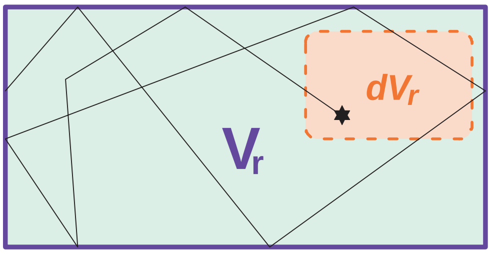
Распределение Максвелла

Сначала поговорим о вероятности и введем несколько новых понятий из математической статистики. Для наглядности рассмотрим пример.



Пусть есть некий объем V_r, и в нем случайно мечется муха. Сфотографируем какую-то часть этого объема $dV_r = dx \cdot dy \cdot dz$. Тогда вероятность обнаружить муху на снимке пропорциональна dV_r. То есть, в вероятность должен входить **Space Factor** – отношение объемов

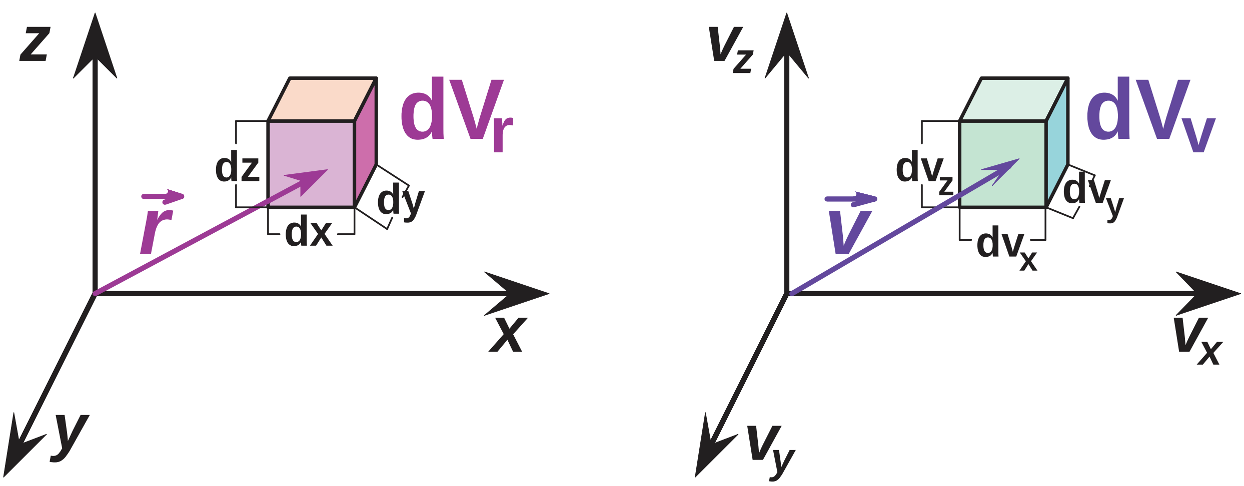
$$\mathcal{F} = \frac{\texttt{интересующий нас объем}}{\texttt{весь возможный объем}} = \frac{dV_r}{V_r} \tag{1}$$

Кроме координат $\vec{r}{=}(x,y,z)$, у мухи есть еще и скорость: $\vec{v}{=}(v_x,v_y,v_z)$. При этом, аналогично тому, как координаты ограничены объемом V_r, так же и составляющие скорости ограничены каким-то "объемом" V_v в "пространстве скоростей":

$$\begin{aligned} -v_0 \leq\ & v_x \ \leq +v_0 \\ -v_0 \leq\ & v_y \ \leq +v_0 \\ -v_0 \leq\ & v_z \ \leq +v_0 \end{aligned}$$

где v_0 – максимальная скорость, на которую муха способна.

Предположим теперь, что наш фотоаппарат – особенный и обладает избирательностью к скоростям. Тогда портрет мухи удачен только тогда, когда, во-первых, ее координаты попали в объемчик dV_r, и, во-вторых, скорость ее – не любая, а тоже лежит в пределах "скоростного объемчика" $dV_v = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$:

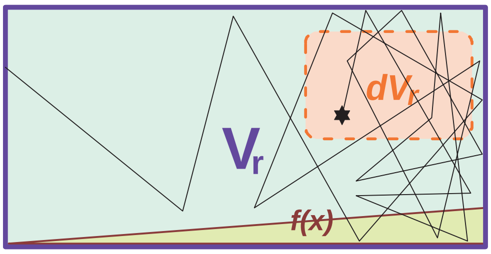


Понятие **Фазовый объем** – в зависимости от задачи, это может быть только dV_r, или только dV_v, но чаще это их произведение $dV = dV_r \cdot dV_v = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$. Тогда вероятность вместо отношения **объемов** в формуле (1) будет включать в себя отношение **фазовых объемов:**

$$\mathcal{F} = \frac{\texttt{интересующий нас фазовый объем}}{\texttt{весь возможный фазовый объем}} = \frac{dV_r \cdot dV_v}{V_r \cdot V_v} \tag{2}$$

(по-английски это называется **Phase Space Factor**).

