Факультет БИТ

30 апреля 2022

Физика

https://study.physics.itmo.ru/

Модуль №2. Термодинамика и молекулярно-кинетическая теория

Скачать презентацию:

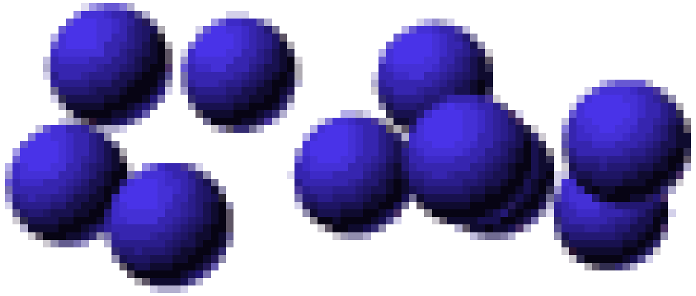
Лекция №9

Диффузия. Вязкость. Теплопроводность.

Распределение Больцмана.

Распределение Максвелла.

Явления переноса в газах

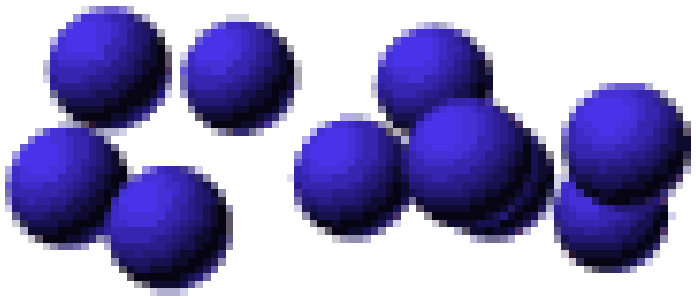


Диффузия

Диффузия от латинского diffusio – распространение, растекание - взаимное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга, вследствие теплового движения частиц вещества. Диффузия происходит в направлении уменьшения концентрации вещества и ведет к его равномерному распределению по занимаемому объему.

Диффузия имеет место в газах, жидкостях и твердых телах.

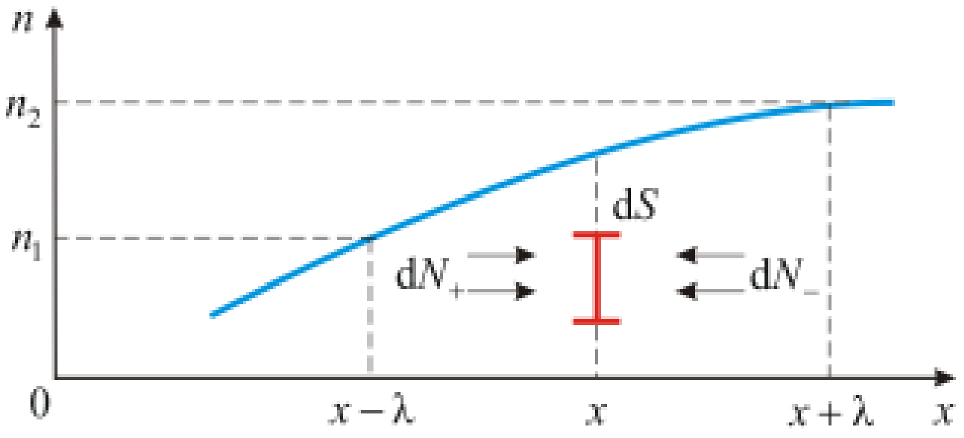
Наиболее быстро диффузия происходит в газах, медленнее в жидкостях, еще медленнее в твердых телах, что обусловлено характером движения частиц в этих средах.



http://ens.tpu.ru

Диффузия

концентрация *n(x)*



Градиент концентрации в общем случае:

$$\mathrm{grad}\, n = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\boldsymbol{i} + \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}y}\boldsymbol{j} + \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z}\boldsymbol{k}$$

Так как у нас одномерная задача, то

$$\mathrm{grad}\, n = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$$

При наличии grad n хаотическое движение будет более направленным и возникнет поток молекул примеси, направленный от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией.

Пусть в плоскости с координатой x находится единичная площадка dS, перпендикулярная оси x.
Число молекул, проходящих со скоростью $< v >$ через площадку в направлении слева направо dN_+ и справа налево dN_-, за время dt:

$$dN_+ = \frac{1}{6} n_1 \langle v \rangle dSdt$$

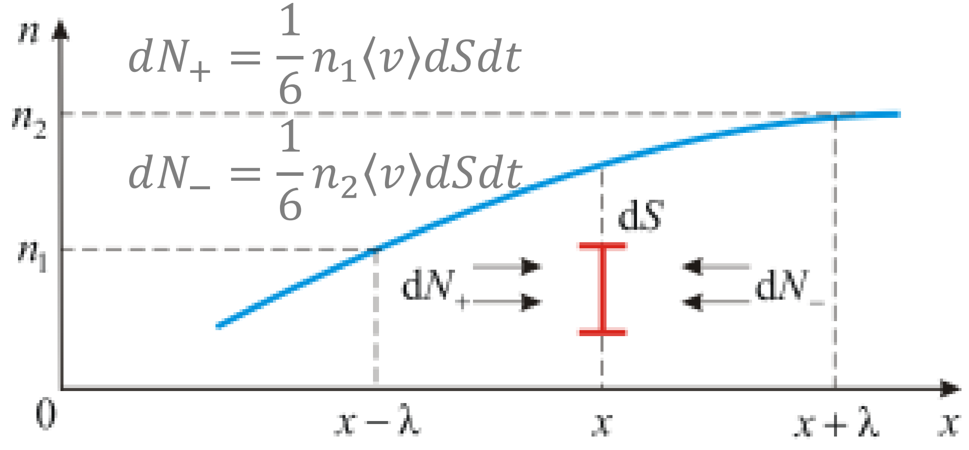
$$dN_- = \frac{1}{6} n_2 \langle v \rangle dSdt$$

$$dN = dN_+ - dN_-$$

где n_1 - концентрация молекул слева от площади, а
n_2 - концентрация молекул справа от площадки dS.

$\mathrm{grad}\, n = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$

Диффузия (Первый закон Фика)



$$dN_+ = \frac{1}{6} n_1 \langle v \rangle dSdt$$

$$dN_- = \frac{1}{6} n_2 \langle v \rangle dSdt$$

$$dN = dN_+ - dN_- = \frac{1}{6} \langle v \rangle dSdt (n_1 - n_2)$$

Результирующий диффузионный поток частиц через единицу площади в единицу времени: $J = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}S\mathrm{d}t} = \frac{1}{6} \langle v \rangle (n_1 - n_2)$

перепишем в виде: $J = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \frac{n_2 - n_1}{2\lambda}$

$n_2 - n_1 = dn$, $2\lambda = dx$, $\Rightarrow \frac{n_2 - n_1}{2\lambda} = \frac{dn}{dx}$

$$J = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$$

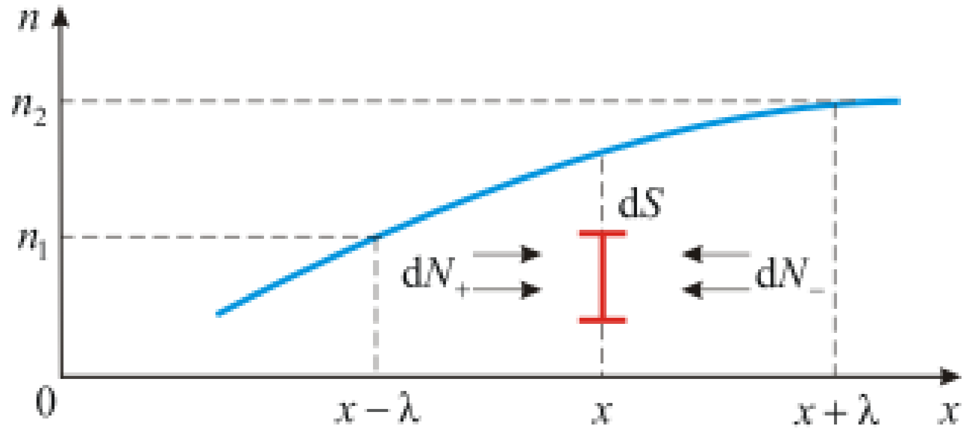
$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda$ – коэффициент диффузии

Из уравнения Фика видно, что поток направлен в сторону уменьшения концентрации.
При этом коэффициент диффузии D численно равен диффузионному потоку через единицу площади в единицу времени при $\mathrm{grad}\, n = 1$.
Измеряется коэффициент диффузии D в м/с^2.

Тогда диффузионный поток: $J = -D \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$

или в общем случае (в трёхмерной системе): $J = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}S\mathrm{d}t} = -D\, \mathrm{grad}\, n$ – первый закон Фика

Диффузия (Первый закон Фика)



$$J = \frac{dN}{dS\,dt} = -D\frac{dn}{dx}$$

$$\frac{dN}{dt} = -D\frac{dn}{dx}dS$$

$$m = Nm_0$$

$$\frac{dm}{dt} = -m_0 D\frac{dn}{dx}dS$$

$$\rho = nm_0$$

$$\frac{dm}{dt} = -D\frac{d\rho}{dx}dS$$

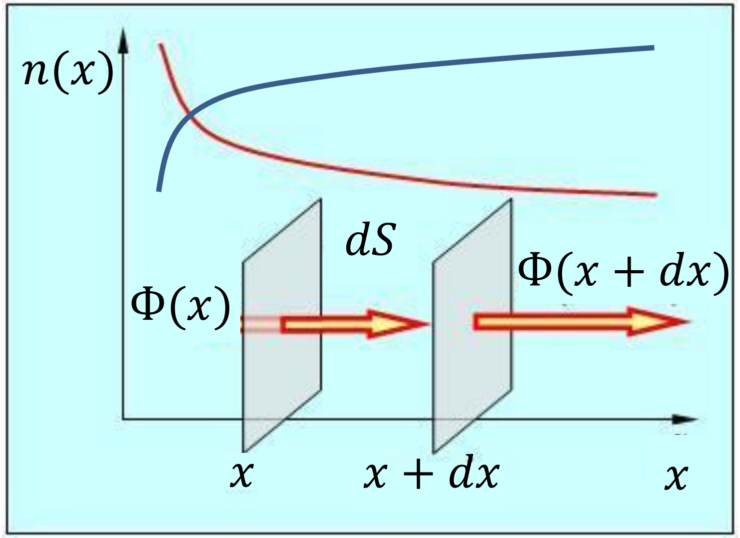
$$D = \frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda$$ – коэффициент диффузии

$$< v >= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\lambda = \frac{\langle v\rangle}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{kM}{\sqrt{2}\sigma\rho R}$$

$$J = \frac{dN}{dSdt} = -D\frac{dn}{dx}$$

Диффузия (Второй закон Фика)



$$\Phi = JdS = \frac{dN}{dt} = -D\frac{dn}{dx}dS$$

Увеличение числа частиц dN в пространстве между площадками за время dt равно разности числа входящих и выходящих частиц:

$$dN = \big(\Phi(x) - \Phi(x+dx)\big)dt = -\big(\Phi(x+dx) - \Phi(x)\big)dt = -d\Phi dt$$

