ГЛАВА II. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА
§7. Классические распределения частиц идеального газа

О. И. Лубенченко
НИУ МЭИ
Кафедра физики им. В. А. Фабриканта
2020

§7. Распределения молекул

I. Функция распределения

Пусть имеется термодинамическая система из N частиц.

ξ — ФВ, характеризующая частицу. Вероятность того, что величина ξ будет иметь значение ξ_i:

$$P_i = \frac{N_i}{N}$$

N_i — количество частиц, для которых $\xi = \xi_i$

Условие нормировки: $$\sum P_i = 1$$

Среднее значение ξ: $$\langle \xi \rangle = \frac{\sum N_i \xi_i}{N} = \sum P_i \xi_i$$

Если ξ изменяется непрерывно, то вероятность того, что $\xi = (\xi, \xi + d\xi)$

$$\boxed{dP = f(\xi)\, d\xi}$$

$f(\xi)$ — ***функция распределения вероятности (плотность вероятности)***

$$\boxed{f(\xi) = \frac{dP}{d\xi}}$$

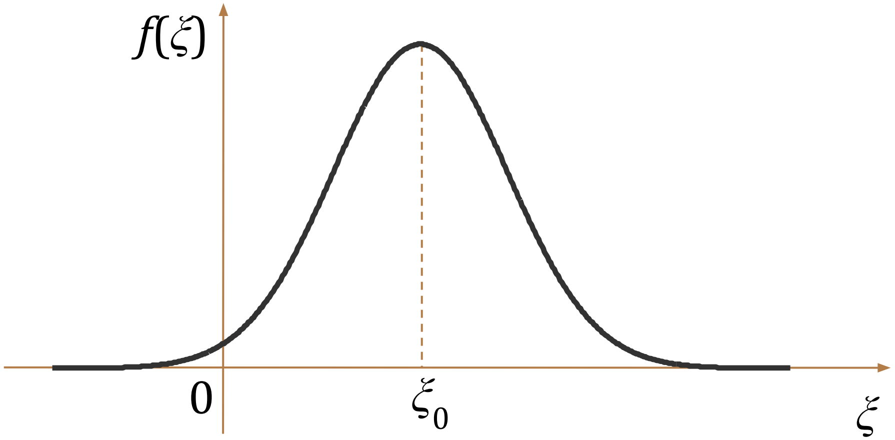
§7. Распределения молекул

Пример

Распределение Гаусса

Распределение Гаусса — функция вида

$$f(\xi) = Ae^{-\alpha(\xi-\xi_0)^2}$$



ξ_0 — постоянная
α — положительная постоянная
A находят из условия нормировки

По такому закону распределяются результаты серии большого числа случайных измерений.

Свойства функции распределения

- Определённость и непрерывность во всей области определения $\xi(a, b)$
- Дифференцируемость во всей области определения
- Интегрируемость во всей области определения
- Условие нормировки (нормируемость): $\boxed{\int_a^b f(\xi)\,d\xi = 1}$

Зная функцию распределения, можно найти среднее значение любого параметра, зависящего от ξ.

Вероятность того, что ξ принимает значение от ξ_1 до ξ_2:

$$P(\xi_1, \xi_2) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} f(\xi)\, d\xi$$

Среднее значение ξ:

$$\langle \xi \rangle = \int_a^b \xi f(\xi)\, d\xi$$

Среднее значение квадрата ξ:

$$\langle \xi^2 \rangle = \int_a^b \xi^2 f(\xi)\, d\xi$$

Среднее значение функции $\varphi(\xi)$:

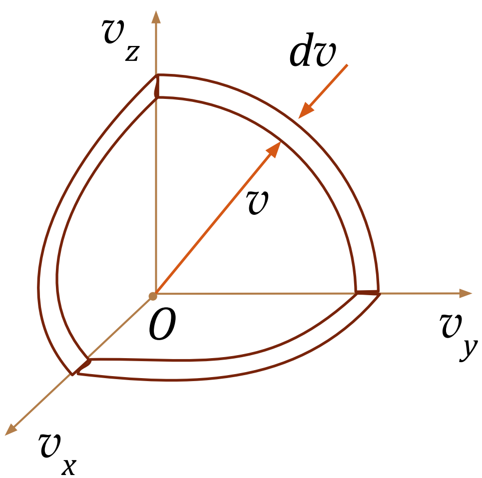
$$\langle \varphi \rangle = \int_a^b \varphi(\xi) f(\xi)\, d\xi$$

Наиболее вероятное значение ξ:

$$\left.\frac{df(\xi)}{d\xi}\right|_{\xi=\xi_{\text{вер}}} = 0$$

II. Распределение молекул идеального газа по скоростям (распределение Максвелла)

Рассмотрим идеальный газ из N частиц. Случайная ФВ ξ — это модуль скорости v молекул идеального газа. Найдём функцию распределения $f(v)$.



