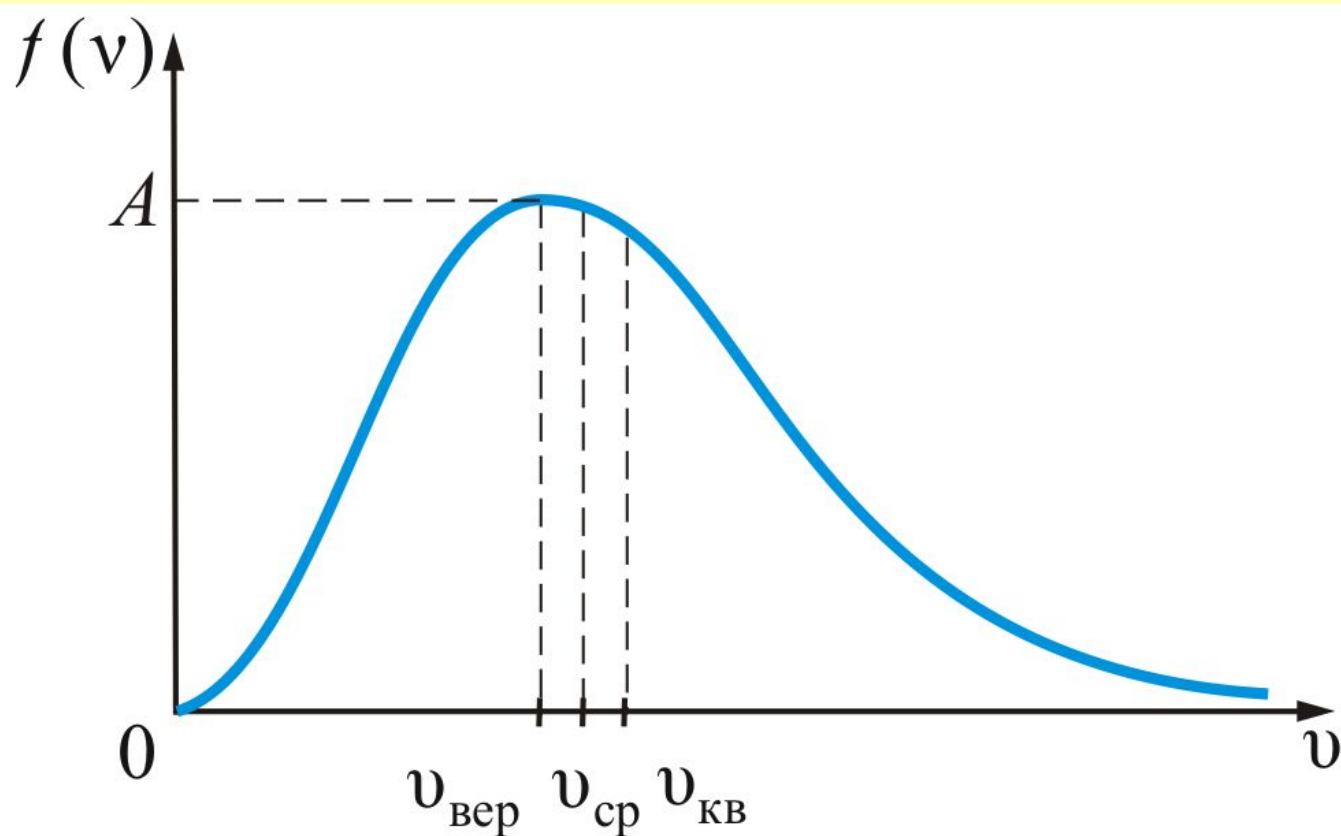
$$v_{\text{ср}} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v n \cdot f(v) dv,$$

где $n f(v) dv = dn$ — число молекул со скоростью от v до $v + dv$. Если подставить сюда $f(v)$ и вычислить, то получим:

$$v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx \sqrt{\frac{2,25kT}{m}} \text{ — для одной молекулы.}$$

$$v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \approx \sqrt{\frac{2,25RT}{\mu}} \text{ — для одного моля газа.}$$

$$\frac{v_{KB}}{v_{вер}} = 1,22 \quad \frac{v_{cp}}{v_{вер}} = 1,13;$$



Формула Максвелла для относительных скоростей

Для решения многих задач удобно использовать формулу Максвелла, где скорость выражена в относительных единицах.

