

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

## Распределение Максвелла

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Молекулы любого газа находятся в вечном хаотическом движении.

Столкновение молекул



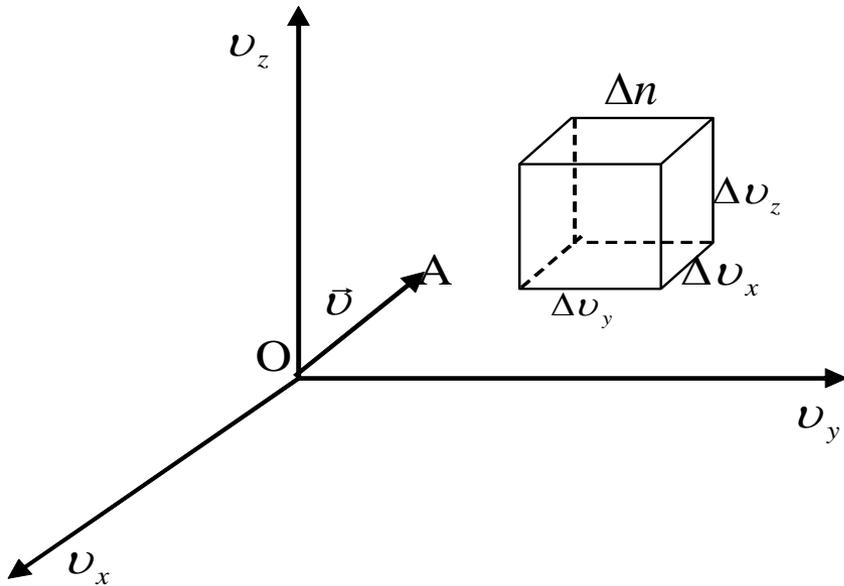
Изменение скоростей молекул

В каждый данный момент времени скорость каждой отдельной молекулы является **случайной** и по величине и по направлению

Если газ предоставить самому себе, то различные скорости теплового движения распределяются между молекулами данной массы газа при данной температуре по определённом закону, т.е. **существует распределение молекул по скоростям.**

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Найдем аналитическое выражение распределения скоростей молекул.



### Координатное пространство скоростей

Каждой точке (A) соответствует молекула со скоростью  $\vec{v}$  с проекциями  $v_x, v_y, v_z$ .

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

Выберем в пространстве скоростей достаточно малый объем в виде параллелепипеда

$\Delta n$  - число молекул в единице объема со скоростями в пределах от  $v_x, v_y, v_z$  до  $v_x + \Delta v_x, v_y + \Delta v_y, v_z + \Delta v_z$ .

$$\Delta n_x \sim n \Delta v_x$$

$$\Delta n_x = f(v_x) n \Delta v_x$$

$f(v_x)$  - функция, определяющая распределение молекул по скоростям  $v_x$ .

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

$$\Delta n_x = f(x)n\Delta v_x$$

$$\frac{\Delta n_x}{n} = f(x)\Delta v_x$$

$\frac{\Delta n_x}{n_x}$  - **вероятность** того, что молекулы имеют составляющую скорости по оси Oх лежащую в пределах от  $v_x$  до  $(v_x + \Delta v_x)$ .

$$\frac{\Delta n_y}{n} = f(v_y)\Delta v_y \quad \frac{\Delta n_z}{n} = f(v_z)\Delta v_z$$

Вероятность  $\Delta n/n$  того, что молекулы имеют скорость, составляющие которой заключены в пределах от  $v_x, v_y, v_z$  до  $v_x + \Delta v_x, v_y + \Delta v_y, v_z + \Delta v_z$ , равна произведению вероятностей

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta n_x}{n} \frac{\Delta n_y}{n} \frac{\Delta n_z}{n}$$

$$\frac{\Delta n}{n} = f(v_x)f(v_y)f(v_z)\Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z$$

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

$$\frac{\Delta n}{n} = f(v_x)f(v_y)f(v_z)\Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z$$

$\frac{\Delta n}{n} = const$  так как молекулы движутся беспорядочно.  $\Rightarrow d\left(\frac{\Delta n}{n}\right) = 0$

$d(\Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z) = 0$  элементарный объем является постоянным.

$$d\left(\frac{\Delta n}{n}\right) = d[f(v_x)f(v_y)f(v_z)]\Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z + f(v_x)f(v_y)f(v_z) \times d[\Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z] = 0$$

$$d[f(v_x)f(v_y)f(v_z)]\Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z = 0$$

Так как  $\Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z \neq 0$ , то  $d[f(v_x)f(v_y)f(v_z)] = 0$