Теперь усложним условия для мухи. Представим, что объем ее обитания V_r не совсем однороден, а какие-то его части для мухи более притягательны – например, где-то намазано медом, причем, чем правее – тем больше. $\Rightarrow$ мы должны ввести еще одно понятие – **плотность вероятности f** (функцию, в соответствии с которой намазан мед). Она характеризует как бы относительный "вес" разных точек пространства, как обычного, так и скоростного. Это значит, что вообще-то $f = f(\vec{r}, \vec{v})$.



В нашем примере справа меду больше, чем слева, то есть, $f = kx$. Как результат, муху неудержимо будет тянуть вправо. Так же и какие-то скорости могут оказаться для мухи более предпочтительными.

Итак, вероятность качественно сфотографировать муху пропорциональна не только фазовому объему фотографии, но и плотности вероятности:

$$d\mathcal{W} \sim f(\vec{r}, \vec{v}) \cdot dV_r \cdot dV_v$$

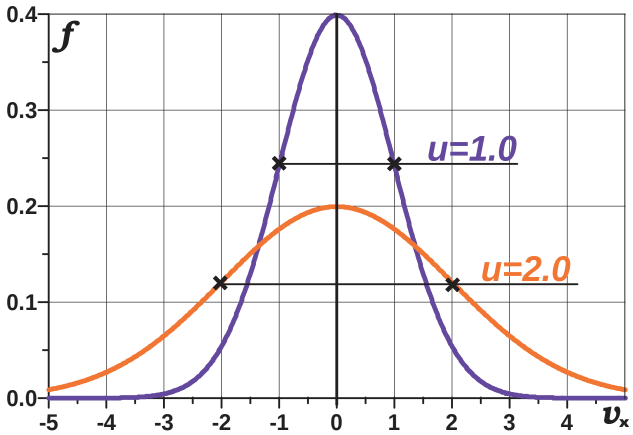
Если "фотографируется" относительно большой фазовый объем V_ϕ, в пределах которого f существенно меняется, то надо проинтегрировать f по этому объему:

$$\mathcal{W} \sim \int_{V_\phi} f(\vec{r}, \vec{v}) \cdot dV_r \cdot dV_v$$

И последний штрих: нормировка, т.е, равенство единице интеграла по **всему** (а не фотографируемому) фазовому объему. Отсюда следует:

$$\mathcal{W} = \left[\int_{V_\phi} f(\vec{r}, \vec{v}) \cdot dV_r \cdot dV_v\right] / \left[\int_{V} f(\vec{r}, \vec{v}) \cdot dV_r \cdot dV_v\right]$$

Мы знаем, что пространство – однородно. Поэтому движение по каждой из осей (x, y, z) происходит независимо. Рассмотрим только одну из этих осей, например, ось x. Для каждой молекулы величина v_x может быть от $-\infty$ до $+\infty$. Поскольку пространство – не только однородно, но еще и изотропно, то направления $+$ и $-$ также полностью равноправны. Таким образом, распределение вероятности должно быть четной функцией.



Логично предположить, что, как это характерно для всяких СЛУЧАЙНЫХ процессов, это распределение является НОРМАЛЬНЫМ, т.е., описывается функцией Гаусса:

$$f(v_x) = A \cdot \exp\left(-\frac{v_x^2}{2u^2}\right) \qquad (3)$$

где величина u – дисперсия этого распределения, а амплитуда A должна быть такой, чтобы выполнялось условие нормировки (т.е., чтобы суммарная вероятность равнялась 1). Физический смысл $f(v_x)$: если мы хотим найти вероятность того, что x-составляющая скорости молекулы лежит в интервале от v_x до v_x+dv_x, надо просто величину этого интервала (или, иначе, фазового объема) dv_x умножить на плотность вероятности $f(v_x)$:

$$df(v_x) = f(v_x)dv_x = A \cdot \exp\left(-\frac{v_x^2}{2u^2}\right) \cdot dv_x \qquad (4)$$