Относительную скорость обозначим через u :

$$u = \frac{v}{v_{\text{вер}}},$$

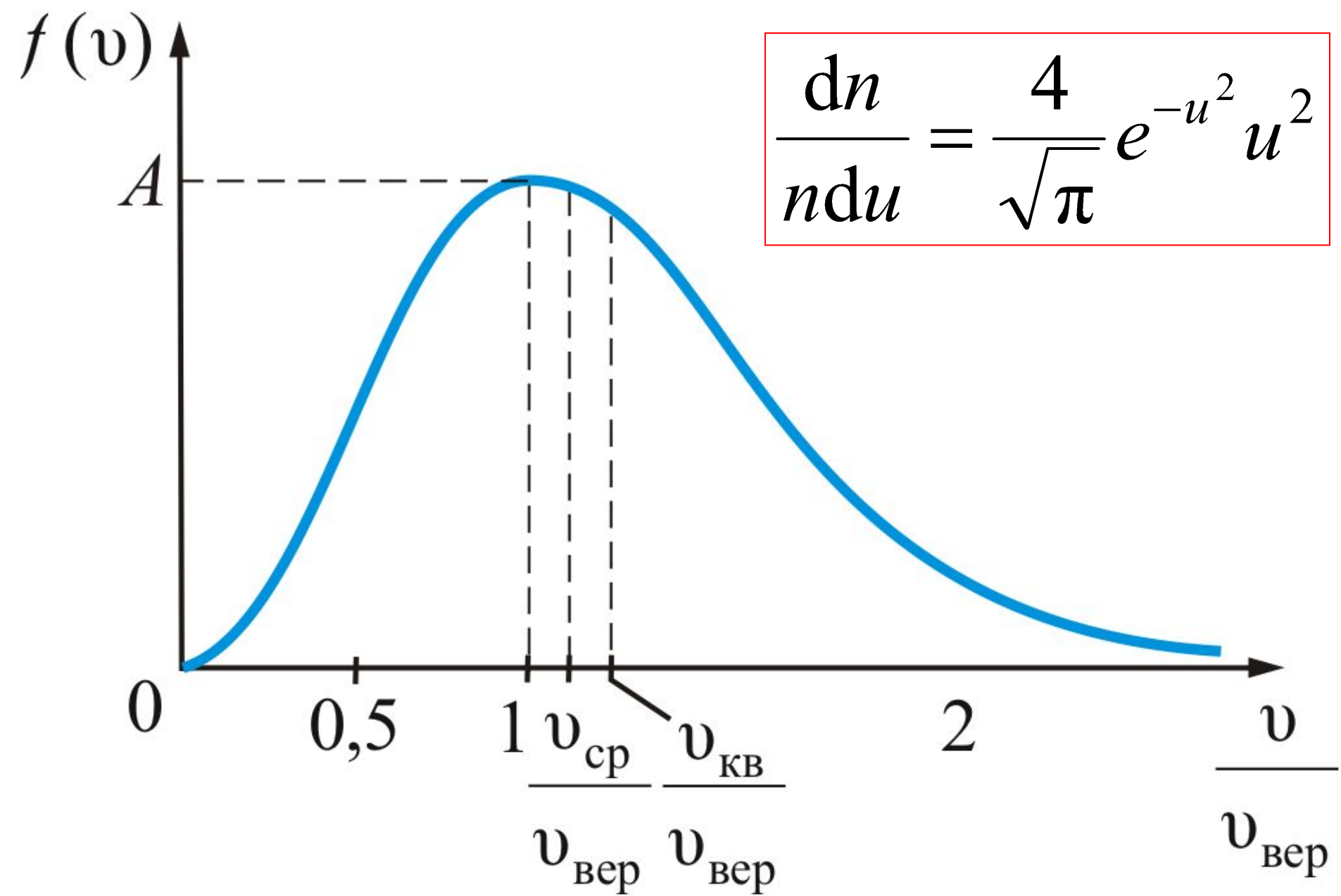
где $v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

$$\frac{dn}{n du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2$$

Формула Максвелла для относительных скоростей

Это уравнение универсальное.