Изменение концентрации частиц за время dt:

$$dn = \frac{dN}{V} = -\frac{d\Phi dt}{V} = -\frac{d\Phi dt}{dxdS} = -\frac{dt}{dS}\frac{d}{dx}\left(-D\frac{dn}{dx}dS\right)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial n}{\partial x}\right)$$

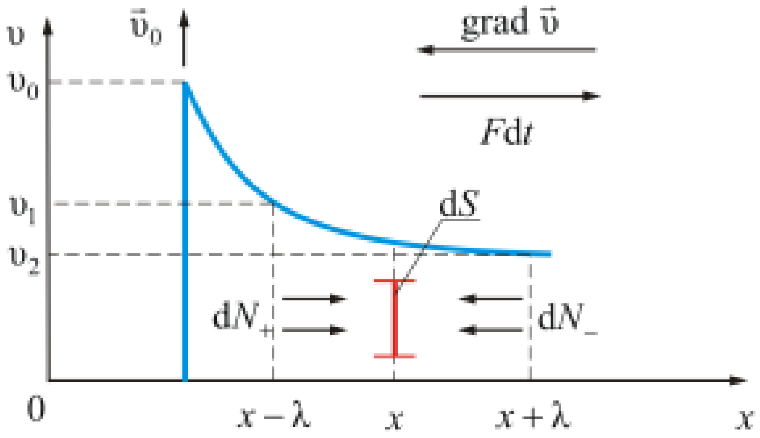
$$D = \frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda$$ – коэффициент диффузии

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

Второй закон Фика позволяет найти зависимость концентрации диффундирующих частиц от времени

 https://online.mephi.ru

Вязкость газа (внутреннее трение)



Через площадку dS за время dt влево и вправо переходят потоки молекул:

$$dN_+ = dN_- = \frac{1}{6} n\langle v\rangle dSdt$$

Их импульсы: $p_+ = m_0 v_1 dN_+$

$p_- = m_0 v_2 dN_-$

Второй з-н Ньютона: $F = \dfrac{dp}{dt}$

$$Fdt = dp = m_0 v_1 dN_+ - m_0 v_2 dN_- = m_0 \frac{1}{6} n\langle v\rangle dSdt (v_1 - v_2)$$

Сила, действующая на единицу площади поверхности, разделяющей два соседних слоя газа:

$$\frac{F}{dS} = m_0 \frac{1}{6} n\langle v\rangle (v_1 - v_2) = -\frac{1}{3} m_0 n\langle v\rangle \lambda \frac{(v_2 - v_1)}{2\lambda}$$

перепишем

$(v_2 - v_1)$ =dv ,

2λ =dx,

$\rho = nm_0$

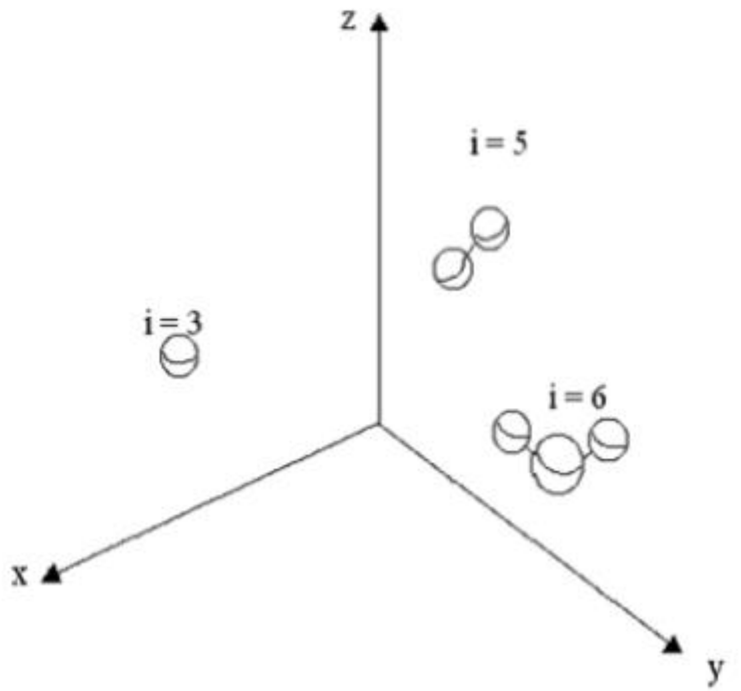
Сила внутреннего трения: $F = -\dfrac{1}{3}\rho\langle v\rangle\lambda \dfrac{dv}{dx} dS$

$\eta = \dfrac{1}{3}\rho\langle v\rangle\lambda$ – коэффициент внутреннего трения

Число степеней свободы механической системы – количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы.

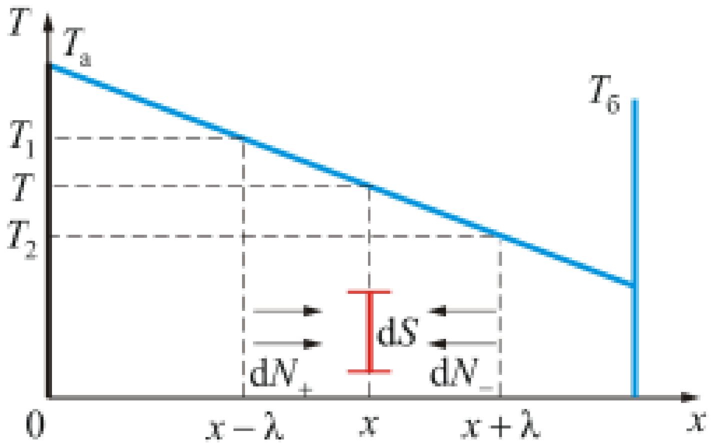
степени свободы (ввсего 3N (N – число атомов в молекуле)):

- Поступательные (3)
- Вращательные (0, 2 или 3 - зависит от конфигурации молекулы)
- *Колебательные (остальные до 3N)



Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. с 26

Теплопроводность



Через площадку dS за время dt влево и вправо переходят потоки молекул:

$$dN_+ = dN_- = \frac{1}{6} n\langle v\rangle dSdt$$

Их кинетические энергии:

$$E_{К1} = \frac{i}{2} kT_1$$

$$E_{К2} = \frac{i}{2} kT_2$$

$$E_К = \frac{m < v >^2}{2} = \frac{i}{2} kT$$

Поток энергии через dS равен разности потоков:

$$dQ = dQ_+ - dQ_- = E_{К1}N_+ - E_{К2}dN_- = \frac{1}{6} n\langle v\rangle dSdt \frac{i}{2} k(T_1 - T_2)$$

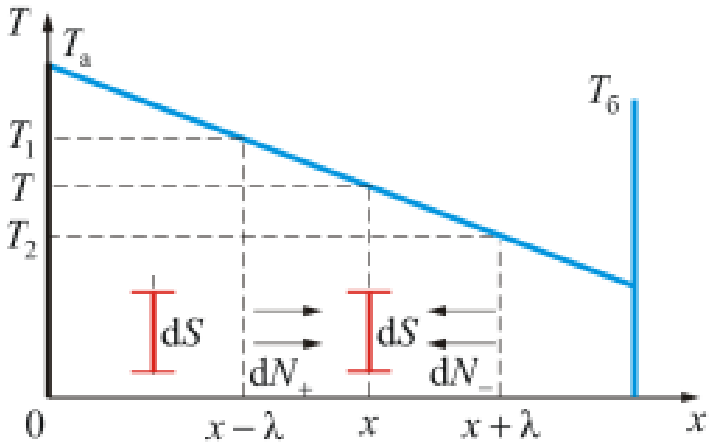
$$= -\frac{1}{6} n\langle v\rangle dSdt\lambda \frac{i}{2\lambda} k(T_2 - T_1) = -\frac{1}{6} n\langle v\rangle dSdt\lambda ik \frac{dT}{dx}$$

Поток через единичную площадку в единицу времени q направлен в сторону противоположную направлению градиента:

$$q = \frac{dQ}{dtdS} = -\frac{1}{6} n\langle v\rangle \lambda ik \frac{dT}{dx} = -\chi \frac{dT}{dx}$$ - закон Фурье

$$\chi = \frac{1}{6} n\langle v\rangle \lambda ik = \frac{1}{3} \lambda\langle v\rangle \rho cV$$ – коэффициент теплопроводности

Теплопроводность



$q = \frac{dQ}{dtdS} = -\frac{1}{6}n\langle v\rangle\lambda ik\frac{dT}{dx} = -\chi\frac{dT}{dx}$ - закон Фурье

$$\chi = \frac{1}{6}n\langle v\rangle\lambda ik - \text{коэффициент теплопроводности}$$

$$dQ = \big(q(x) - q(x+dx)\big)\,dtdS = -dq\,dtdS = -\frac{dq}{dx}dxdtdS$$

$$dQ = mc_V dT = \rho dxdSc_V dT$$

$$-\frac{dq}{dx}\cancel{dx}dt\cancel{dS} = \rho\cancel{dx}\cancel{dS}cVdT$$

$$-\frac{dq}{dx} = \rho c_V\frac{dT}{dt}$$

$$q = -\chi\frac{dT}{dx} \qquad -\frac{d\left(-\chi\frac{dT}{dx}\right)}{dx} = \rho c_V\frac{dT}{dt}$$

$$\chi\frac{d^2T}{dx^2} = \rho c_V\frac{dT}{dt}$$ уравнение теплопроводности

$$a = \frac{\chi}{\rho c_V}$$ к-т температуропроводности

[Сивухин Д.В. Курс общей физики. Т.2 с. 163]

