

1.4 МАКСВЕЛЛОВСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТЯМ

В результате столкновений молекулы обмениваются скоростями, а в случае тройных и более сложных столкновений молекула может иметь временно очень большие и очень малые скорости. Хаотичное движение приводит к хаотичному распределению молекул по скоростям. Это распределение можно получить, обобщив закон Больцмана. Пусть в элементе объема $\Delta x \Delta y \Delta z$ находится число молекул $\Delta N = n \Delta x \Delta y \Delta z$, где n – концентрация молекул. Подставляя n из формулы (1.15), получим $\Delta N = n_0 \exp[-E_i / (kT)] \Delta x \Delta y \Delta z$. Как доказывается в статистической физике, распределение Больцмана можно обобщить, построив подобно обычному пространству дополнительное пространство скоростей молекул и рассмотрев его элемент $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$. Получим

$$\Delta N = A \exp[-E / (kT)] \Delta x \Delta y \Delta z \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z, \quad (1.16)$$

где $E = mv^2/2 + mgh$ есть полная энергия молекулы, A – постоянная величина, ΔN – число молекул, находящихся в объеме $\Delta x \Delta y \Delta z$, скорости которых попадают в интервал $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$. Считая, что в малом объеме $\Delta x \Delta y \Delta z$ энергия mgh постоянна и вводя $\Delta n = \Delta N / (\Delta x \Delta y \Delta z)$, запишем (1.16) в следующем виде

$$\Delta n = B \exp[-mv^2 / (2kT)] \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z, \quad (1.17)$$

где B – постоянная величина, Δn – число молекул в единице объема, скорости которых попадают в интервал скоростей $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$. Для нахождения интервала скоростей построим воображаемое пространство скоростей (v_x, v_y, v_z) и отложим там значения компонентов скоростей v_x , v_y и v_z отдельных молекул. Тогда молекуле будет соответствовать точка в этом пространстве (рисунок 1.4). Расположение точек относительно начала координат вследствие равноправности всех направлений движения будет сферически симметричным. Выберем элемент объема скоростей лежащим между двумя сферическими поверхностями с радиусами v и $(v + \Delta v)$, получим его равным $4\pi v^2 \Delta v$. Тогда, подставляя $4\pi v^2 \Delta v$ вместо $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$, запишем (1.17) в виде

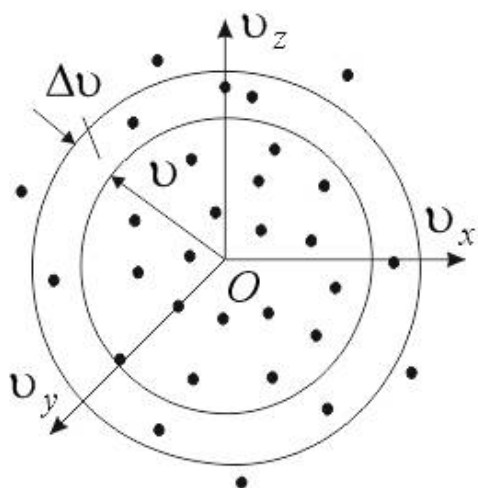


Рисунок 1.4

$$\Delta n = B \exp\left[-mv^2/(2kT)\right] 4\pi v^2 \Delta v. \quad (1.18)$$

Максвелл ввел специальную функцию распределения молекул по скоростям $f(v) = \Delta n / (n \Delta v)$, которая показывает, какое относительное число молекул имеет скорости в интервале от v до $v + \Delta v$. Легко видеть, что $\sum f(v) \Delta v_i \approx \sum \Delta n_i / n = 1$. Переходя к пределу, получим

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1. \quad (1.19)$$

Данное выражение называют условием нормировки функции распределения. С учетом (1.18) функцию распределения можно записать в виде $f(v) = C \exp\left[-mv^2/(2kT)\right] mv^2/(2kT)$, где C – постоянная величина. Введем величину

$$u^2 = mv^2/(2kT) \quad (1.20)$$

и запишем функцию распределения в виде

$$f(v) = C \exp(-u^2) u^2. \quad (1.21)$$

Приравняв производную от выражения (1.21) по u нулю, получим экстремальные значения u , равные $u = 0$, $u = 1$, $u = \infty$. Зависимость $f(v)$ для различных температур T_1 и T_2 показана на рисунке 1.5. Кривая имеет максимум, соответствующий величине $u = 1$. Скорость, соответствующая максимуму кривой, называется **наиболее вероятной** и обозначается символом $v_{\text{вер}}$. По определению $f(v)$ показывает, какая часть молекул имеет скорости в единичном интервале скоростей ($\Delta v = 1$). Если взять скорость молекулы в какой-либо момент времени, то наиболее вероятным значением скорости будет $v_{\text{вер}}$, так как функция $f(v)$ для этого значения скорости имеет максимальное значение. Приравняв выражение (1.20) единице, получим $mv_{\text{вер}}^2/(2kT) = 1$ или

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (1.22)$$

Отсюда видим, что с повышением температуры наиболее вероятная скорость возрастает. Кривая 2 на рисунке 1.5, соответствующая более высокой температуре, смещена вправо по сравнению с кривой 1. Это означает, что с повышением температуры скорости всех молекул возрастают, но характер распределения остается. Площадь, ограниченная

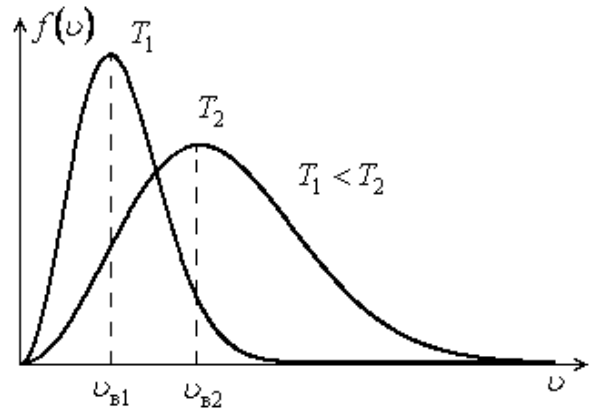


Рисунок 1.5

каждой из кривых, в соответствии с условием (1.19) равна единице. Из анализа кривых на рисунке 1.5 видно, что относительное число молекул, скорости которых малы, невелико. Относительное число молекул, скорости которых намного больше $v_{\text{вер}}$, мало. Однако всегда существует небольшое число молекул с очень большими скоростями движения. Исходя из этого, легко понять сущность процесса испарения, при котором наиболее быстрые (“горячие”) молекулы покидают жидкость, и из-за этого в целом температура ее при испарении понижается.

Постоянную C в выражении (1.21) определяют, используя условие нормировки (1.19). Подставляя формулу (1.21) в выражение (1.19), получим $C = 4/(\sqrt{\pi} v_{\text{вер}})$.

С помощью Максвелловского распределения по скоростям можно рассчитать среднюю скорость молекул по формуле

$$v_{\text{ср}} = \int_0^{\infty} v f(v) dv. \text{ Подставляя сюда (1.21), получим } v_{\text{ср}} = \sqrt{4/\pi} \cdot v_{\text{вер}}$$

или с учетом (1.22)

$$v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}. \quad (1.23)$$

Аналогично рассчитывается средняя квадратичная скорость

$$v_{\text{кв}}^2 = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = 3kT/m.$$

Видим, что наибольшее значение имеет средняя квадратичная скорость молекул. Примерно на 10% меньше, чем $v_{\text{кв}}$, средняя скорость и на 20% меньше, чем $v_{\text{кв}}$, наиболее вероятная скорость.