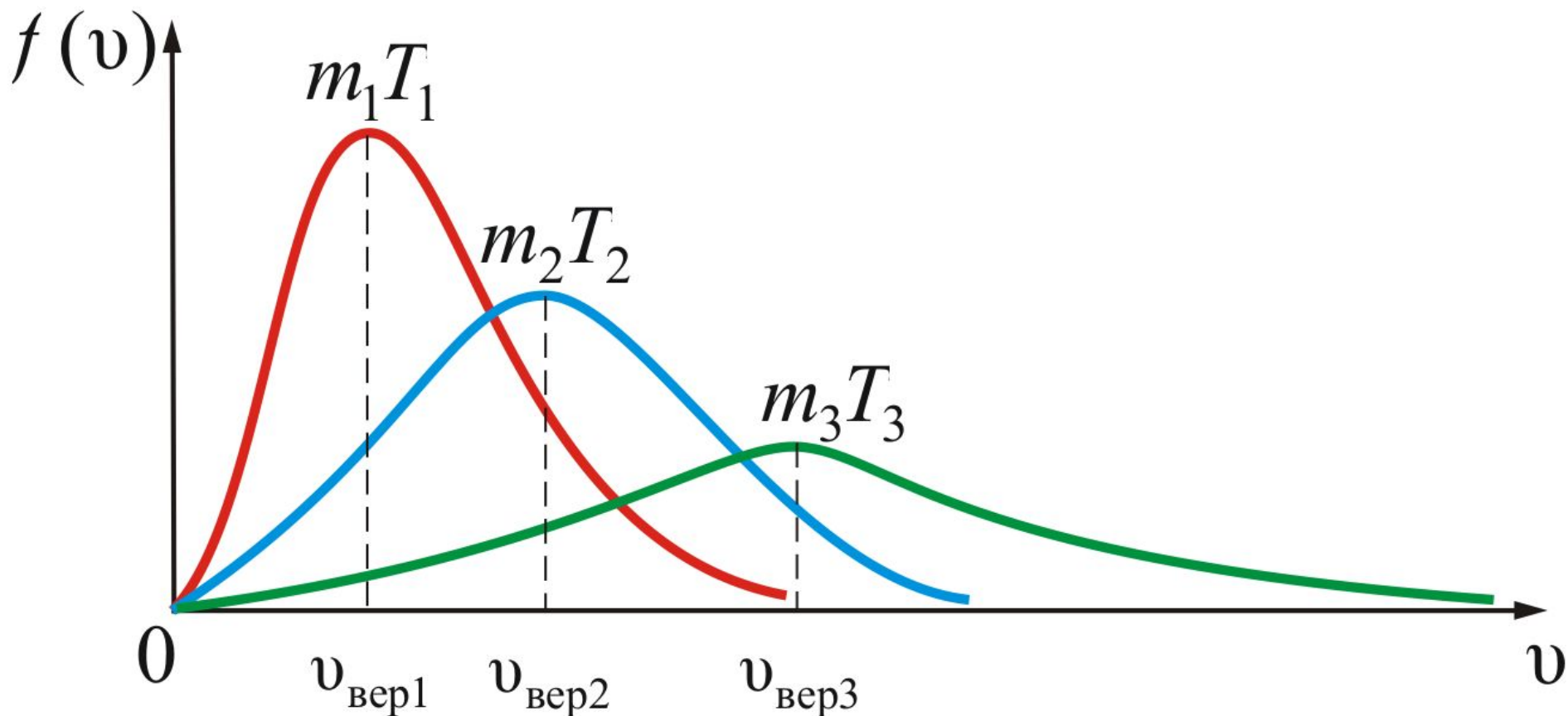
В таком виде функция распределения не зависит ни от рода газа, ни от температуры