Продифференцируем

$$f'(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x + f(v_x)f'(v_y)f(v_z)dv_y + f(v_x)f(v_y)f'(v_z)dv_z = 0$$

Разделим все члены этого выражения на  $f(v_x)f(v_y)f(v_z)$

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)}dv_x + \frac{f'(v_y)}{f(v_y)}dv_y + \frac{f'(v_z)}{f(v_z)}dv_z = 0$$

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} dv_x + \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} dv_y + \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} dv_z = 0$$

Вспомним, что  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

Скорость не меняется по отношению к изменению ее составляющих  $v = const$ .



$$v_x dv_x + v_y dv_y + v_z dv_z = 0$$

Умножим последнее выражение на произвольную постоянную величину  $\lambda$  и сложим с первым

$$\left[ \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x \right] dv_x + \left[ \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y \right] dv_y + \left[ \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z \right] dv_z = 0$$

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x = 0 \quad \text{Решим это уравнение!}$$

$$\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y = 0$$

$$\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z = 0$$

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x = 0 \quad \text{Обозначим } f(v_x) = y, \quad f'(v_x) = \frac{dy}{dv_x}$$

$$\text{Тогда } \frac{1}{y} \frac{dy}{dv_x} + \lambda v_x = 0 \quad \text{или} \quad \frac{dy}{y} = -\lambda v_x dv_x, \quad \int \frac{dy}{y} = -\lambda \int v_x dv_x$$

$$\text{Константу интегрирования } c_1 = \ln c \quad \ln y = -\frac{\lambda v_x^2}{2} + c_1$$

$$\ln y = -\frac{\lambda v_x^2}{2} + \ln c \quad \Rightarrow y = ce^{-\frac{\lambda v_x^2}{2}}$$

$$\text{Переходим к старым обозначениям} \quad \frac{\Delta n_x}{n} = f(v_x) \Delta v_x = ce^{-\frac{\lambda v_x^2}{2}} \Delta v_x \quad \text{Аналогично}$$

$$\frac{\Delta n_y}{n} = f(v_y) \Delta v_y = ce^{-\frac{\lambda v_y^2}{2}} \Delta v_y$$

Перемножим вероятности

$$\frac{\Delta n}{n} = c^3 e^{-\frac{\lambda(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \quad \frac{\Delta n_z}{n} = f(v_z) \Delta v_z = ce^{-\frac{\lambda v_z^2}{2}} \Delta v_z$$

$$\frac{\Delta n}{n} = c^3 e^{-\frac{\lambda w^2}{2}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Рассмотрим наиболее важный случай, когда требуется найти число  $\Delta n$  молекул, **абсолютные величины скоростей** которых лежат в интервале  $v, v + \Delta v$ .

Выделенный объем  $\Delta v_x, \Delta v_y, \Delta v_z$  заменим объемом шарового слоя, заключенного между сферами с радиусами  $v, v + \Delta v$ . Объем шарового слоя:  $4\pi v^2 \Delta v$

$$\frac{\Delta n}{n} = c^3 4\pi v^2 e^{-\frac{\lambda v^2}{2}} \Delta v$$

Из теоретических расчетов  $\lambda = \frac{2}{v_g^2}$ ,  $c = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{\pi v_g}}$  (см. МодТ-04)!!

**Наиболее вероятной скоростью**  $v_g$  называется скорость, близкой к которой обладает наибольшее число молекул данной массы газа.

$$\Delta n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} n e^{-\frac{v^2}{v_g^2}} \frac{v^2}{v_g^3} \Delta v$$

или

$$\Delta N = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N e^{-\frac{v^2}{v_g^2}} \frac{v^2}{v_g^3} \Delta v$$

$\Delta N$  - число молекул,  $\Delta n$  - в единице объёма, скорости которых лежат в интервале  $(v, v + \Delta v)$ ,  $N$  - общее число молекул данной массы газа.

**Закон Максвелла** дает число молекул, скорости которых лежат в данном интервале скоростей независимо от направления скоростей.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Число  $\Delta n$  молекул в единице объема в газе, составляющие скорости, которых лежат в интервале между  $v_x$  и  $v_x + \Delta v_x$ ,  $v_y$  и  $v_y + \Delta v_y$ ,  $v_z$  и  $v_z + \Delta v_z$ :

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} n e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} n e^{-\frac{E_k}{kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