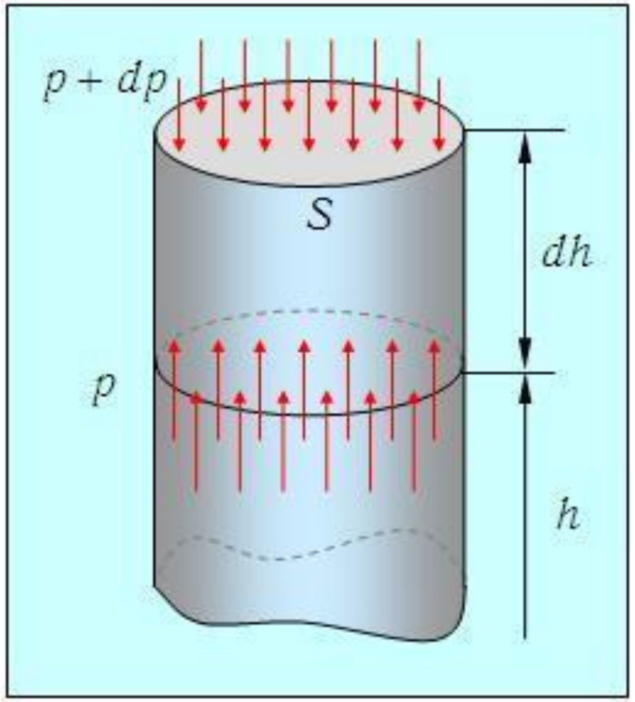
Барометрическая формула

Как изменяется давление атмосферы (или плотность воздуха) по мере удаления от поверхности Земли?

Выделим вертикальный столб воздуха с площадью горизонтального сечения S.

Предположим, что:

- этот столб находится в тепловом равновесии, то есть температура везде одинакова (в реальной атмосфере это не так, но для простоты анализа T = const);
- газ идеальный, то есть для него справедливо уравнение Клапейрона — Менделеева $pV = \nu RT$;
- можно пренебречь изменением ускорения свободного падения g с высотой (справедливо для не очень больших высот).



Атмосферное давление на высоте h обусловлено весом вышележащих слоев газа.

Пусть на высоте h давление p,
тогда на высоте h + dh давление p + dp.

При этом, если dh > 0, то давление уменьшается, dp < 0, так как уменьшается вес вышележащих слоев атмосферы.

Барометрическая формула

$\sum_i F_i = 0.$

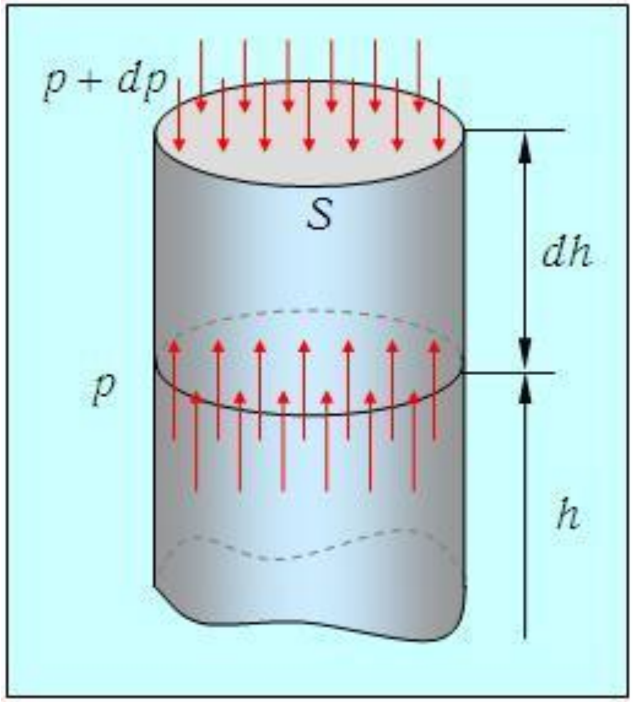
$p = \frac{F}{S}$ $F = pS$ $F = gm$

$m = \rho V = \rho dhS$

В проекции на вертикальную ось:

$(p + dp)S - pS + g\rho dhS = 0,$

где ρ — плотность газа на высоте h.



Раскрываем скобки и приводим подобные члены:

$\mathrm{d}p = -\rho g dh$

$pV = \nu RT$ $pV = \frac{m}{M}RT$ $p = \frac{RTm}{MV}$

$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$

$\mathrm{d}p = -\frac{pM}{RT} g dh$

$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh$

Это уравнение можно проинтегрировать в случае изотермической атмосферы (T = const):

$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = \int_{0}^{h} -\frac{Mg}{RT} dh$$

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{Mg}{RT} h$$

p_0 - давление на поверхности ($h = 0$)

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} h$$

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

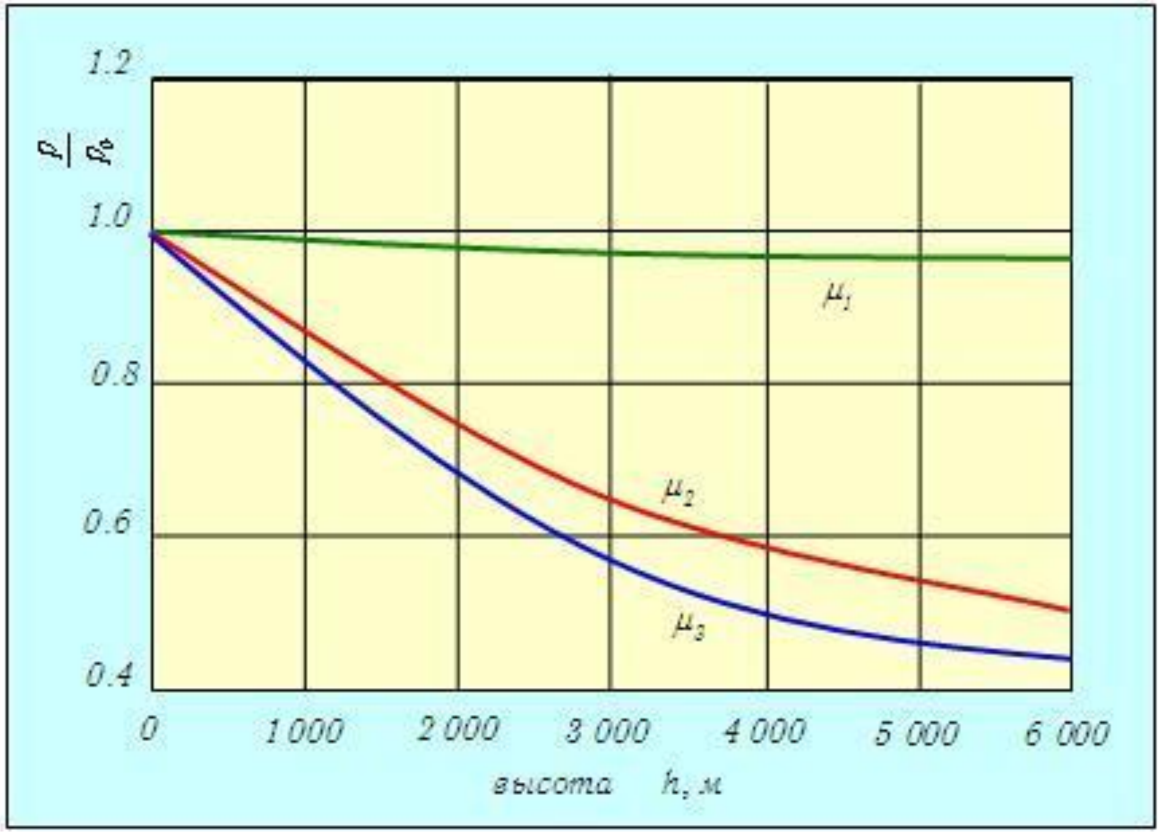
https://online.mephi.ru/ Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. – 70 с.

Барометрическая формула

описывает распределение давления газа по высоте в однородном поле тяжести при постоянной температуре:

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

p_0 - давление на поверхности ($h = 0$)



Зависимости относительного давления $p(h)/p_0$ от высоты при температуре T = 300 К (27 °С)

- для водорода H_2 (M_1 = 2,016 г/моль),
- азота N_2 (M_2 = 28,013 г/моль)
- кислорода 0_2 (M_3 = 31,999 г/моль).

https://online.mephi.ru/

Распределение Больцмана

$M = m/v = m_0 N_A$
$R = kN_A$

$N_A = M/m_0$
$R = kM/m_0$

$R/k = M/m_0$

Больцман Людвиг
(1844–1906)

Барометрическая формула: $p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$