Если нас интересует не малый фазовый объемчик dv_x, а большой интервал от v_1 до v_2, то надо проинтегрировать $df(v_x)$ по этому интервалу. Аналогично дело обстоит с v_y и v_z:

$$df(v_y) = A \cdot \exp\left(-\frac{v_y^2}{2u^2}\right) \cdot dv_y, \qquad df(v_z) = A \cdot \exp\left(-\frac{v_z^2}{2u^2}\right) \cdot dv_z. \qquad (5)$$

Из соображений однородности пространства следует, что и амплитуда A, и дисперсия u во всех 3 случаях – одни и те же. Чему они равны? **Условие нормировки** (включает в себя интеграл Пуассона):

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x)dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} A \cdot \exp\left(-\frac{v_x^2}{2u^2}\right) dv_x$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

Интеграл Пуассона:

$$I = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx = ?$$

"индейская хитрость": вместо I вычислим I^2, а потом возьмем из него корень.

$$I^2 = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx \cdot \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right) dy$$

Если теперь считать, что x и y – не просто переменные, а декартовы координаты, то вместо произведения двух интегралов получается один интеграл по плоскости:

$$I^2 = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}\right) dx\; dy$$

Заметим, что $dx \cdot dy$ есть ни что иное как элемент площади dS, а x^2+y^2 – это длина радиуса r^2:

$$I^2 = \int\limits_{S} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) dS$$

Теперь вторая "индейская хитрость". Перейдем от декартовых к полярным координатам r и φ, причем элемент площади в этом случае $dS = r \cdot dr \cdot d\varphi$, а интегрировать теперь надо по φ от 0 до 2π, а по r от 0 до ∞:

$$I^2 = \int\limits_{0}^{2\pi} d\varphi \int\limits_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) r \cdot dr$$

Интеграл по φ равен 2π, а интеграл по r легко берется при замене переменной $(-r^2/2\sigma^2) \to (z)$. При этом, $r \cdot dr = -dz \cdot \sigma^2$:

$$I^2 = -2\pi\sigma^2 \int\limits_{0}^{-\infty} \exp(z)\, dz = -2\pi\sigma^2 \cdot e^z\big|_0^{-\infty} = 2\pi\sigma^2$$

Таким образом, искомое значение интеграла: $\boxed{I = \sigma\sqrt{2\pi}}$.

Итак, вернемся к распределению молекул по скоростям. Из условия нормировки следует:

$$1 = A \cdot u\sqrt{2\pi} \qquad \Rightarrow \qquad A = \frac{1}{u\sqrt{2\pi}} \tag{6}$$

Из свойств нормального распределения известно, что входящая в формулу (3) дисперсия u представляет собой среднеквадратичное отклонение аргумента от центра распределения. Но об этом – позже. Пока считаем, что это – просто какой-то параметр.

Вспомним, что все сказанное справедливо не только для v_x, но и для v_y, v_z. Поскольку, как уже говорилось, пространство однородно, то все эти распределения независимы. Поэтому, вероятность того, что молекула имеет конкретную скорость $\vec{v}$, равна ПРОИЗВЕДЕНИЮ вероятностей по каждой составляющей $df(v_x)$, $df(v_y)$ и $df(v_z)$:

$$df(\vec{v}) = df(v_x) \cdot df(v_y) \cdot df(v_z) = f(v_x)dv_x \cdot f(v_y)dv_y \cdot f(v_z)dv_z$$

Подставив в качестве $f(v_i)$ нормальные распределения (3), получим $df(\vec{v})$ – вероятность того, что вектор $\vec{v}$ заканчивается в маленьком "кубике" фазового объема $dV_v = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$:

$$df(\vec{v}) = \frac{1}{\left(u\sqrt{2\pi}\right)^3} \cdot \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right) \cdot dV_v \tag{7}$$

Если нас интересует не конкретное направление вектора $\vec{v}$, а только его абсолютная величина v, то надо это выражение проинтегрировать по всем углам. Для этого опять перейдем от декартовой к полярной системе координат, учитывая, что в ней элемент фазового объема dV_v выражается как $dV_v = v^2 \cdot \sin\vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi \cdot dv$:

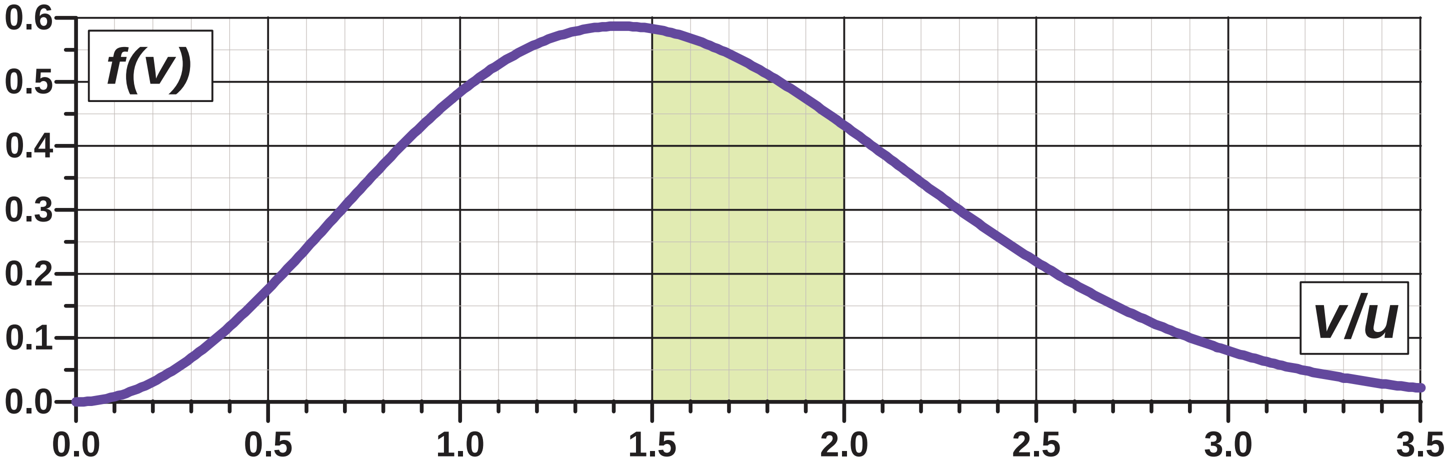
$$df(v) = \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} \int\limits_{\vartheta=0}^{\pi} \frac{1}{\left(u\sqrt{2\pi}\right)^3} \cdot \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right) v^2 \cdot \sin\vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi \cdot dv$$

Проинтегрировав по ϑ и φ, получим **распределение Максвелла** (James Clerk Maxwell 1831-1879, Эдинбург):

$$df(v) = \frac{4\pi}{\left(u\sqrt{2\pi}\right)^3} \cdot \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right) v^2 \cdot dv \tag{8}$$

Итак, перед нами распределение Максвелла (James Clerk Maxwell 1831-1879, Эдинбург):

$$df(v) = \frac{4\pi}{\left(u\sqrt{2\pi}\right)^3} \cdot \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right) v^2 \cdot dv \tag{9}$$



По оси абсцисс отложена относительная скорость молекул (скорость в единицах u), а по оси ординат – плотность вероятности. Чтобы найти отсюда вероятность того, что у пойманной молекулы скорость окажется, например, в интервале от $1.5u$ до $2.0u$, нужно проинтегрировать плотность вероятности по интересующему нас фазовому объему, то есть, вычислить интеграл

$$\mathcal{W}(1.5u \le v \le 2.0u) = \int\limits_{v=1.5u}^{2.0u} f(v)dv$$

Для полной ясности осталось показать, что же такое u. Для этого вычислим средний квадрат скорости $\overline{v^2}$:

$$\overline{v^2} \equiv \frac{\int\limits_0^\infty v^2 \cdot f(v)\, dv}{\int\limits_0^\infty f(v)\, dv} = \frac{\int\limits_0^\infty v^2 \cdot \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right) \cdot v^2\, dv}{\int\limits_0^\infty \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right) \cdot v^2\, dv} \tag{10}$$

Интеграл I, стоящий в числителе, берем по частям ($\int XdY = XY - \int YdX$), полагая $Y{=}-u^2\exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right)$, $X{=}v^3$. Тогда $dY = \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right) v\, dv$, $dX = 3v^2dv$, а искомый интеграл I равен

$$I = \int\limits_{v=0}^{\infty} XdY = XY\Big|_{v=0}^{\infty} - \int\limits_{v=0}^{\infty} YdX =$$

$$= -u^2v^3\exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right)\Bigg|_{v=0}^{\infty} + 3u^2\int\limits_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right) v^2\, dv$$