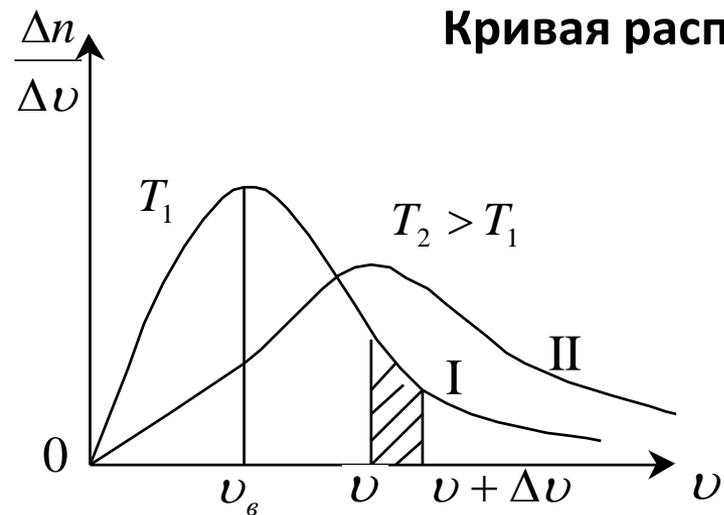
формулы  
распределения  
Максвелла

$E_k = \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}$  - кинетическая энергия молекулы газа,  $m$  - масса молекулы,

$k$ - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура газа.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

### Кривая распределения молекул по скоростям



$$\frac{\Delta n}{\Delta v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} n e^{-\frac{v^2}{v_g^2}} \frac{v^2}{v_g^3}$$

Максимум кривой соответствует наиболее вероятной скорости.

$$\frac{d}{dv} \left( \frac{4}{\sqrt{\pi}} n e^{-\frac{v^2}{v_g^2}} \frac{v^2}{v_g^3} \right) = 0, \quad \frac{4}{\sqrt{\pi}} n \frac{1}{v_g^3} \frac{d}{dv} \left( e^{-\frac{v^2}{v_g^2}} v^2 \right) = 0$$

Так как  $\frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{n}{v_g^3} \neq 0$ , то  $\frac{d}{dv} \left( e^{-\frac{v^2}{v_g^2}} v^2 \right) = 0$ . Взяв производную, получим  $v = v_g$ .

Площадь под всей кривой равна N.

Рассмотрим интервал  $v, v + \Delta v$ :  $\Delta S = \frac{\Delta n}{\Delta v} \Delta v = \Delta n$

Площадь заштрихованной полоски равна числу молекул в единицу объема, скорости которых лежат в указанном интервале.

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

## Скорости, характеризующие тепловое движение

### 1. Наиболее вероятная скорость:

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} n e^{-\frac{E_k}{kT}} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

$$v_g = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

$$\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z = 4\pi v^2 \Delta v$$

$$\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi RT}\right)^{3/2} n e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 \Delta v$$

Экстремум функции:  $\left[\frac{d}{dv} \left(e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2\right)\right]_{v=v_g} = 0$

$$e^{-\frac{mv_g^2}{2kT}} \left(-\frac{m2v_g}{2kT}\right) v_g^2 + e^{-\frac{mv_g^2}{2kT}} 2v_g = 0$$

$$e^{-\frac{mv_g^2}{2kT}} v_g \left[-\frac{mv_g}{kT} + 2\right] = 0$$

Так как  $e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \neq 0$  и  $v_g \neq 0$ , следовательно

$$-\frac{mv_g}{kT} + 2 = 0 \text{ или } v_g = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$k = \frac{R}{N_A} \quad \rightarrow \quad v_g = \sqrt{\frac{2RT}{N_A m}}$$

или

$$v_g = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

2. Средняя арифметическая скорость:

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + \dots + v_N}{N}.$$

Вспомним  $\Delta n = f(v)n\Delta v$ ,  $\Delta n = \left(\frac{m}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} n e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 \Delta v$

функция распределения  
Максвелла

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2$$

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv;$$



$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

(см. МодТ-04)!!

3. Средняя квадратичная скорость  $\langle v_{кв} \rangle$ :

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}};$$

$$\langle v_{кв} \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) dv;$$

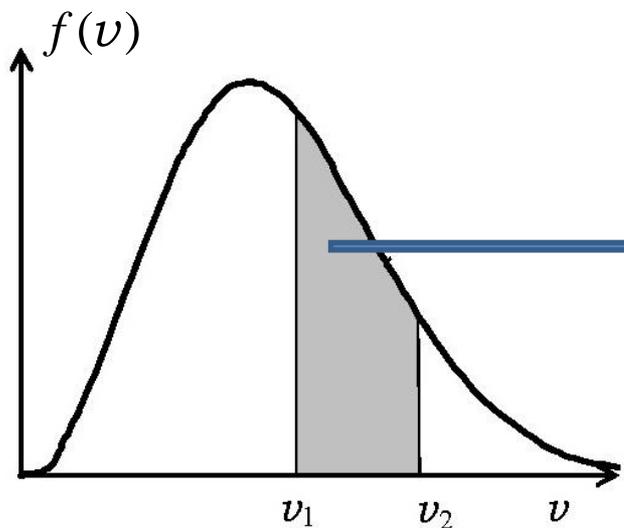


$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

Все скорости прямо пропорциональны  $\sqrt{T}$   
и обратно пропорциональны  $\sqrt{\mu}$ .