$= p_0 \exp\left(-\frac{m_0 gh}{kT}\right)$

Уравнение состояния идеального газа: $p = nkT$, =>

$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 gh}{kT}\right)$$

$$n(E_п) = n_0 \exp\left(-\frac{E_п}{kT}\right)$$

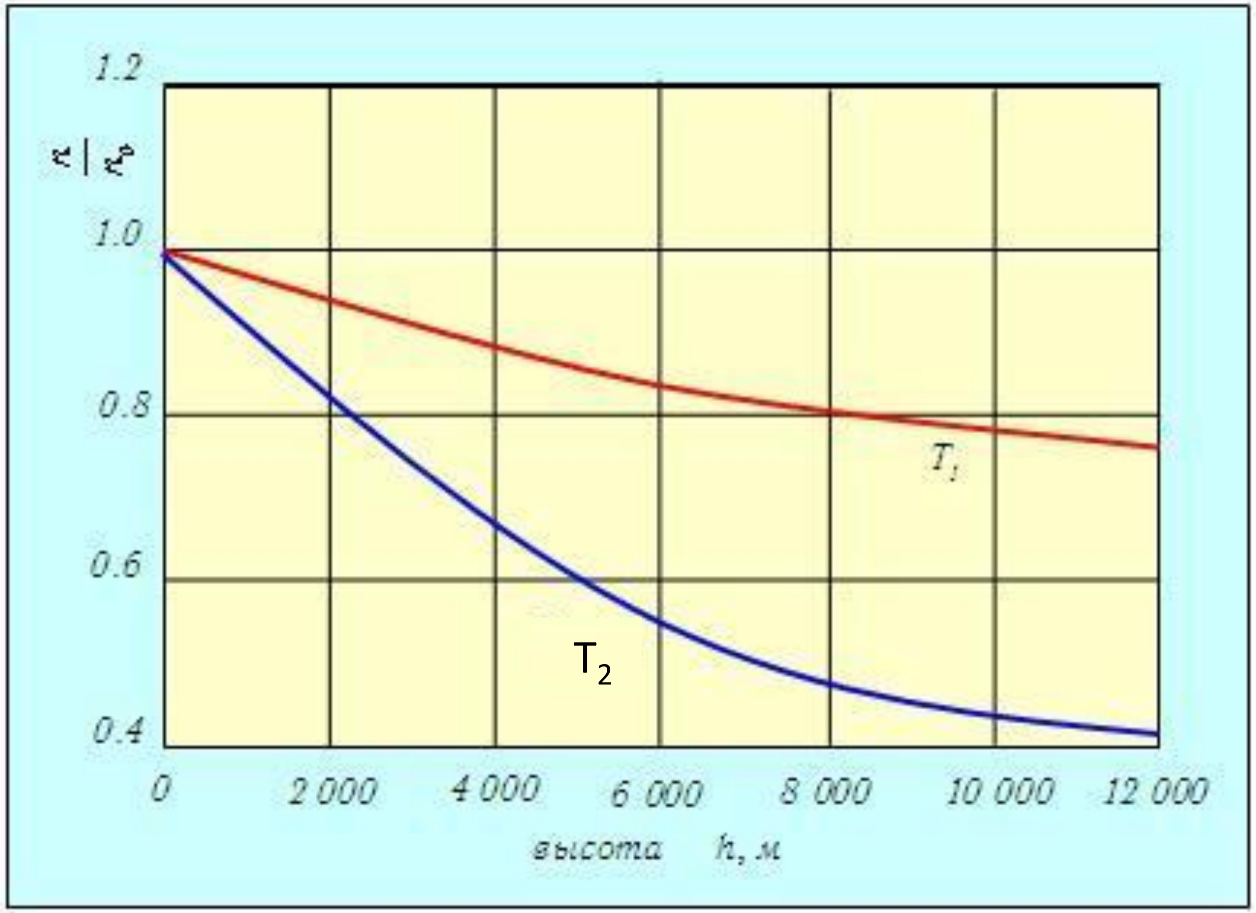
- **распределение Больцмана**
- закон изменения с высотой концентрации молекул *n* (числа молекул N в единице объема V)
- закон распределения молекул по значениям потенциальной энергии (для потенциального поля любой природы)

$m_0 gh$ - потенциальная энергия одной молекулы в поле тяжести Земли

$k_B T$ — величина, пропорциональная средней энергии теплового движения молекулы

Распределение Больцмана

$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 gh}{kT}\right)$$



Относительные концентрации $n(h)/n_0$ молекул кислорода O_2 на разных высотах при двух различных температурах

T_1 = 1 300 К и

T_2 = 300 К

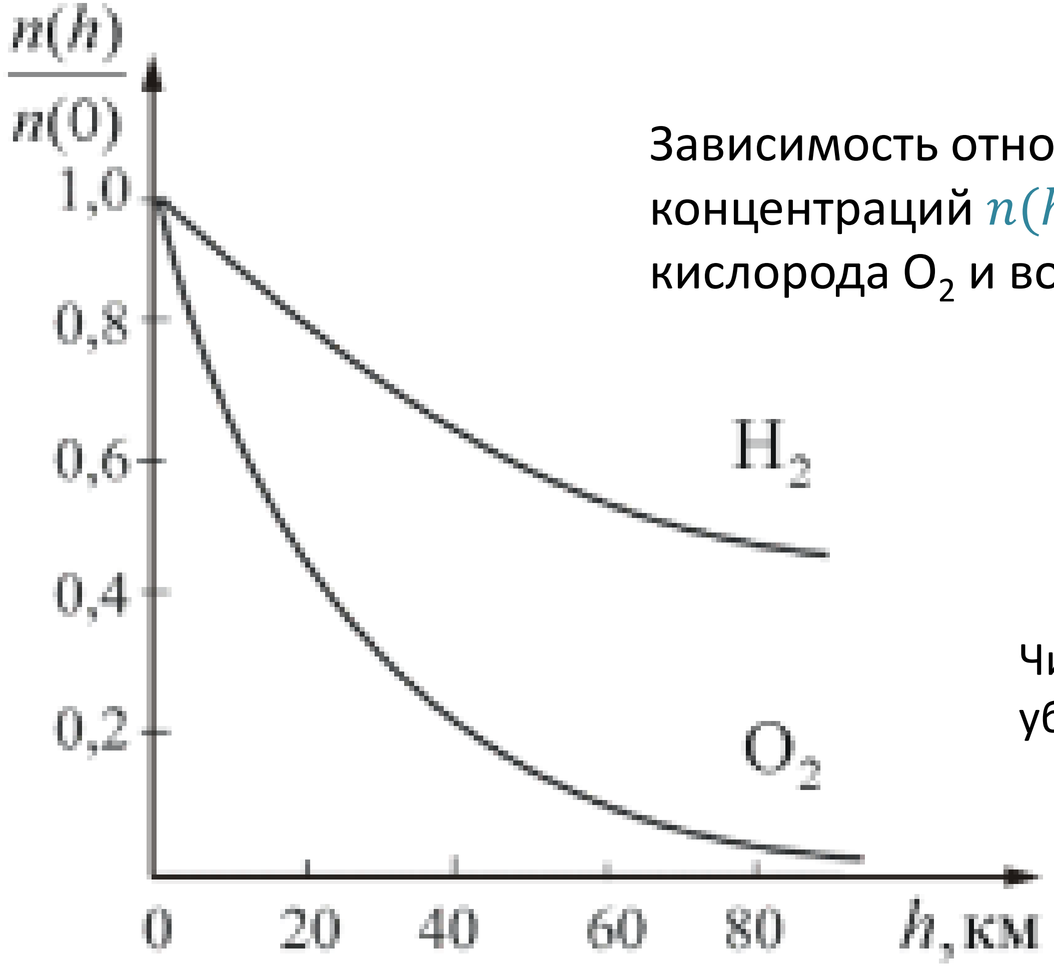
(для 1300 К не реальное и используется как иллюстрация).

Число частиц в единице объема при большей температуре медленнее убывает с высотой

https://online.mephi.ru/courses/physics/molecular_physics/data/course/3/3.4.1.html

Распределение Больцмана

$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 gh}{kT}\right)$$



Зависимость относительных концентраций $n(h)/n_0$ молекул кислорода O_2 и водорода H_2 от высоты

Число более тяжелых молекул с высотой убывает быстрее, чем число легких

Вероятность

N_i – число измерений, каждое из которых дает значение измеряемой величины x, равное x_i. Вероятность w_i того, что величина x имеет значение x_i, определяется как предел отношения числа N_i к полному числу измерений N при стремлении N к бесконечности:

$$w_i = \lim_{N \to \infty} \frac{N_i}{N} \approx \frac{N_i}{N}$$

N – число опытов

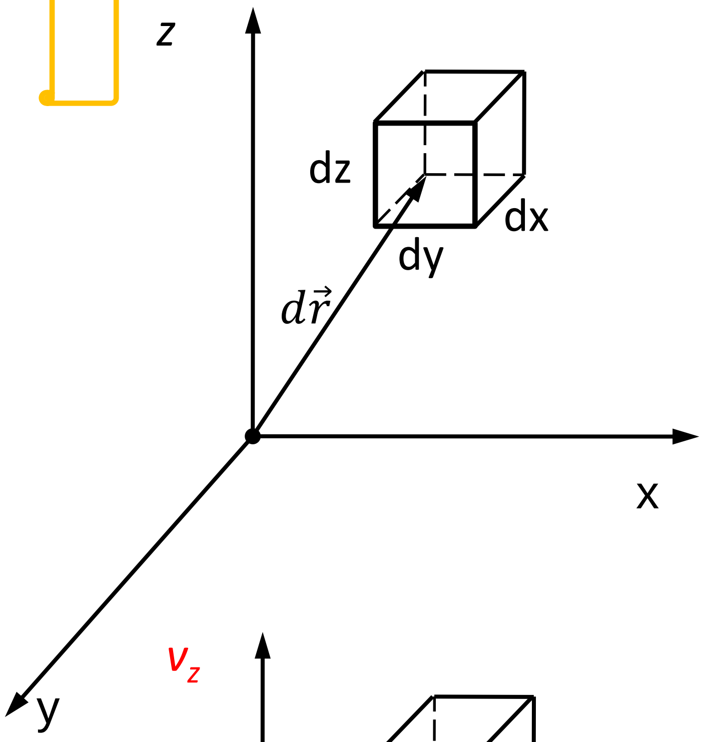
N_i – число опытов, в которых был результат *i*

Сумма вероятностей всех возможных результатов = 1:

для дискретной случайной величины: $\sum_{i=1}^{N} w_i = 1$

для непрерывной случайной величины: $\int w = 1$

Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. с. 16



Распределение Больцмана

Распределение концентраци молекул по значениям потенциальной энергиии:

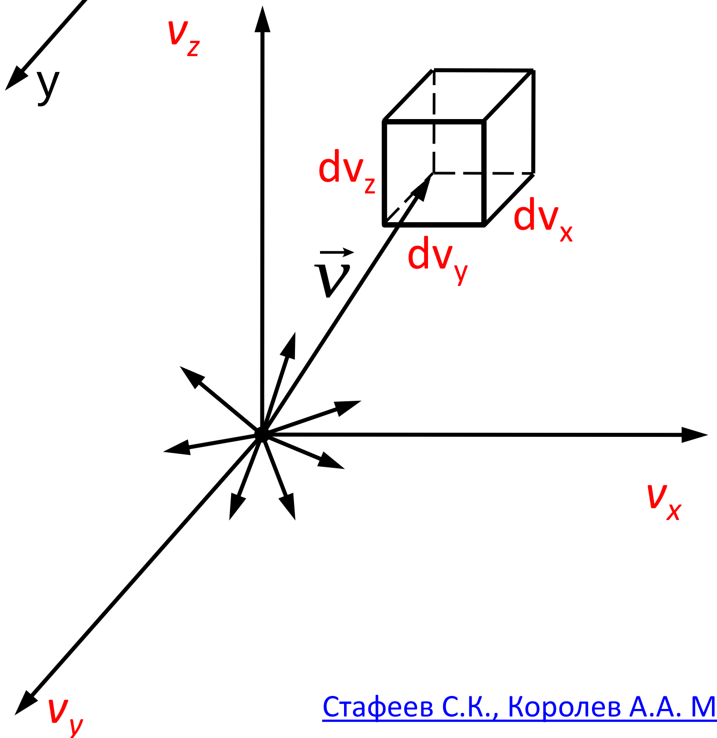
$$n(\text{Е}_\text{п}) = n_0 \exp\left(-\frac{\text{Е}_\text{п}}{kT}\right)$$

Число молекул в элементе объема:

$$dN = ndV = n_0 \exp\left(-\frac{\text{Е}_\text{п}}{kT}\right) dxdydz$$

Вероятность обнаружить молекулу в элементе объема:

$$dw = \frac{dN}{N} = \frac{n_0}{N} \exp\left(-\frac{\text{Е}_\text{п}}{kT}\right) dxdydz$$



Распределение Максвелла

Вероятность обнаружения молекулы в бесконечно малом прямоугольном параллелепипеде в пространстве скоростей:

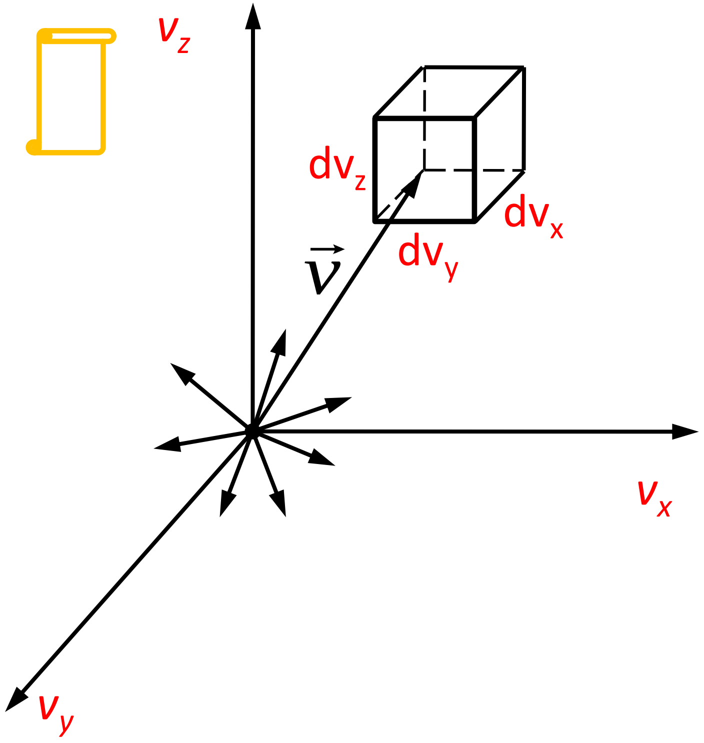
(вероятность того, что молекула имеет проекцию скорости
на ось x в интервале от v_x до $v_x + dv_x$,
на ось y в интервале от v_y до $v_y + dv_y$,
на ось z в интервале от v_z до $v_z + dv_z$)

$$dw_v = A \exp\left(-\frac{\text{Е}_К}{kT}\right) dv_x dv_y dv_z$$

$$E_K = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{m_0\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)}{2}$$

$$dw_v = A e^{-\frac{m_0\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. с. 19



Распределение Максвелла

Вероятность обнаружения молекулы в бесконечно малом прямоугольном параллелепипеде в пространстве скоростей:

$$dw_v = Ae^{-\frac{m_0\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2kT}}dv_x dv_y dv_z$$

Условие нормировки: $\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} Ae^{-\frac{m_0\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2kT}}dv_x dv_y dv_z = 1$

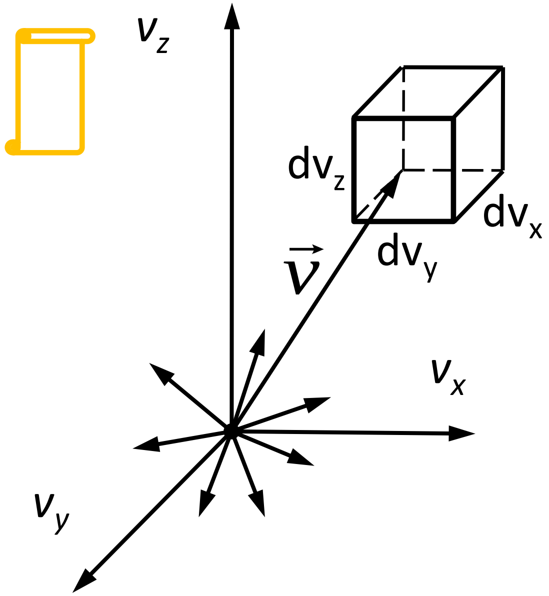
$$A = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

$$dw_v = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}dv_x dv_y dv_z$$

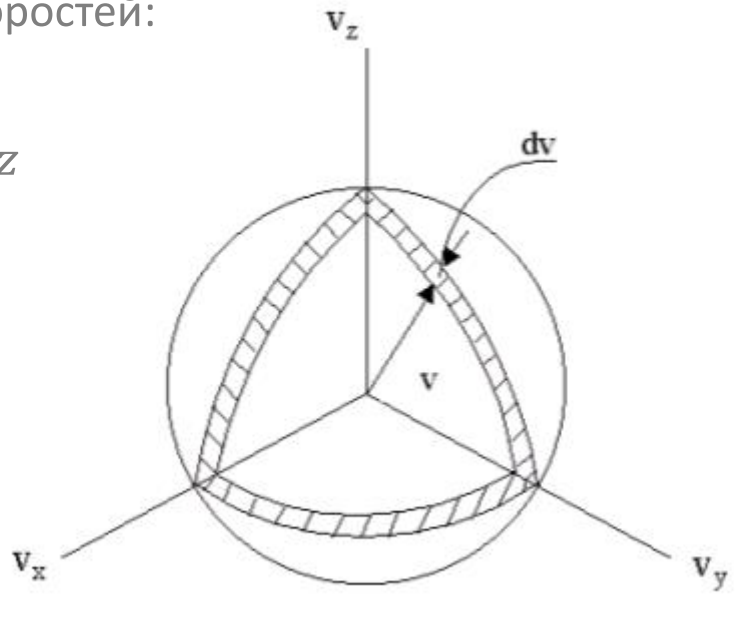
Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. с. 22

Распределение Максвелла



Вероятность обнаружения молекулы в бесконечно малом прямоугольном параллелепипеде в пространстве скоростей:

$$dw_v = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z$$



Объём шарового слоя $V = 4\pi v^2 dv$

вероятность того, что молекула имеет скорость в интервале от v до $v + dv$: (относительное число молекул (dN/N), абсолютные скорости которых заключены в единичном интервале скоростей от v до $v + dv$)

$$dw_v = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv$$

$$dw_v = f(v) dv$$

$$f(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2$$

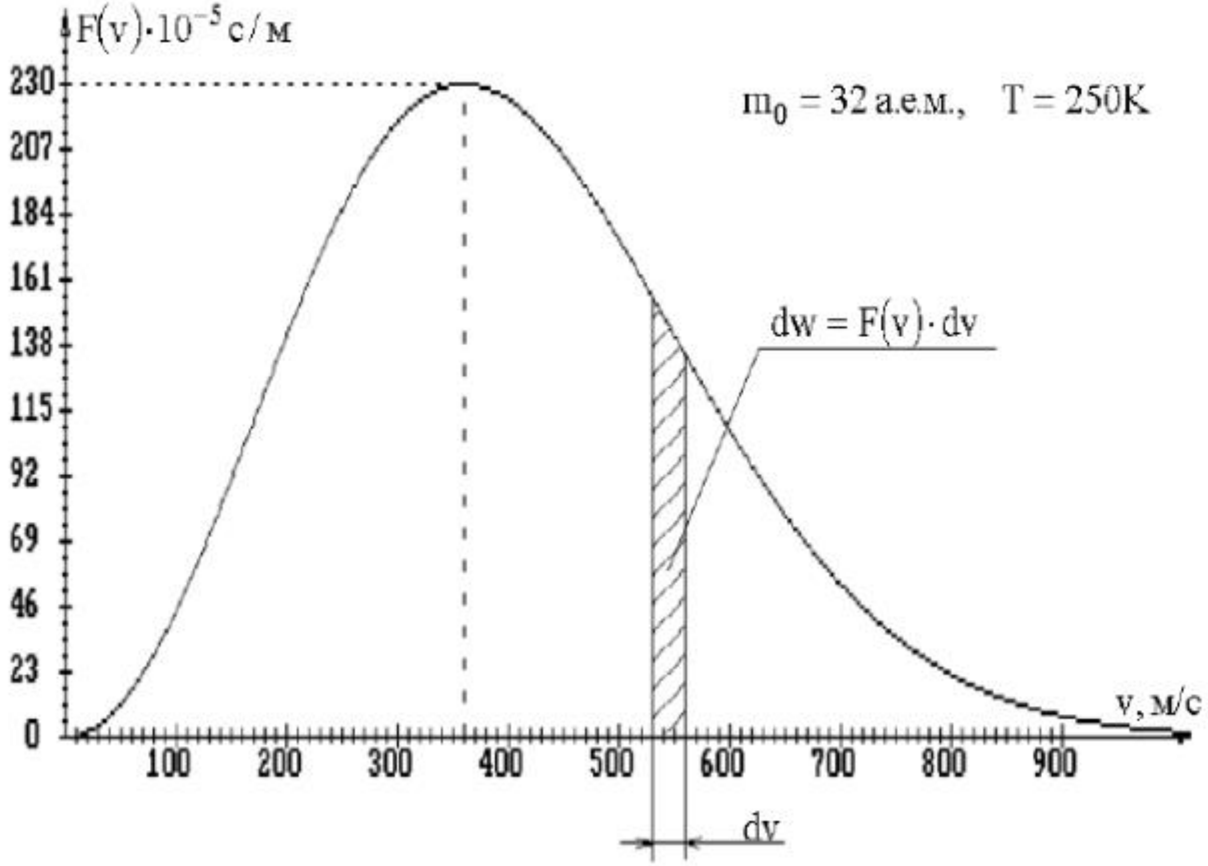
- функция распределения Максвелла (молекул по модулям скорости)