Зависимость функции распределения Максвелла от массы молекул и температуры газа

$$m_3 < m_2 < m_1$$

$$T_1 < T_2 < T_3$$



Площадь под кривой величина постоянная, равная единице ($f(v) = \text{const} = 1$), поэтому важно знать как будет изменяться положение максимума кривой:

$$f(v_{\text{вер}}) \sim \sqrt{\frac{m}{T}}, \quad v_{\text{вер}} \sim \sqrt{\frac{T}{m}}.$$

Максвелловский закон распределения по скоростям и все вытекающие следствия справедливы только для газа в равновесной системе. Закон статистический и выполняется тем лучше, чем больше число молекул.

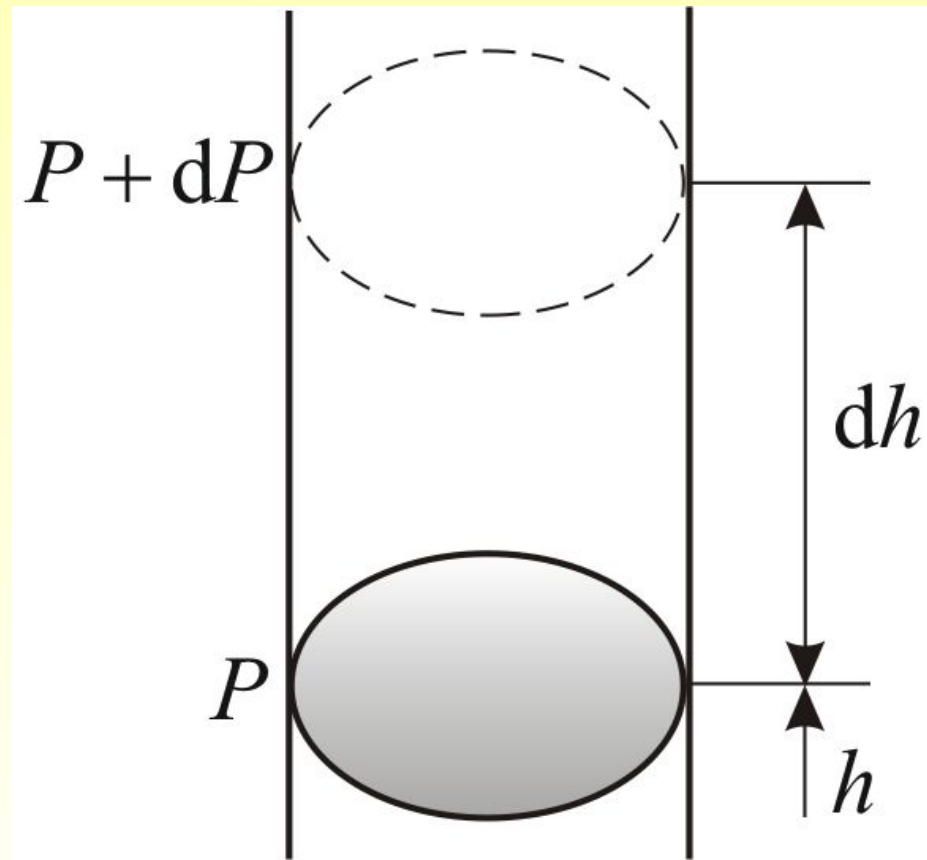
4. Барометрическая формула

Атмосферное давление на какой-либо высоте обусловлено весом выше лежащих слоёв газа.

Пусть P – давление на высоте h , а $P + \Delta P$ – на высоте $h + \Delta h$

Причём $dh > 0$, $dP < 0$, так как на большей высоте давление меньше.