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Физический смысл функции распределения Максвелла

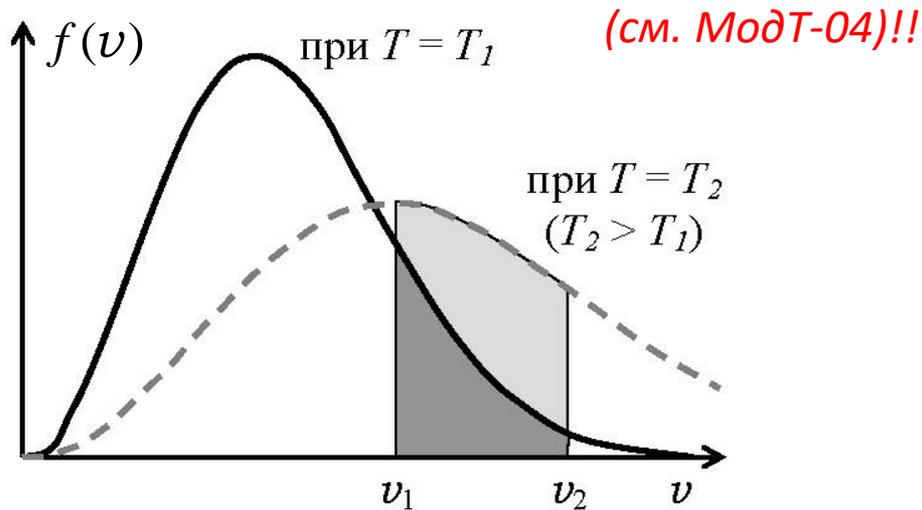
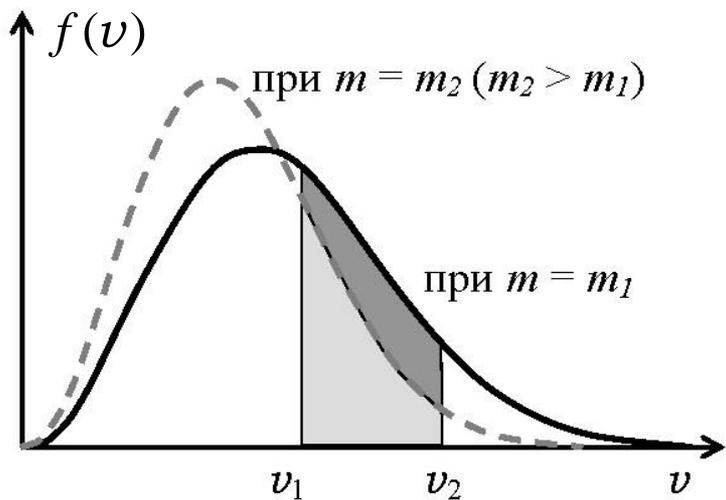


$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2$$

$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$  - вероятность того, что скорость частицы лежит в пределах  $(v_1, v_2)$ .