- плотность вероятности (отношение вероятности того, что скорость молекулы лежит в интервале от v до v+dv, к величине этого интервала)

Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. с. 23

Распределение Максвелла

$$f(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right) v^2$$



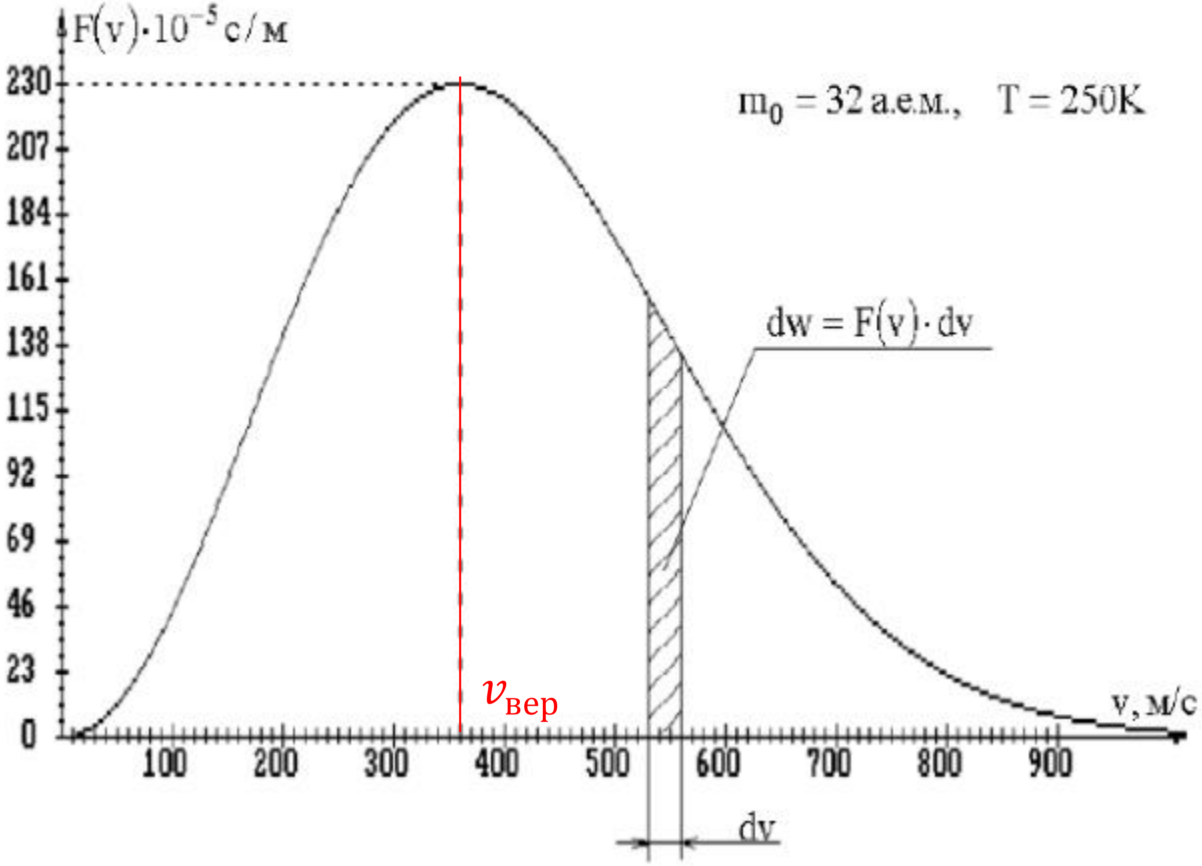
Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. с. 25

Распределение Максвелла. Наиболее вероятная скорость молекул

$$(uv)' = u'v + uv'$$

$$(e^u)' = e^u \cdot u'$$

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T} \right) v^2$$



Наиболее вероятная скорость $v_{ВЕР}$ — это скорость, отвечающая максимальному значению функции распределения Максвелла

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \qquad \frac{d}{dv}\left(v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T} \right) \right) = 0$$

$$2v \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T} \right) + v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T} \right) \left(-\frac{2m_0 v}{2k_B T} \right) = 0$$

$$v \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T} \right) \left(2 + \left(-\frac{m_0 v^2}{k_B T} \right) \right) = 0$$

$$\left(2 - \frac{m_0 v^2}{k_B T} \right) = 0$$

$$v_{вер} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$R/k = M/m_0$

$k/m_0 = R/M$

Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007.

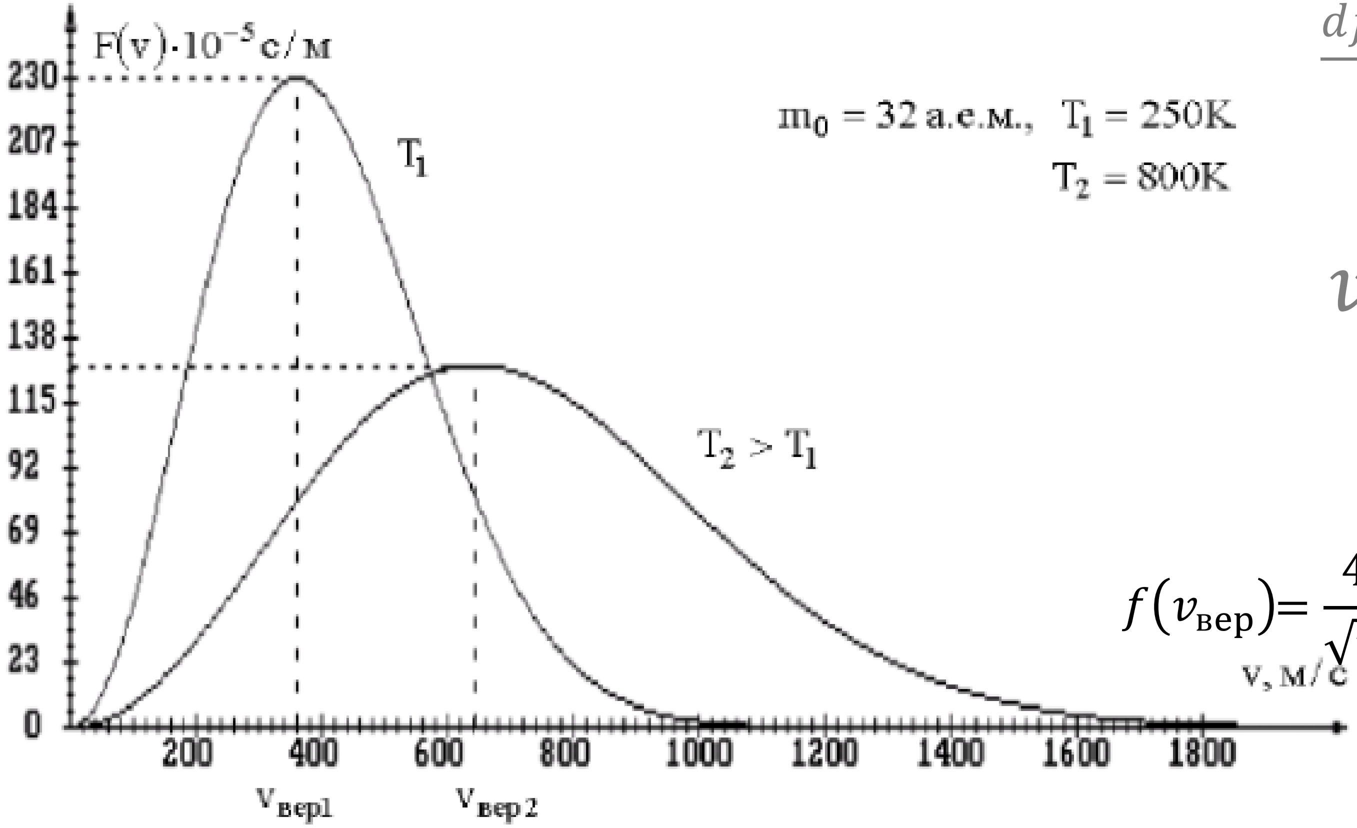
Распределение Максвелла.
Наиболее вероятная скорость молекул

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m_0v^2}{2k_BT}\right)v^2$$

Наиболее вероятная скорость $v_{ВЕР}$ — это скорость, отвечающая максимальному значению функции распределения Максвелла