Рассмотрим подпространство фазового пространства — *пространство скоростей* (v_x, v_y, v_z).

Плотность ИТ равна $Nf(v)$.

Количество ИТ в сферическом слое радиуса v толщиной dv: $dN = Nf(v)4\pi v^2 dv$

Вероятность попадания ИТ в этот слой:

$$dP = \frac{dN}{N} = f(v)4\pi v^2 dv$$

Плотность вероятности $F(v) = \frac{dP}{dv} = f(v)4\pi v^2$

Так как все направления равноправны, $f(v) = \varphi_1(v_x)\varphi_2(v_y)\varphi_3(v_z)$

Функции $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ одинаковы: $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi$.

§7. Распределения молекул

$$\ln f(v) = \ln \varphi(v_x) + \ln \varphi(v_y) + \ln \varphi(v_z)$$

$$\frac{1}{f(v)}\frac{df(v)}{dv}\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{1}{\varphi(v_x)}\frac{d\varphi(v_x)}{dv_x}$$

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\partial\left(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}\right)}{\partial v_x} = \frac{\cancel{2}v_x}{\cancel{2}\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v}$$

$$\frac{1}{f(v)} f'_v \frac{v_x}{v} = \frac{1}{\varphi(v_x)}\varphi'_{v_x} \longrightarrow \frac{f'_v}{v f(v)} = \frac{\varphi'_{v_x}}{v_x \varphi(v_x)}$$

$$\frac{f'_v}{v f(v)} = \frac{\varphi'_{v_y}}{v_y \varphi(v_y)} \qquad \frac{f'_v}{v f(v)} = \frac{\varphi'_{v_z}}{v_z \varphi(v_z)}$$

$$\frac{f'_v}{v f(v)} = \mathrm{const} = -\alpha \longrightarrow \frac{1}{v_x \varphi(v_x)}\frac{d\varphi(v_x)}{dv_x} = -\alpha \longrightarrow \frac{d\varphi(v_x)}{\varphi(v_x)} = -\alpha v_x dv_x$$

$$\ln\varphi(v_x) = -\frac{\alpha v_x^2}{2} + \mathrm{const} \longrightarrow \varphi(v_x) = Ae^{-\frac{\alpha v_x^2}{2}} \quad \varphi(v_y) = Ae^{-\frac{\alpha v_y^2}{2}} \quad \varphi(v_z) = Ae^{-\frac{\alpha v_z^2}{2}}$$

§7. Распределения молекул

$$f(v) = A^3 e^{-\frac{\alpha}{2}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} = A^3 e^{-\frac{\alpha v^2}{2}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x)\,dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_y)\,dv_y = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_z)\,dv_z = 1 \longrightarrow A\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha v_x^2}{2}}\,dv_x = 1 \longrightarrow A = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}$$

$$f(v) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha v^2}{2}}$$

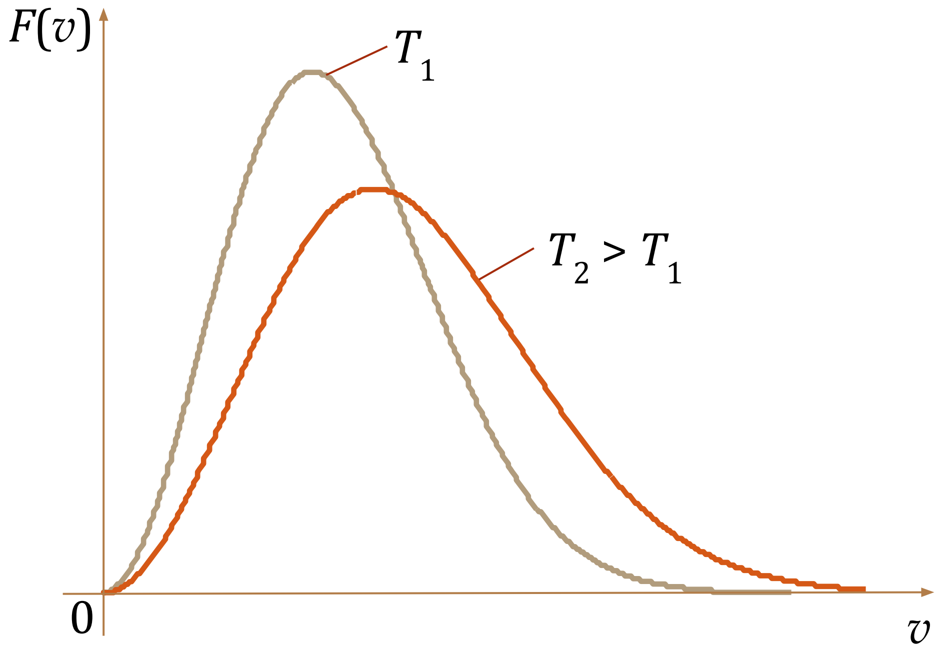
$$\frac{m_0\left\langle v_x^2\right\rangle}{\cancel{2}} = \frac{1}{\cancel{3}}\cdot\frac{\cancel{3}}{\cancel{2}}kT \longrightarrow \left\langle v_x^2\right\rangle = \frac{kT}{m_0}$$