Первое из двух слагаемых =0, а второе включает в себя такой же интеграл, что стоит в знаменателе дроби (10), и он к нашей радости сокращается! Таким образом, получаем, что $\overline{v^2} = 3u^2$. Поскольку $\frac{m\overline{v^2}}{2}$ есть ни что иное как средняя кинетическая энергия молекулы $\overline{w}$, равная, как мы знаем, $\frac{3}{2}kT$, то

$$u^2 = \frac{\overline{v^2}}{3} = \frac{2\overline{w}}{3m} = \frac{2 \cdot 3\, kT}{3 \cdot 2\, m} = \frac{kT}{m} \qquad (11)$$

Подставив найденное значение $u^2 = kT/m$ в уравнение (8), получим **распределение Максвелла** уже без всяких неизвестных параметров:

$$df(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \cdot dv \qquad (12)$$

По аналогии со средне-квадратичной, можно вычислить скорость, среднюю по модулю, среднюю по какой-то составляющей, и т.д. Например, средняя по модулю скорость $\overline{v}$ равна:

$$\overline{v} \equiv \frac{\int\limits_0^\infty v \cdot f(v)\, dv}{\int\limits_0^\infty f(v)\, dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \frac{\int\limits_0^\infty v \cdot \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right) \cdot v^2\, dv}{\int\limits_0^\infty f(v)\, dv}$$

Интегрируя по частям числитель, получим

$$\texttt{числитель} = -u^2 v^2 \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right)\Bigg|_{v=0}^{\infty} + 2u^2 \int\limits_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right) v\, dv =$$

(замена переменной: $(-v^2/2u^2) \to t; \quad dt = -v\, dv/u^2$)

$$= 0 \; - 2u^4 \int\limits_{t=0}^{-\infty} e^t dt = 2u^4$$

Знаменатель же по условиям нормировки просто обязан равняться 1. Поэтому для $\overline{v}$ получаем:

$$\overline{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot 2u^4 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2k^2T^2}{m^2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = u\sqrt{\frac{8}{\pi}} \simeq 1.60u$$

Мы уже вычисляли $\overline{v^2}$ и получили, что $\overline{v^2} = 3u^2$. Подставив kT/m вместо u^2, получим средне-квадратичную скорость:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = u\sqrt{3} \simeq 1.73u$$

Можно еще найти наиболее вероятную скорость v_p. Для этого ищем точку максимума на кривой $f(v)$, приравяв нулю первую производную:

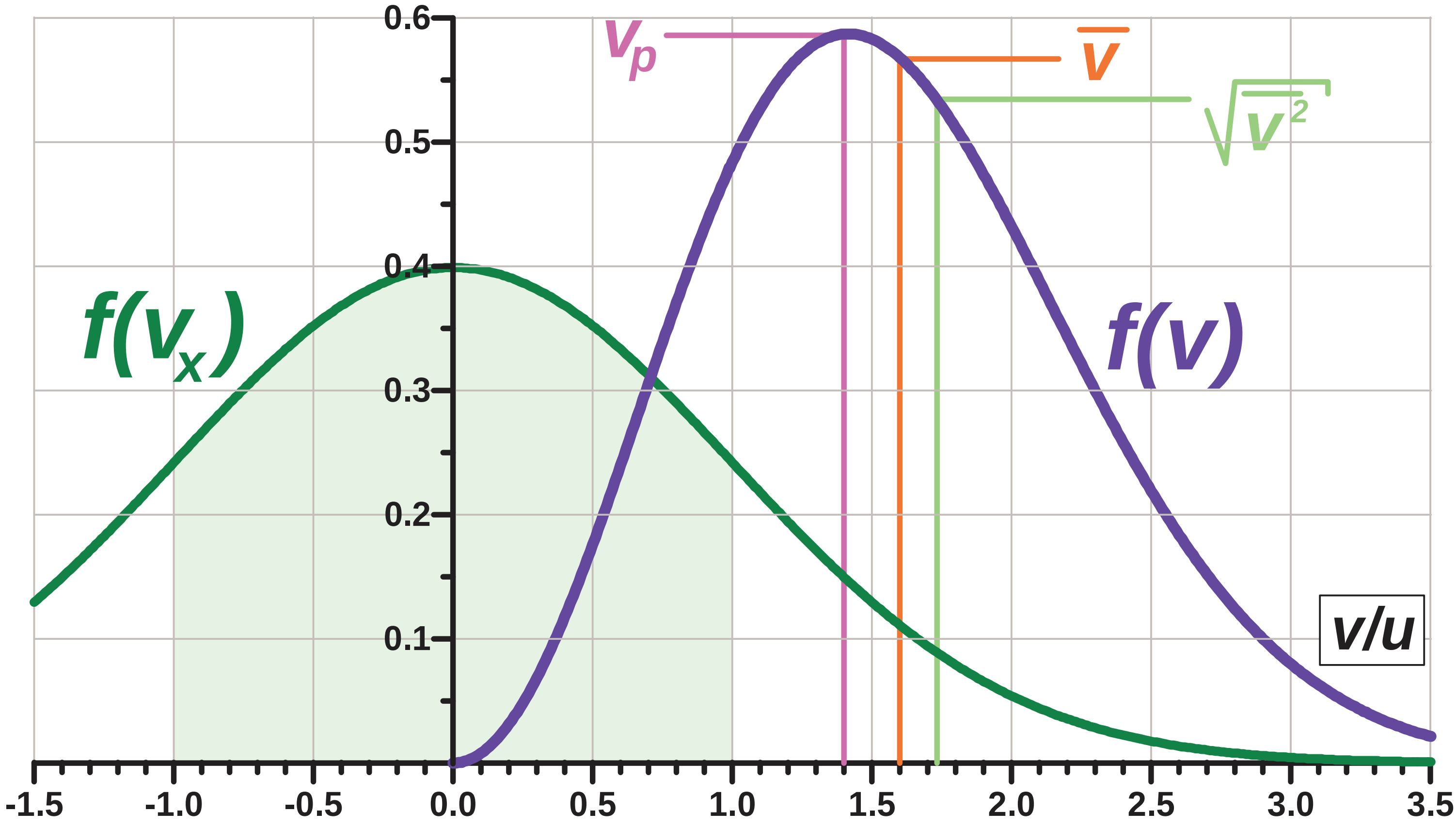
$$0 = \frac{df(v)}{dv} = A \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot \left[2v + v^2\left(-\frac{2mv}{2kT}\right)\right]$$

$$A \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 2v \cdot \left[1 - \frac{mv^2}{2kT}\right] = 0$$

У этого уравнения 3 решения: $v = 0$, $v = \infty$ и $v^2 = 2kT/m$. Первые два экстремума соответствуют минимумам, а вот третье решение нам подходит:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = u\sqrt{2} \simeq 1.41u \qquad (13)$$

Итак, вот что у нас получилось:



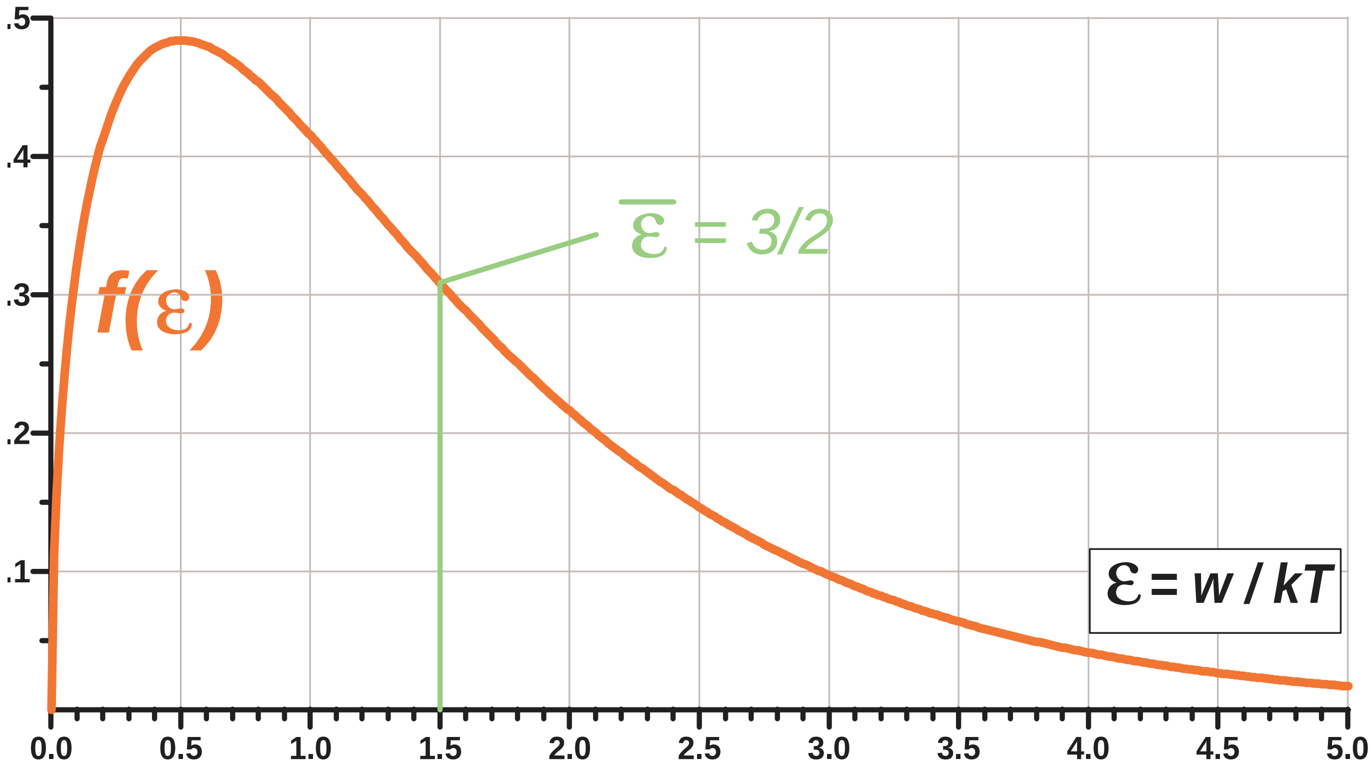
Если мы вспомним, что $mv^2/2$ – это кинетическая энергия w поступательного движения молекулы (вращение – не в счет!!!), то $v^2 = 2w/m$, $dw = mv\,dv$, и можно от распределения по скоростям перейти к распределению по энергиям:

$$df(w) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{w}{kT}\right)\sqrt{\frac{2w}{m}} \cdot \frac{dw}{m} =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{w}{kT}\right) \sqrt{w} \cdot dw$$

Или, выразив энергию в единицах kT (то есть, введя новую переменную $\varepsilon \equiv w/kT$):

$$df(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\varepsilon} \cdot \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon$$



Если мы нигде не ошиблись, то среднее значение $\overline{w}$ должно получаться равным $3/2kT$, что соответствует $\overline{\varepsilon} = 3/2$. В этом легко убедиться:

$$\overline{\varepsilon} \equiv \frac{\int_0^\infty \varepsilon \cdot e^{-\varepsilon} \cdot \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\varepsilon} \cdot \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon} = \frac{-\varepsilon^{\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon}\Big|_0^\infty - \frac{3}{2}\int_0^\infty e^{-\varepsilon} \cdot \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\varepsilon} \cdot \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon} = \frac{3}{2}$$

Как вы помните, плотность вероятности обнаружения молекулы со скоростью $\vec{v}$ выражалась формулой (7):

$$df(\vec{v}) = \frac{1}{\left(u\sqrt{2\pi}\right)^3} \cdot \exp\left(-\frac{v^2}{2u^2}\right) \cdot dV_v$$

Подставив в это выражение найденное нами значение $u^2 = kT/m$ и заменив $(mv^2/2)$ на E_k, преобразуем его:

$$df(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)\ dv_x\, dv_y\, dv_z \qquad (14)$$

Людвиг Эдуард Больцман обобщил этот закон распределения Максвелла на случай, когда молекулы движутся в каком-либо силовом поле (например, в гравитационном или электрическом). Тогда, согласно Больцману, надо в показателе экспоненты **кинетическую** энергию E_k заменить на энергию **полную** = сумме кинетической и потенциальной: $E_k \longrightarrow (E = E_p + E_k)$.

Кроме того, поскольку потенциальная энергия зависит от координат x, y, z, то в качестве фазового объема dV надо брать не 3-, а 6-мерный "кубик" $dv_x\, dv_y\, dv_z\, dx\, dy\, dz$:

$$df = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\ dv_x\, dv_y\, dv_z\, dx\, dy\, dz \tag{15}$$

Это распределение Максвелла-Больцмана применительно к однородному полю тяжести (т.е., на не очень больших высотах) выглядит так:

$$df = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)\ dv_x\, dv_y\, dv_z\, dx\, dy\, dz$$

Рассмотрим n молекул, заполняющих бесконечно высокий столб газа. Переходя от плотности вероятности к числу молекул в единице объема на какой-то определенной высоте h, получим:

$$dn = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)\ dv_x\, dv_y\, dv_z \tag{16}$$

