

2.2. Распределение Максвелла по абсолютным значениям скорости.

2.2.1. Функция распределения по скоростям.

Разбиение вероятности $d\mathbf{P}$ на произведение вероятностей $d\mathbf{P}_K d\mathbf{P}_U$ позволяет найти распределение молекул газа по абсолютным значениям скоростей. Пусть система состоит из большого числа не взаимодействующих молекул. Кинетическая энергия системы:

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_i + \dots, \quad (2.2.1)$$

где $K_i = \frac{p_i^2}{2m} = \frac{mv_i^2}{2}$ - кинетическая энергия молекулы. Соответствующий фазовый объем равен:

$$d\Gamma_p = d\Gamma_{p_1} \cdot d\Gamma_{p_2} \cdot d\Gamma_{p_3} \cdot \dots \quad (2.2.2)$$

Тогда, поскольку все частицы одинаковы, а каждую из них можно рассматривать как квазинезависимую подсистему, то вероятность можно записать в виде произведения:

$$d\mathbf{P}_K = a \cdot e^{-\frac{\sum_i K_i}{T}} d\Gamma_p = a \prod_i \left[e^{-\frac{K_i}{T}} d\Gamma_{p_i} \right] = a \left[e^{-\frac{K_1}{T}} d\Gamma_{p_1} \right]^N = (d\mathbf{P}_{K_1})^N, \quad (2.2.3)$$

где $d\mathbf{P}_{K_1}$ - пропорциональна распределению вероятностей по абсолютным значениям скоростей каждой отдельной молекулы:

$$d\mathbf{P}_{K_1} = A \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2T}\right) d\Gamma_{p_1} \quad (2.2.4)$$

$$A^N = a,$$

Здесь элемент объема $d\Gamma_{p_1} \neq dv_1$, но его можно представить в виде: $d\Gamma_{p_1} = dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z}$ или $d\Gamma_{p_1} = dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z}$. Итак, функция распределения вероятностей по кинетическим энергиям для одной молекулы имеет вид:

$$\rho(K_1) = A \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2T}\right) \quad (2.2.5)$$

Вероятность молекулы иметь кинетическую энергию от K_1 до $K_1 + dK_1$, обладая при этом определенными проекциями импульсов ($p_x \div p_x + dp_x$, $p_y \div p_y + dp_y$, $p_z \div p_z + dp_z$), равна:

$$d\mathbf{P}_{p_x, p_y, p_z} = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) dp_x dp_y dp_z \quad (2.2.6)$$

Аналогично, вероятность молекулы иметь кинетическую энергию от K_1 до $K_1 + dK_1$, обладая при этом определенными проекциями скоростей ($v_x \div v_x + dv_x$, $v_y \div v_y + dv_y$, $v_z \div v_z + dv_z$), равна:

$$d\mathbf{P}_{v_x, v_y, v_z} = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (2.2.7)$$

Фазовый объем, соответствующий кинетической энергии, лежащей в диапазоне от K_1 до $K_1 + dK_1$ при всех возможных импульсах или скоростях, определяется шаровым слоем (см §1.7 Главы 1):

$$d\Gamma_K = 4\pi p^2 dp \quad \text{или} \quad d\Gamma_K = 4\pi v^2 dv \quad (2.2.8)$$

Тогда вероятность иметь кинетическую энергию от K_1 до $K_1 + dK_1$ при всех возможных импульсах равна:

$$d\mathbf{P}_K = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) 4\pi p^2 dp \quad (2.2.9)$$

Иногда удобнее записать через скорости:

$$d\mathbf{P}_K = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (2.2.10)$$

Напомним (из §1.10 Главы 1), что температура здесь измеряется в энергетической шкале: $T = \kappa T_k$. Постоянную A найдем из нормировки, взяв интеграл по всем возможным скоростям от 0 до ∞ :

$$\int d\mathbf{P}_k = 4\pi A \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) v^2 dv = 1 \quad (2.2.11)$$

Известен табличный интеграл - интеграл Пуассона (см Приложение 1 к этому параграфу):

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^2 dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}} \quad (2.2.12)$$

Пользуясь этим интегралом, получаем для коэффициента A следующее значение:

$$A = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} = \left(\frac{m}{2\pi \kappa T_k}\right)^{3/2} \quad (2.2.13)$$

Окончательно имеем:

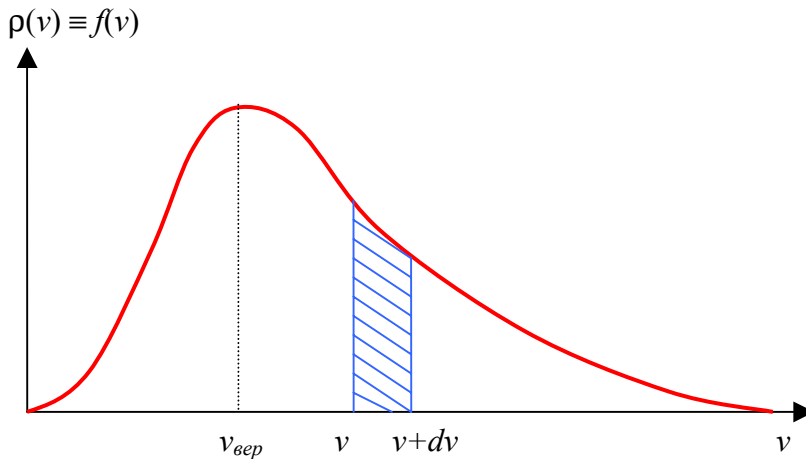
$$d\mathbf{P}_{v \rightarrow v+dv} = \left(\frac{m}{2\pi \kappa T_k}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2\kappa T_k}} 4\pi v^2 dv \quad (2.2.14)$$

Это дает вероятность того, что скорость молекулы лежит в диапазоне от v до $v + dv$, т.е. в шаровом слое в пространстве скоростей.

2.2.2. Свойства распределения Максвелла.

1). Вероятность, или лучше плотность вероятности $\frac{d\mathbf{P}(v)}{dv}$, имеет максимум при некоторой скорости v молекул. Действительно, построим график плотности вероятности:

$$\rho(v) \equiv f(v) = \frac{d\mathbf{P}(v)}{dv} = \frac{dN_v}{Ndv} \quad (2.2.15)$$



(число частиц в интервале скоростей $dN_v = Nf(v)dv$).

Вначале при малых скоростях вероятность растет пропорционально v^2 из-за фазового объема, но далее с ростом скорости v функция резко убывает из-за экспоненциального множителя.

2). Найдем наиболее вероятную скорость, т.е. скорость, при которой имеется максимум функции $f(v)$. Так как:

$$f(v) \sim v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right),$$

то приравниваем нулю производную от величины:

$$\left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2T}}\right)' = 0 = 2ve^{-\frac{mv^2}{2T}} - \frac{m}{T} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2T}}$$

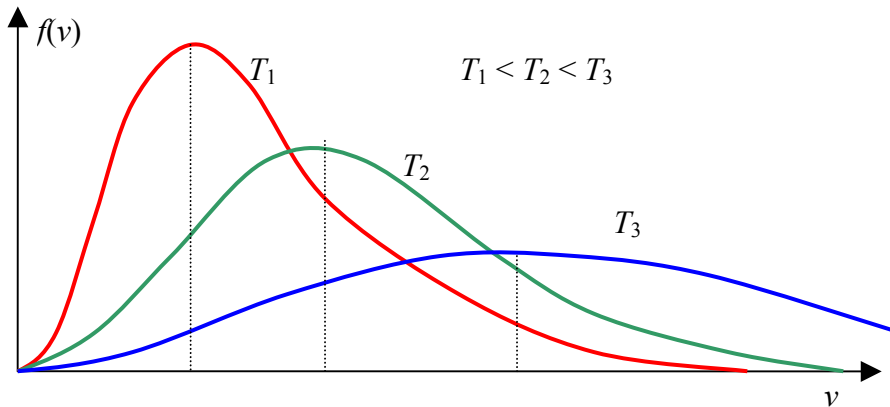
Решения с $v = 0$ и $v = \infty$ относятся к минимумам. Максимум получается при скорости, которая и называется *наиболее вероятной скоростью* $v_{\text{вер}}$:

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2T}{m}} = \sqrt{\frac{2\kappa T_k}{m}} \quad (2.2.16)$$