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

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$



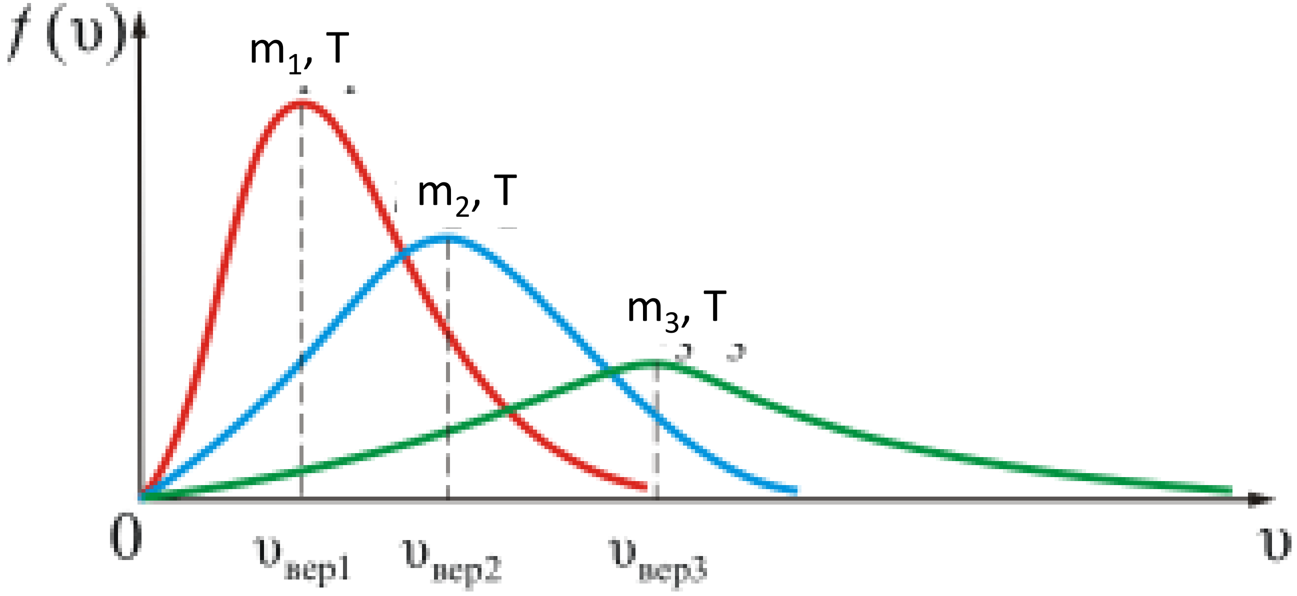
$$f(v_{\text{вер}}) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2}\frac{2k_BT}{m_0e^1} = \frac{4}{e\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{m_0}{2k_BT}} = 0.587\sqrt{\frac{m_0}{k_BT}}$$

Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. с 31

http://ens.tpu.ru https://online.mephi.ru/courses/physics/molecular_physics/data/course/3/3.3.1.html

Распределение Максвелла.
Наиболее вероятная скорость молекул

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_BT}\right) v^2$$



$m_1 > m_2 > m_3$ (при T = const)

Наиболее вероятная скорость $v_{ВЕР}$ — это скорость, отвечающая максимальному значению функции распределения Максвелла

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

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$f(v_{\text{вер}}) = 0.587\sqrt{\frac{m_0}{k_BT}}$$

http://ens.tpu.ru

Вычисление средних значений

1) x – изменяется дискретно

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_i N_i x_i = \sum_i w_i x_i$$

w_i – вероятность того, что величина x имеет значение x_i.

2) x – изменяется непрерывно

$$\langle x \rangle = \int\limits_{\substack{\text{по интервалу} \\ \text{всех возможных} \\ \text{значений } x}} x\,dw = \int\limits_{\substack{\text{по интервалу} \\ \text{всех возможных} \\ \text{значений } x}} x f(x)\,dx$$

$f(x)$ – функция распределения величины x.

https://online.mephi.ru/ Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007.

Распределение Максвелла. Средняя скорость молекул

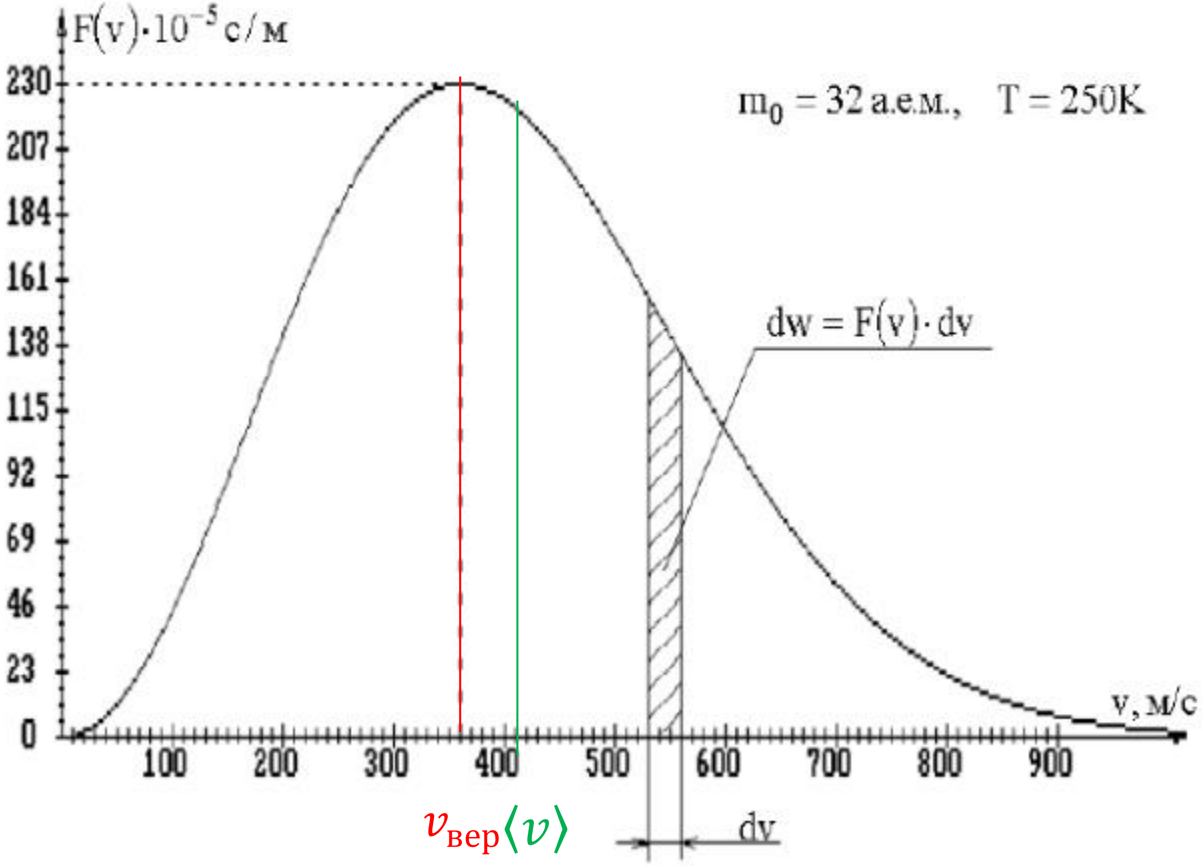
среднее значение: $\langle x \rangle = \int\limits_{\substack{\text{по интервалу} \\ \text{всех возможных} \\ \text{значений } x}} x\,dw$

$$dw_v = f(v)dv$$

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0v^2}{2k_BT}\right)v^2$$

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

$$\langle v \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{m_0v^2}{2k_BT}\right)v^3dv,$$



$v_{\text{вер}}\langle v \rangle$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$R/k = M/m_0$

$k/m_0 = R/M$

Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007.

Распределение Максвелла.
Средняя квадратичная скорость молекул

$$\langle x \rangle = \int\limits_{\substack{\text{по интервалу}\\ \text{всех возможных}\\ \text{значений } x}} x\,dw$$

$$dw_v = f(v)dv$$

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_BT}\right)v^2$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 dw_v = \int_0^\infty v^2 f(v)dv$$

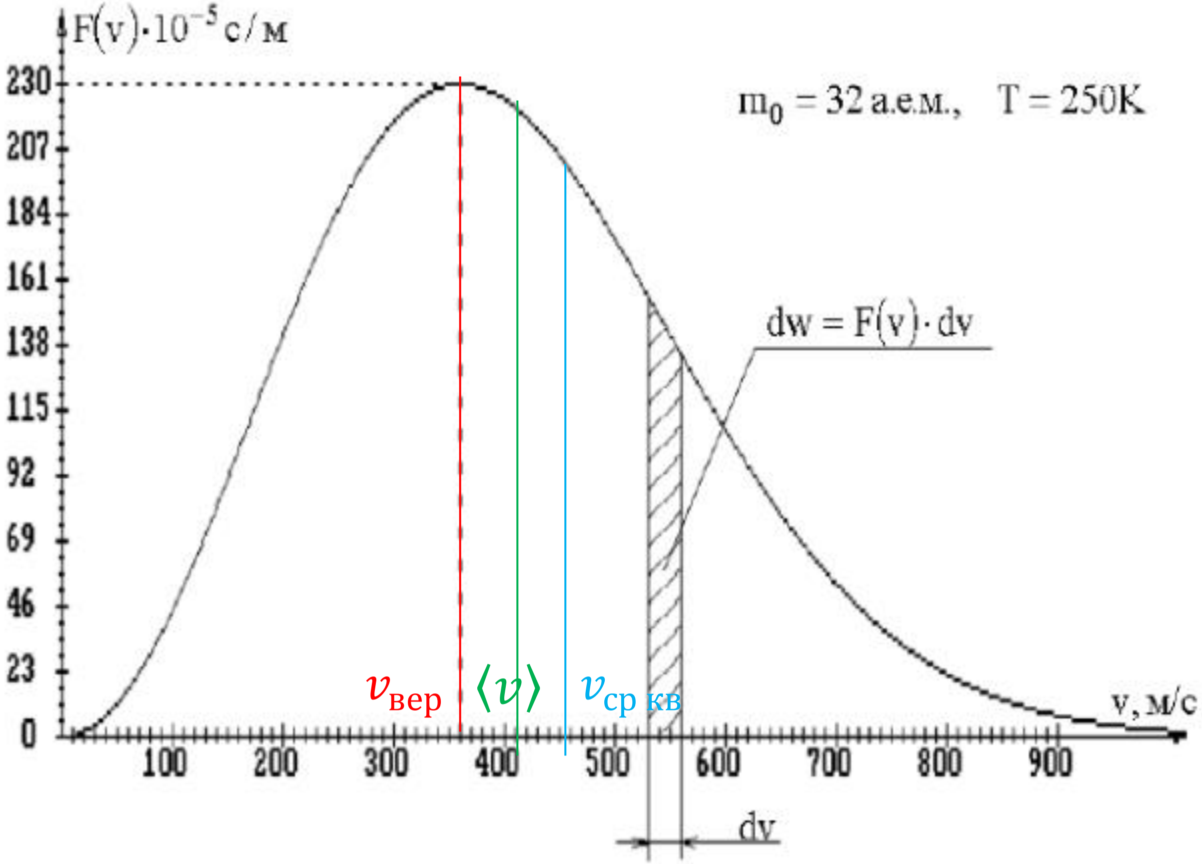
$$v_{\text{ср кв}} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v)dv}$$

$$v_{\text{ср кв}} = \sqrt{\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_BT}\right)v^4 dv}$$

$$v_{\text{ср кв}} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$R/k = M/m_0$

$k/m_0 = R/M$



$$v_{\text{вер}} : \langle v \rangle : v_{\text{ср кв}} = 1 : 1{,}13 : 1{,}22$$

Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007.