$$\left\langle v_x^2\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2\varphi(v_x)\,dv_x \longrightarrow \alpha = \frac{m_0}{kT}$$

$$\boxed{\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}e^{-\frac{m_0 v_x^2}{2kT}}} \qquad \boxed{f(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}} \qquad \boxed{F(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\ v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}}$$

— функция распределения Максвелла

§7. Распределения молекул



Площадь под этой кривой на участке (v_1, v_2) — доля молекул со скоростями от v_1 до v_2:

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} F(v)\,dv$$

§7. Распределения молекул

Наивероятнейшая скорость молекулы идеального газа — скорость, соответствующая максимуму функции распределения $F(v)$:

$$\left.\frac{dF(v)}{dv}\right|_{v=v_{\text{вер}}}=0 \Longrightarrow 2\cancel{v}_{\text{вер}}\cancel{e^{-\frac{m_0 v_{\text{вер}}^2}{2kT}}}+v_{\text{вер}}^{\cancel{2}}\left(-\frac{m_0\cancel{2}v_{\text{вер}}}{\cancel{2}kT}\right)\cancel{e^{-\frac{m_0 v_{\text{вер}}^2}{2kT}}}=0$$

$$\boxed{v_{\text{вер}}=\sqrt{\frac{2kT}{m_0}}=\sqrt{\frac{2RT}{\ }}}$$

Средняя скорость молекулы идеального газа:

$$\langle v\rangle=\int_0^\infty vF(v)\,dv$$

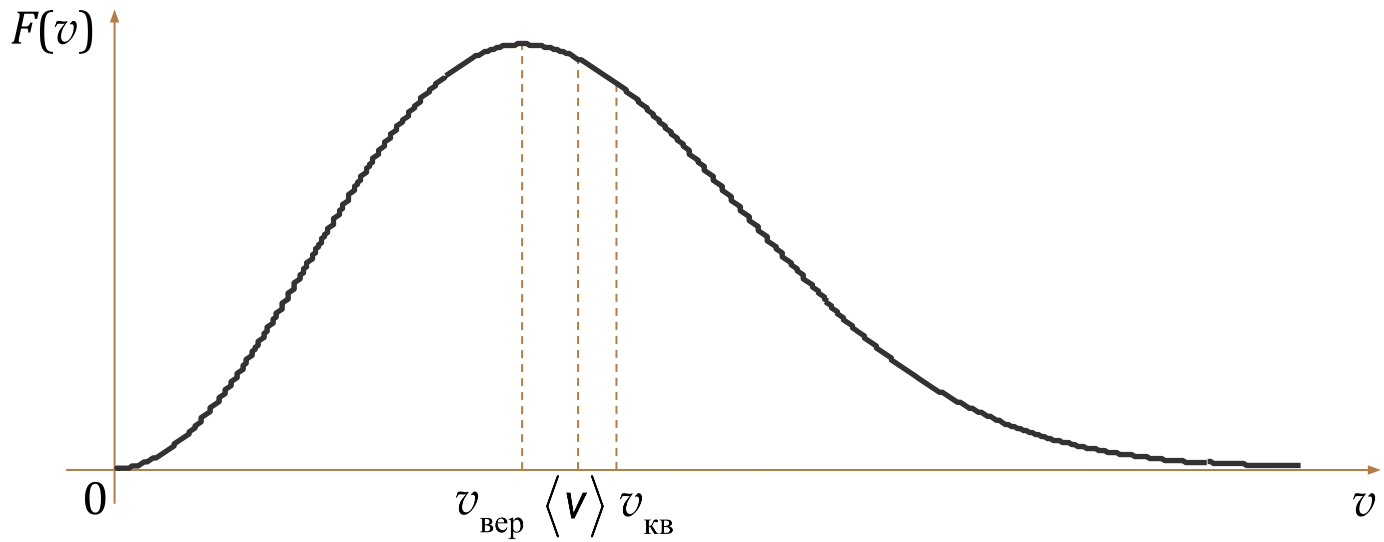
$$\boxed{\langle v\rangle=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}}$$