Сравнивая (14) и (16) и желая, чтобы распределение (14) выполнялось для n_h молекул, образующих слой на высоте h, то есть, чтобы

$$dn_h = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot n_h \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)\ dv_x\, dv_y\, dv_z$$

получаем **барометрическую формулу**:

$$n_h = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \tag{17}$$

Ее же можно получить иначе. Знаем, что давление атмосферы – из-за веса столба воздуха. На ∞ высоте давление $= 0$, а на какой-то высоте h – оно равно p. Тогда при увеличении высоты на dh давление должно уменьшиться на вес этого "кусочка" воздуха:

$$dp = -\rho\, g\, dh$$

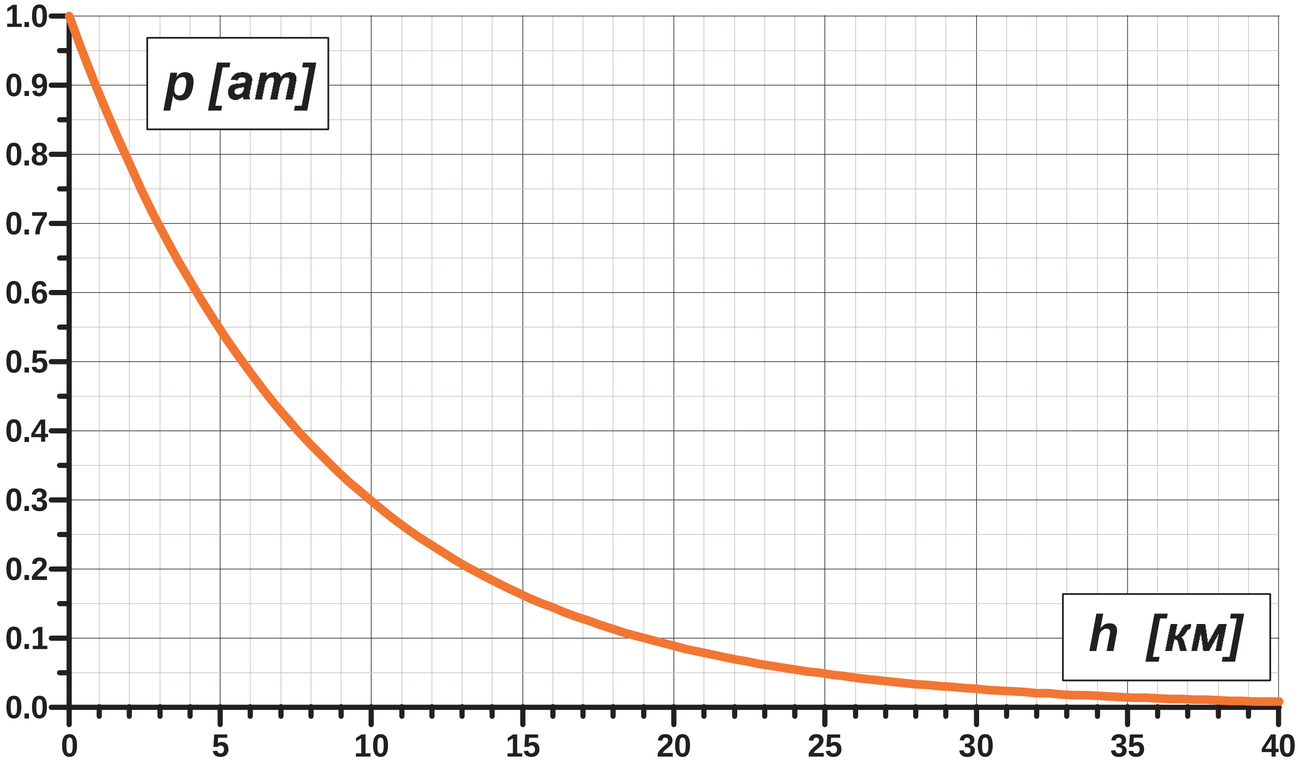
Но плотность газа $\rho = m/V = p\mu/RT = pm/kT$. Получается дифференциальное уравнение:

$$dp = -p \cdot \frac{mg}{kT} \cdot dh$$

Его решение – это экспонента

$$p_h = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right) \tag{18}$$

(поскольку $m/k = \mu/R$).



Прибор для определения высоты по давлению – альтиметр.
(На самом деле, $T \neq$ const. с высотой).