Разность давления $P - (P + dP)$ равна весу газа, заключённого в объёме цилиндра с площадью основания равного единице и высотой dh , $P = \rho gh$, ρ – плотность газа на высоте h , медленно убывает с высотой.



$$P = \rho gh, \quad \rho = \frac{P\mu}{RT} \quad - \text{плотность газа на высоте } h$$

$$P - (P + dP) = \rho g dh$$

$$dP = -\frac{\mu g P}{RT} dh \quad \frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dh$$

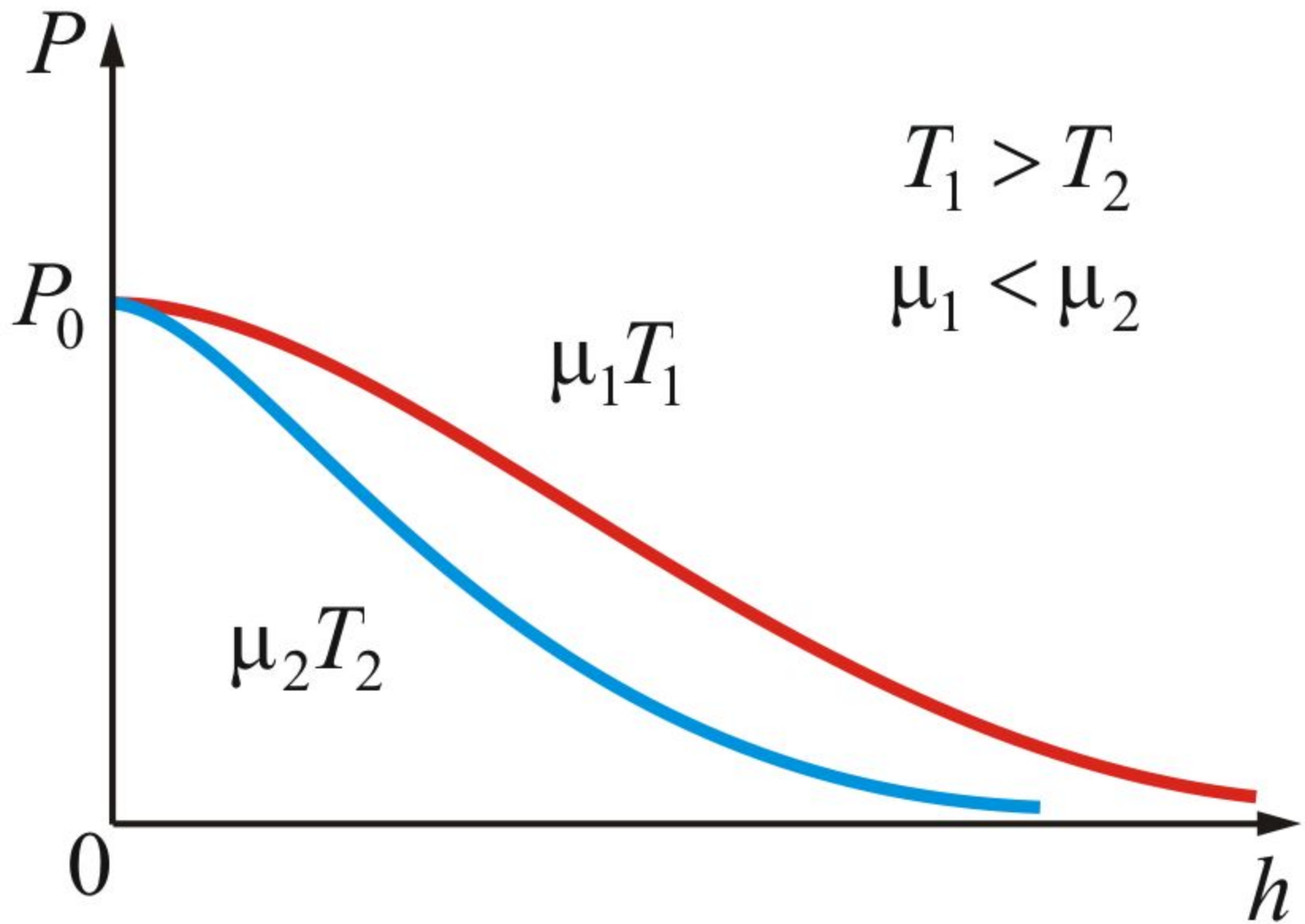
$$\ln P = -\frac{\mu gh}{RT} + \ln C$$

$$C = P_0 \quad - \text{давление на высоте } h = 0$$

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}} \quad - \text{барометрическая формула}$$

Из барометрической формулы следует, что P убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее газ (чем больше μ) и чем ниже температура (например, на больших высотах концентрация легких газов He и H_2 гораздо больше чем у поверхности Земли).