Средняя квадратичная скорость молекулы идеального газа:

$$\langle v^2\rangle=\int_0^\infty v^2F(v)\,dv=\frac{3kT}{m_0}$$

$$\boxed{v_{\text{кв}}=\sqrt{\frac{3kT}{m_0}}=\sqrt{\frac{3RT}{\ }}}$$

$$v_{\text{вер}}<\langle v\rangle<v_{\text{кв}}$$



III. Распределение молекул идеального газа по энергиям

Число молекул с кинетическими энергиями поступательного движения от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$:

$$dN_\varepsilon = NF(\varepsilon)\,d\varepsilon$$

Эти энергии соответствуют скоростям молекул от v до $v + dv$: $dN_\varepsilon = NF(v)dv$

$$F(\varepsilon)\,d\varepsilon = F(v)\,dv \longrightarrow F(\varepsilon) = F(v)\frac{dv}{d\varepsilon}$$

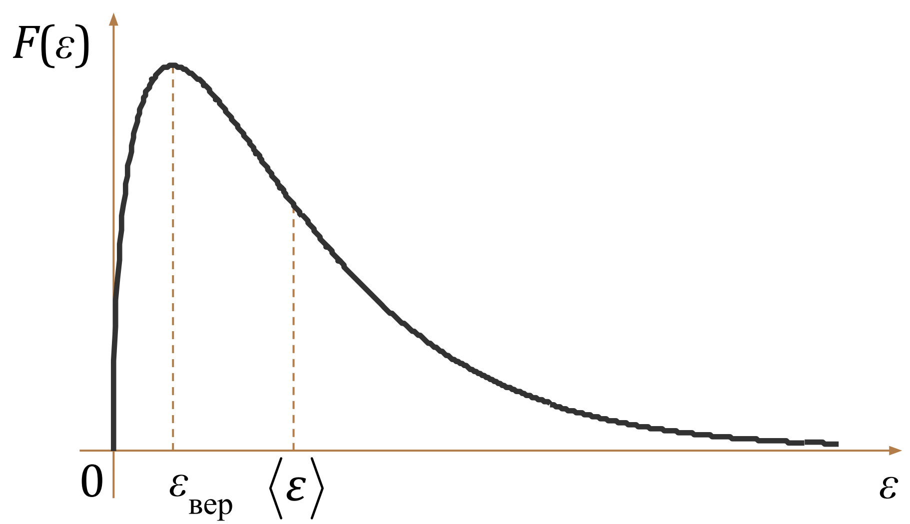
$$\varepsilon = \frac{m_0 v^2}{2} \longrightarrow v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_0}} \longrightarrow \frac{dv}{d\varepsilon} = \sqrt{\frac{2}{m_0}}\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} = \frac{1}{\sqrt{2m_0}\sqrt{\varepsilon}}$$

§7. Распределения молекул

$$F(v)\,dv = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi\, \frac{2\varepsilon}{m_0}\, e^{-\frac{m_0}{2kT}\frac{2\varepsilon}{m_0}}\, d\varepsilon = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{8\pi}{m_0}\, e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}$$

$$F(\varepsilon) = \frac{\cancel{m_0^{3/2}}\,\cancel{2^3}}{\cancel{2^{3/2}}\,\pi^{3/2}(kT)^{3/2}\,\cancel{m_0}}\,\varepsilon\,\frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\cancel{2^{1/2}}\,\cancel{m_0^{1/2}}\sqrt{\varepsilon}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}\,(kT)^{3/2}}\sqrt{\varepsilon}\,e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

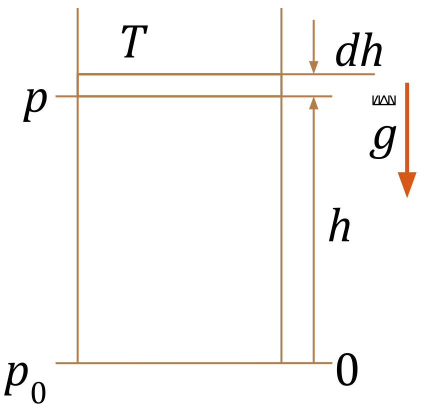
$$\boxed{F(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}\,(kT)^{3/2}}\sqrt{\varepsilon}\,e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}$$



$\varepsilon_{\text{вер}} = \frac{kT}{2}$ (доказать ***самостоятельно***)

IV. Барометрическая формула

Рассмотрим столб идеального газа (молярная масса μ) в однородном гравитационном поле (ускорение свободного падения g) при постоянной температуре T (*изотермическая атмосфера*). Найдём зависимость давления и концентрации газа от высоты.