3). Полная площадь под кривой $f(v)$ равна 1, поскольку она равна нормировочному интегралу. Интерпретация участка заштрихованной площади под кривой: площадь заштрихованной области равна вероятности того, что скорость молекулы в диапазоне от v до $v + dv$. Для вероятности получить скорость молекул в конечном интервале скоростей ($v_1 \div v_2$) необходимо вычислить интеграл:

$$\Delta P_{v_1 \div v_2} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (2.2.17)$$

4). Распределение вероятностей зависит от температуры. На рисунке представлено несколько кривых $f(v)$ при разных температурах. С ростом температуры диапазон скоростей все расширяется, а наиболее вероятная скорость сдвигается в область больших скоростей



наиболее вероятной скоростью обладают все меньшее число молекул (максимум становится меньше). $(v_{вер} \sim \sqrt{T})$, при этом

2.2.3. Характерные средние скорости.

1). *Средняя скорость*. По определению имеем:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) dv \quad (2.2.18)$$

Произведем замену переменных:

$$y \equiv \frac{mv^2}{2T} \quad \text{и} \quad v dv = \frac{T}{m} dy \quad (2.2.19)$$

Тогда получаем следующий интеграл:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{2T}{m} y \exp(-y) \frac{T}{m} dv = 4 \sqrt{\frac{T}{2\pi m}} \int_0^{\infty} e^{-y} y dy \quad (2.2.20)$$

Интегрируем по частям, обозначив: $U = y$, $dV = e^{-y} dy$ и далее $dU = dy$, $V = -e^{-y}$, тогда имеем:

$$\int_0^{\infty} e^{-y} y dy = -ye^{-y} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-y} dy = -e^{-y} \Big|_0^{\infty} = 1$$

Откуда средняя скорость равна:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8kT_k}{\pi m}} \quad (2.2.21)$$

2). *Средняя квадратичная скорость*. По определению имеем:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2T}} dv \quad (2.2.22)$$

Интеграл сосчитан в приложении (см (2.2.34)):

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx = \frac{d^2}{d\beta^2} \int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \beta^{-5/2}$$

В нашем случае имеем: $\beta = \frac{m}{2T} = \frac{m}{2kT_k}$. Откуда получаем среднее значение квадрата скорости:

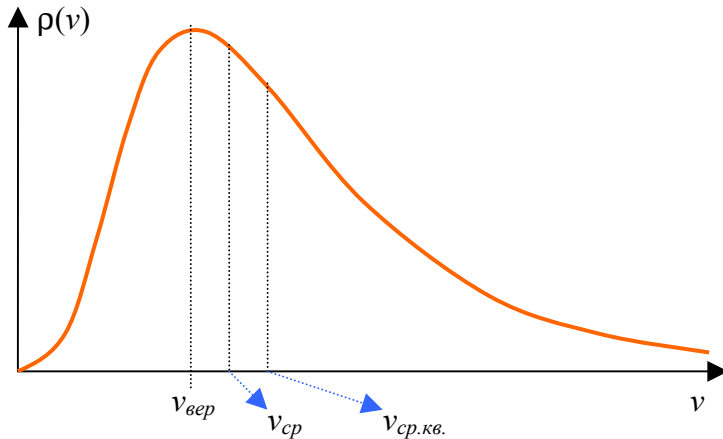
$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left(\frac{2T}{m} \right)^{5/2} = \frac{3T}{m} \quad (2.2.23)$$

И средняя квадратичная скорость равна:

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3T}{m}} = \sqrt{\frac{3kT_k}{m}} \quad (2.2.24)$$

Отсюда можно получить *среднюю кинетическую энергию*, приходящуюся на молекулу:

$$\langle K \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} T = \frac{3}{2} kT_k \quad (2.2.25)$$



На графике функции распределения $\rho(v)$ все характерные скорости расположены следующим образом:

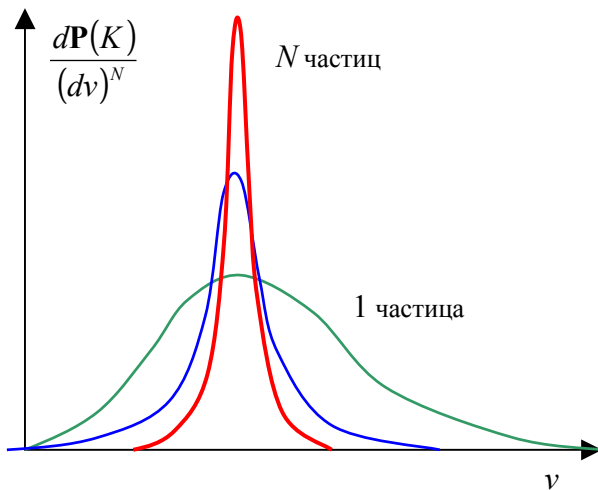
$$v_{\text{вер}} < v_{\text{ср}} < v_{\text{ср.кв.}}$$