На рисунке изображены две кривые, которые можно трактовать, либо как соответствующие разным μ (при одинаковой T), либо как отвечающие разным T , при одинаковых μ .



Таким образом, **чем тяжелее газ** ($> \mu$) и **чем ниже температура**, тем быстрее убывает давление.

5. Распределение Больцмана

Распределение Больцмана определяет распределение частиц в силовом поле в условиях теплового равновесия.

Пусть идеальный газ находится в поле **консервативных сил**, в условиях теплового равновесия. При этом, концентрация газа будет различной в точках с различной потенциальной энергией, что необходимо для соблюдения условий механического равновесия.

Число молекул в единичном объеме n убывает с удалением от поверхности Земли, значит и давление тоже убывает. $P = nkT$

Если известно число молекул в единичном объеме, то известно и давление, и наоборот. Давление и плотность пропорциональны друг другу, поскольку температура в нашем случае постоянна. Давление с уменьшением высоты должно возрастать, потому что нижнему слою приходится выдерживать вес всех расположенных сверху атомов.

Исходя из основного уравнения молекулярно-кинетической теории: $P = nkT$, заменим P и P_0 в барометрической формуле на n и n_0 и получим **распределение Больцмана** для молярной массы

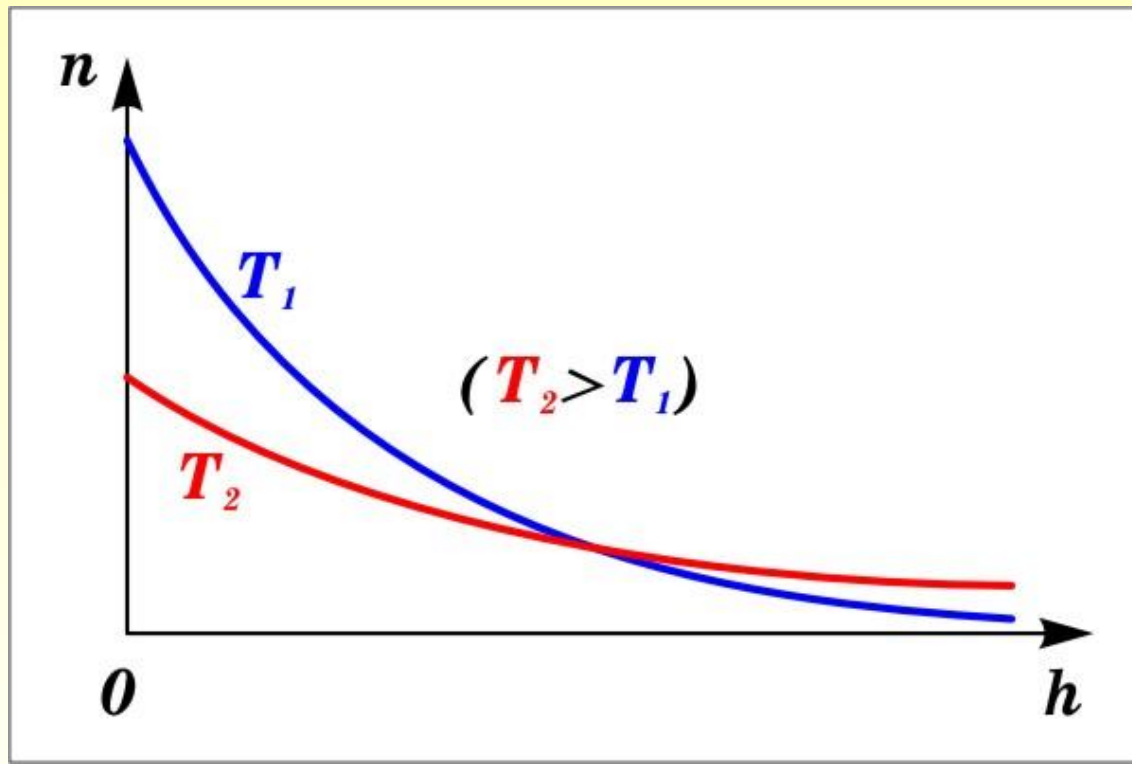
газа:

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}},$$

где n_0 и n – число молекул в единичном объёме на высоте $h = 0$ и h , соответственно.