Выделим тонкий слой газа толщиной dh на высоте h.

Давление этого слоя $dp = -\rho g\, dh$

ρ — плотность газа

$$pV = \frac{mRT}{\mu} \rightarrow p = \frac{mRT}{\mu V} \rightarrow p = \frac{\rho RT}{\mu} \rightarrow \rho = \frac{p\mu}{RT}$$

ρ

$$dp = -\frac{p\mu g}{RT}dh \rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT}dh \rightarrow \int_{p_0}^{p}\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT}\int_0^h dh \rightarrow \ln\frac{p}{p_0} = -\frac{\mu gh}{RT}$$

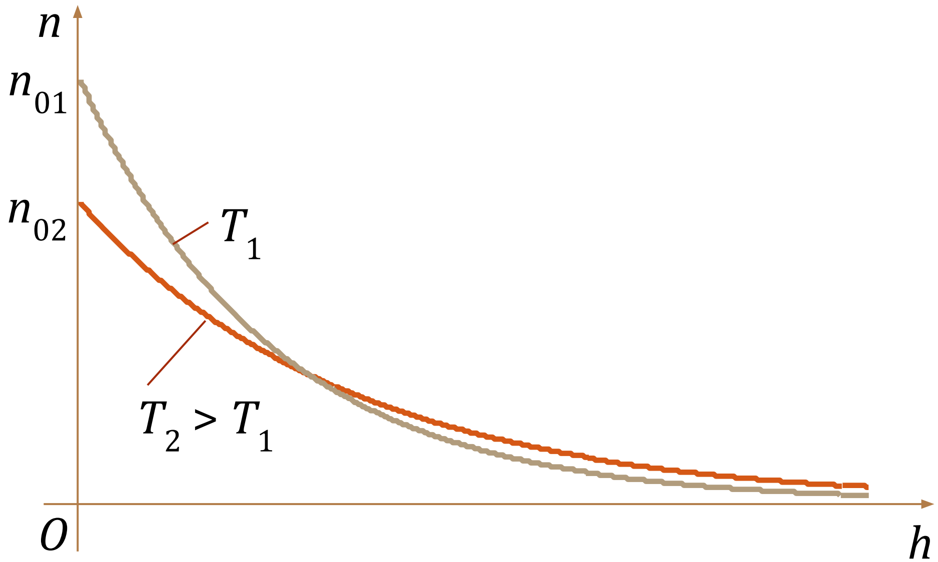
p_0 — давление столба газа на нулевом уровне

$\boxed{p = p_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}}$ — ***барометрическая формула*** $\rho = \rho_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$ $n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$

§7. Распределения молекул

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}} \qquad \rho = \rho_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}} \qquad n = n_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}$$

$$p = p_0 e^{-\frac{\varepsilon_\text{п}}{kT}} \qquad \rho = \rho_0 e^{-\frac{\varepsilon_\text{п}}{kT}} \qquad n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_\text{п}}{kT}}$$



§7. Распределения молекул

V. Распределение Максвелла-Больцмана

Распределение Больцмана: $\boxed{n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_\text{п}}{kT}}}$

$\varepsilon_\text{п}$ — потенциальная энергия молекулы

$n_\text{о}$ — концентрация молекул газа на нулевом уровне потенциальной энергии

Распределение Максвелла:

$$dN_{\varepsilon_\text{к}} = N\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_\text{к}}{kT}} dv_x dv_y dv_z$$

Распределение Больцмана:

$$dN_{\varepsilon_\text{п}} = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_\text{п}}{kT}} dxdydz$$

Закон Максвелла-Больцмана:

$$\boxed{dN = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} n_0 e^{-\frac{\varepsilon_\text{к}+\varepsilon_\text{п}}{kT}} dv_x dv_y dv_z dxdydz}$$

— число частиц в элементе объёма фазового пространства (dx, dy, dz, dv_x, dv_y, dv_z)