Среднеквадратическая скорость

$$\frac{1}{2} m_0 \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \longrightarrow v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Table 21.1 Some Root-Mean-Square (rms) Speeds

Gas	Molar Mass (g/mol)	v_{rms} at 20°C (m/s)	Gas	Molar Mass (g/mol)	v_{rms} at 20°C (m/s)
H_2	2.02	1902	NO	30.0	494
He	4.00	1352	O_2	32.0	478
H_2O	18.0	637	CO_2	44.0	408
Ne	20.2	602	SO_2	64.1	338
N_2 or CO	28.0	511			

$$v_{вер} : \langle v \rangle : v_{ср\ кв} = 1 : 1{,}13 : 1{,}22$$

R. A. Serway , J. W. Jewett. Physics for Scientists and Engineers

Распределение Максвелла

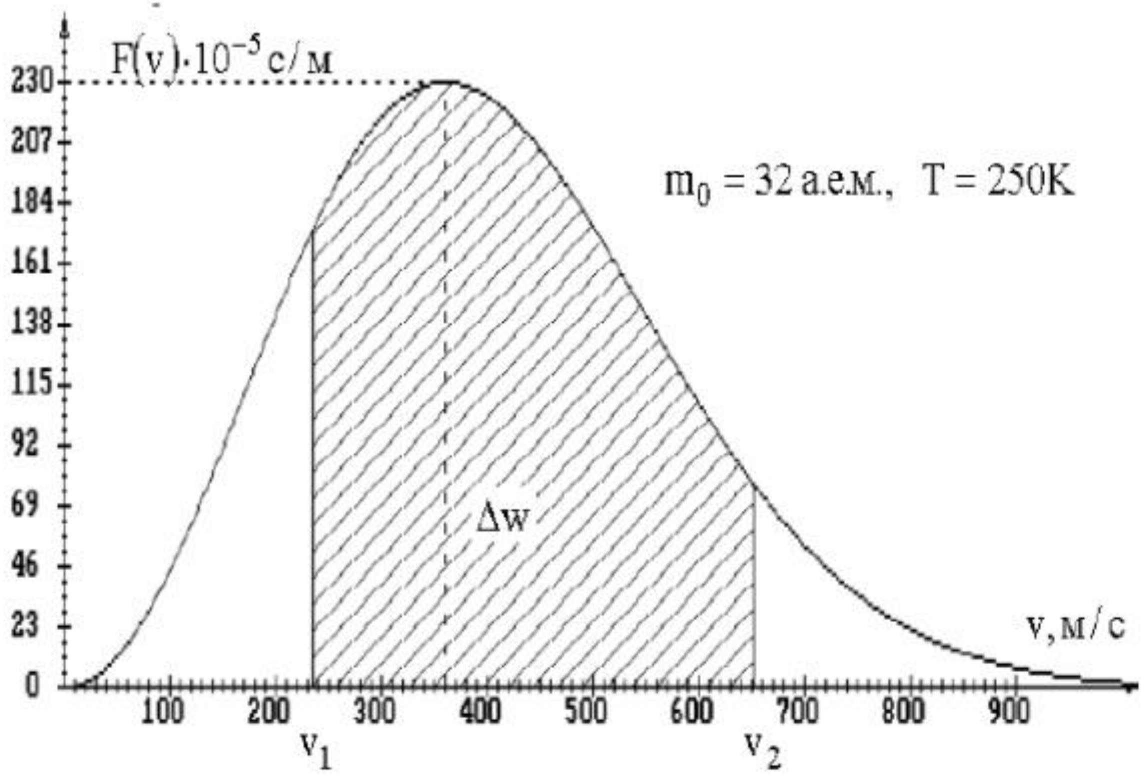
$dw_v = f(v)dv$

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m_0v^2}{2k_BT}\right)v^2$$

(плотность вероятности (отношение вероятности того, что скорость молекулы лежит в интервале от v до v+dv, к величине этого интервала)

$$dN_v = Nf(v)dv = Ndw_v = N\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m_0v^2}{2k_BT}\right)v^2dv$$

количество молекул со скоростями в интервале от v до v+dv



Количество молекул, скорость которых лежит в интервале от v_1 до v_2:

$$dN(v_1 \le v \le v_2) = N\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$$

Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. с 26

https://online.mephi.ru/courses/physics/molecular_physics/data/course/3/3.3.1.html

Распределение Максвелла

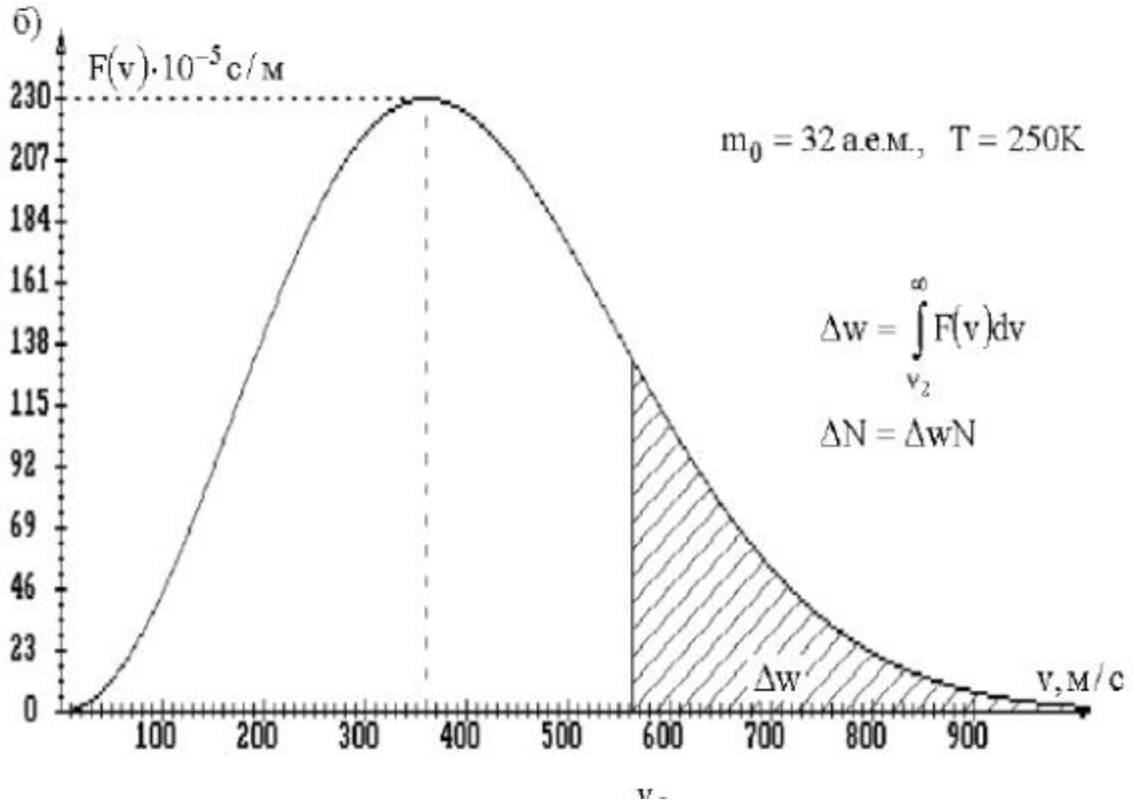
$$dw_v = f(v)dv$$

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0v^2}{2k_BT}\right)v^2$$

(плотность вероятности (отношение вероятности того, что скорость молекулы лежит в интервале от v до v+dv, к величине этого интервала)

$$dN_v = Nf(v)dv = Ndw_v = N\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0v^2}{2k_BT}\right)v^2dv$$

количество молекул со скоростями в интервале от v до v+dv



Количество молекул, скорость которых превышает некоторое значение v_0:

$$dN(v \geq v_0) = N\int_{v_0}^{\infty} f(v)dv$$

На графике этому интегралу соответствует лежащая справа от v_0 часть площади (отмечена штриховкой), ограниченная кривой F(v) и осью скоростей.

Стафеев С.К., Королев А.А. Молекулярная физика и Термодинамика. Учебное пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2007. с 26

https://online.mephi.ru/courses/physics/molecular_physics/data/course/3/3.3.1.html

Распределение Максвелла по величинам безразмерной скорости

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0v^2}{2k_BT}\right)v^2$$

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Безразмерная скорость: $u = \dfrac{v}{v_{\text{вер}}}$

$$dv = v_{\text{вер}}du \qquad v^2 = u^2v_{\text{вер}}^2$$

$$f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{3/2}\frac{u^2 2kT}{m_0} exp\left(-\frac{m_0}{2kT}\frac{2kT}{m_0}u^2\right)\sqrt{\frac{2kT}{m_0}}du$$

$$= F(u)du = \frac{4}{\sqrt{\pi}}u^2 exp(-u^2)du$$

Функция $F(u)$ одинакова для всех температур для всех молекул

Число молекул со соростями в единичном интервале du

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}e^{-u^2}u^2du$$