Так как $\mu = mN_A$, $R = N_A k$, то **распределение Больцмана** можно представить в виде:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}.$$



С уменьшением температуры число молекул на высотах, отличных от нуля, убывает. При $T=0$ тепловое движение прекращается, все молекулы расположились бы на земной поверхности.

При высоких температурах, наоборот, молекулы оказываются распределёнными по высоте почти равномерно, а плотность молекул медленно убывает с высотой.

Так как $U = mgh$ – потенциальная энергия, следовательно, **распределение Больцмана** характеризует распределение частиц по значениям потенциальной энергии:

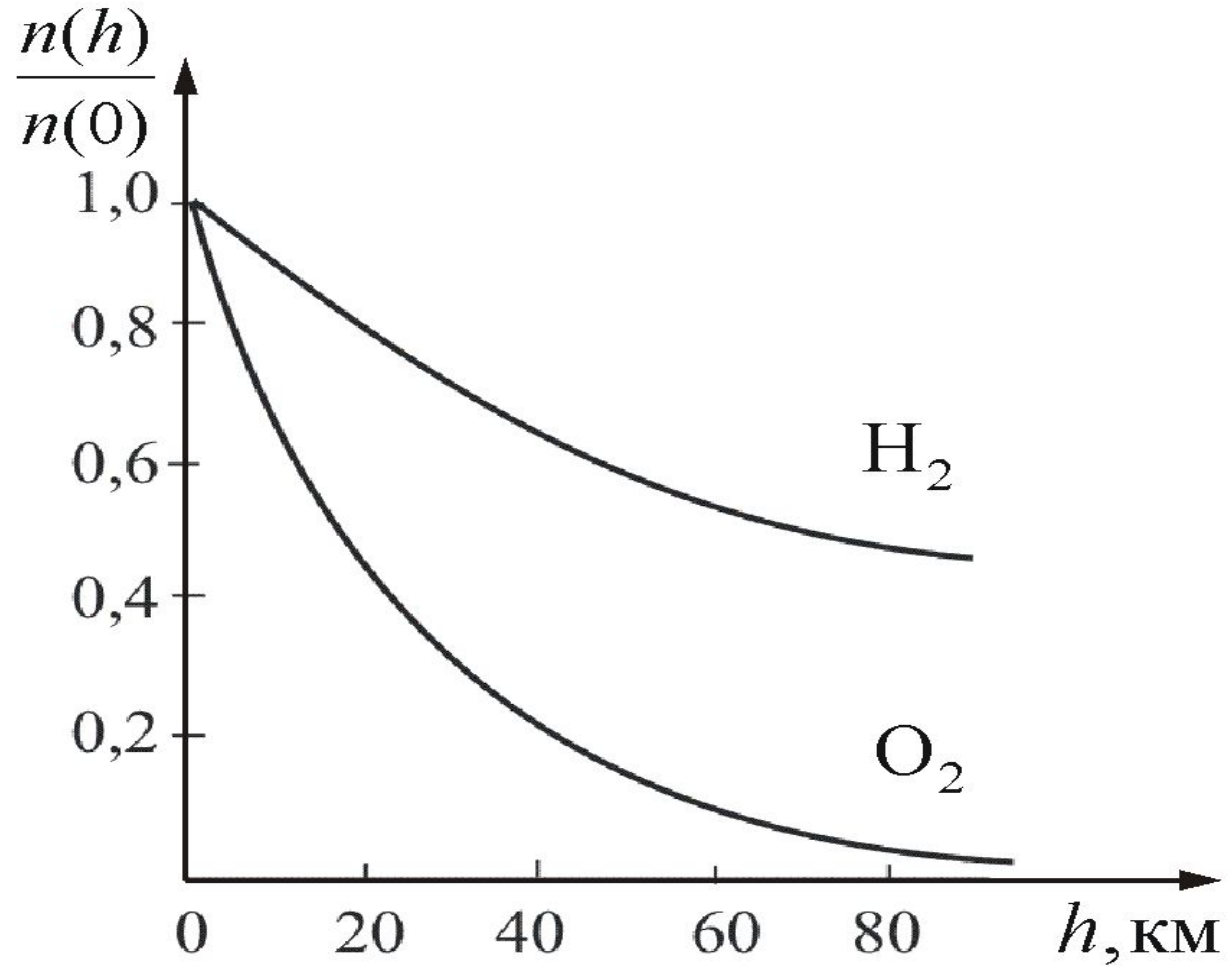
$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}$$