Видно из графика, что максимум функции распределения довольно широк. Это отражает большой разброс в абсолютных значениях скоростей молекулы, т.е. большие флуктуации скорости (и энергии) одной молекулы. Одна (!) молекула - подсистема, которая содержит малое число частиц, поэтому флуктуации велики.

Рассмотрим подсистему с N частицами, тогда полная кинетическая энергия системы K равна по (2.2.1):

$$K_c = K_1 + K_2 + K_3 + \dots = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} + \frac{mv_3^2}{2} + \dots, \quad (2.2.26)$$

В силу независимости молекул имеем формулу (2.2.3) для вероятности, что все молекулы имеют скорость от v до $v + dv$. Из этих N частиц доля молекул, имеющих скорости от v до $v + dv$, в силу независимости будет равна произведению (см (2.2.3)):



$$dP(K) = \left[\left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} 4\pi v^2 dv \right]^N \quad (2.2.27)$$

Эта вероятность имеет очень резкий максимум как функция скорости v , при этом функция распределения по скоростям в системе равна:

$$\frac{dP(K)}{(dv)^N} = \rho(v) \quad (2.2.28)$$

При больших скоростях эта вероятность быстро спадает $\sim \exp\left(-N \frac{mv^2}{2kT_k}\right)$, а при малых ведет себя как $\sim v^{2N}$, таким образом в распределении получаем резкий максимум.

Еще лучше понять это распределение, если выразить фазовый объем через энергию каждой

частицы, а именно:

$$4\pi v_i^2 dv_i = \frac{4\pi}{m^3} p_i^2 dp_i = \frac{4\pi m^{3/2}}{m^3} \sqrt{2E_i} dE_i = \frac{4\pi}{m^{3/2}} \sqrt{2K_i} dK_i \quad (2.2.29)$$

Тогда вероятность того, что в системе из N частиц, вероятность обнаружить частицу с кинетической энергией в диапазоне от K_i до $K_i + dK_i$ равна:

$$d\mathbf{P}(K) = \prod_i \left[\left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{K_i}{T}} \frac{4\pi}{m^{3/2}} \sqrt{2K_i} dK_i \right] = e^{-\sum_i \frac{K_i}{T}} \prod_i \left[\frac{2}{\pi^{1/2} T^{3/2}} \sqrt{K_i} dK_i \right] \quad (2.2.30)$$

Далее имеем:

$$d\mathbf{P}(K) = \left[\frac{4\pi}{m^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{K}{T}\right) \sqrt{2K} dK \right]^N \quad (2.2.31)$$

Эта вероятность имеет очень резкий максимум как функция K .

Приложение 1. Интеграл Пуассона

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \quad (2.2.32)$$

Этот интеграл легко вычислить, исходя из интегрирования по плоскости. В самом деле, переходя в плоскость x и y и записывая, что $\rho^2 = x^2 + y^2$, можно сосчитать квадрат интеграла:

$$\begin{aligned} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta x^2] dx \right)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta x^2] dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta y^2] dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta(x^2 + y^2)] dx dy = \\ &= \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\varphi = \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] 2\pi \rho d\rho = \frac{\pi}{\beta} \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] d(\beta \rho^2) = \frac{\pi}{\beta} \end{aligned}$$

Откуда получаем:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \\ \int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \end{aligned} \quad (2.2.33)$$

Интегралы с добавлением четных степеней аргумента получаются дифференцированием по параметру β . Так, имеем:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^2 dx = -\frac{d}{d\beta} \int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = -\int_0^{\infty} \frac{d}{d\beta} \exp(-\beta x^2) dx = \frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \right) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}$$

Аналогично имеем далее:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^4 dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^5}} \quad (2.2.34)$$

Интегралы с нечетными степенями x вычисляются по частям. Имеем:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^{2n+1} dx = \frac{n!}{2\beta^{n+1}} \quad (2.2.35)$$