– это закон распределения частиц по потенциальным энергиям – распределение Больцмана.

Здесь n_0 – число молекул в единице объёма в там, где $U=0$

На рисунке показана зависимость концентрации различных газов от высоты.

Видно, что число более тяжелых молекул с высотой убывает быстрее, чем легких.



Можно получить отношение концентраций молекул в точках с U_1 и U_2

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{U_1 - U_2}{kT}}$$

Больцман доказал, что соотношение справедливо не только в потенциальном поле сил гравитации, но и в любом потенциальном поле, для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.

6. Закон распределения Максвелла-Больцмана

Из выражения для распределения молекул по скоростям

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

можно найти распределение молекул газа по значениям кинетической энергии K . Для этого перейдём от переменной v к переменной K : $K = \frac{mv^2}{2}$

$$dn(K) = \frac{2n}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} K^{1/2} e^{-\frac{K}{kT}} dK = nf(K)dK,$$

где $dn(K)$ – число молекул, имеющих кинетическую энергию поступательного движения, заключённую в интервале от K до $K+dK$

Отсюда получим функцию распределения молекул по энергиям теплового движения:

$$f(K) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} K^{1/2} e^{-\frac{K}{kT}}.$$

Средняя кинетическая $\langle K \rangle$ энергия молекулы идеального газа:

$$\langle K \rangle = \int_0^{\infty} K f(K) dK = \frac{3}{2} kT,$$

Итак, закон Максвелла даёт распределение частиц по значениям кинетической энергии а закон Больцмана – распределение частиц по значениям потенциальной энергии.

Оба распределения можно объединить в единый закон **Максвелла-Больцмана**, согласно которому, число молекул в единице объёма, скорости которых лежат в пределах от v до $v+dv$ равно:

$$dn_{U,K} = n_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{U+K}{kT}} v^2 dv.$$

Обозначим $E=U+K$ – полная энергия.

Тогда

$$dn = n_0 A e^{-\frac{E}{kT}} v^2 dv.$$

Это закон распределения Максвелла-Больцмана.

Здесь n_0 – число молекул в единице объёма в той точке, где $U = 0$;

$$A = \left(\frac{m}{\pi 2kT} \right)^{3/2}.$$

Потенциальная и кинетическая энергии, а следовательно и полная энергия E , могут принимать непрерывный ряд значений.

Если же энергия частицы может принимать лишь дискретный ряд значений $E_1, E_2 \dots$ (как это имеет место, например, для внутренней энергии атома), то в этом случае распределение Больцмана имеет вид:

$$N_i = ANe^{-E_i/kT}$$

где N_i – число частиц, находящихся в состоянии с энергией E_i , а A – коэффициент пропорциональности, который должен удовлетворять условию:

$$\sum_{i=1}^N N_i = A \sum_{i=1}^N e^{-E_i/kT} = N,$$

где N – полное число частиц в рассматриваемой системе.

Тогда, окончательное выражение распределения Максвелла-Больцмана для случая дискретных значений будет иметь вид:

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}}.$$