$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$  - *условие нормировки.*

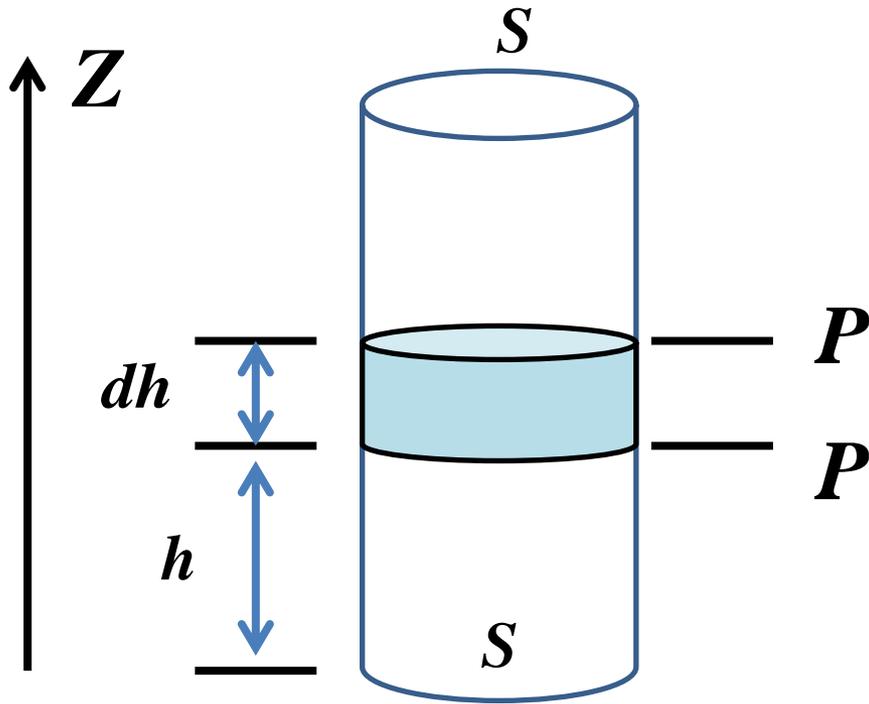
Зависимость функции распределения Максвелла от  $m$  и  $T$



# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Барометрическая формула  
Распределение Больцмана

# БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА



$$(T = const, g = const)$$

$$dF = gdm$$

$$dm = \rho dV = \rho Sdh$$

$$dF = \rho Sg dh$$

$dV$  - объём слоя газа

$\rho$  - плотность газа

## БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

$$dP = \frac{dF}{S} = \rho g dh$$

$$dP = -\rho g dh$$

Знак «минус» имеет физический смысл.

Он показывает, что давление газа убывает с высотой. Если подняться на высоту  $dh$ , то давление газа уменьшится на величину  $dP$ .

$\rho$  находим из уравнения Менделеева – Клапейрона

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

$$\frac{m}{V} = \frac{P\mu}{RT}$$

$$\rho = \frac{P\mu}{RT}$$

$$dP = -\frac{P\mu}{RT} g dh$$

## БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

Это дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными.

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dh$$

Интегрируем:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} \int_0^h dh$$

$$\ln P - \ln P_0 = \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\mu g}{RT} h$$

Получим барометрическую формулу:

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$$

## БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$$

Барометрическая формула показывает, как зависит атмосферное давление  $P$  от высоты  $h$  над поверхностью Земли.

$$P = nkT$$

$n$  - концентрация молекул на высоте  $h$

$$T = const$$

$P_0, n_0$  - давление газа и концентрация молекул газа на высоте  $h = 0$

$$P_0 = n_0 kT$$

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$$

– *распределение Больцмана*

## БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$$

$$\mu = m N_A$$

$$n = n_0 e^{-\frac{m N_A g h}{RT}} = n_0 e^{-\frac{m g h}{kT}}$$

$$k = \frac{R}{N_A}$$

$$n = n_0 e^{-\frac{m g h}{kT}}$$

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}$$

$$U = m g h$$

распределение Больцмана для поля силы тяжести

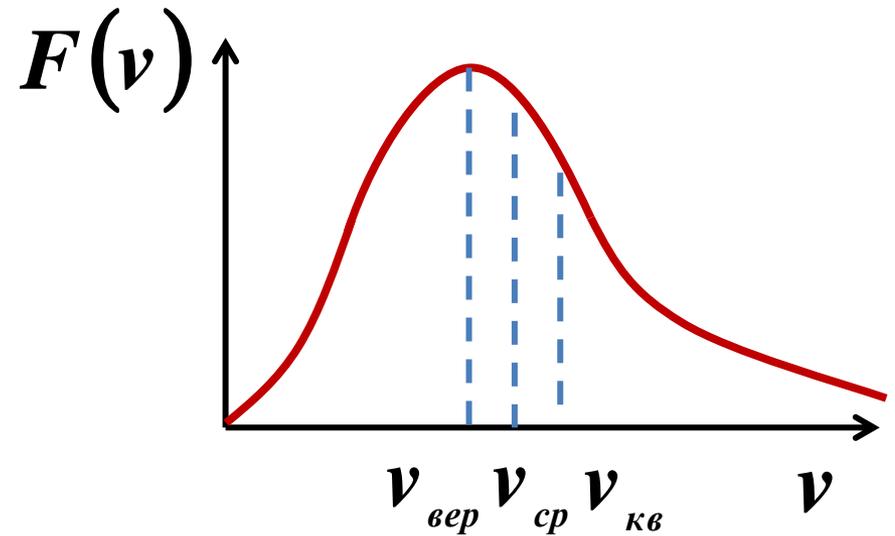
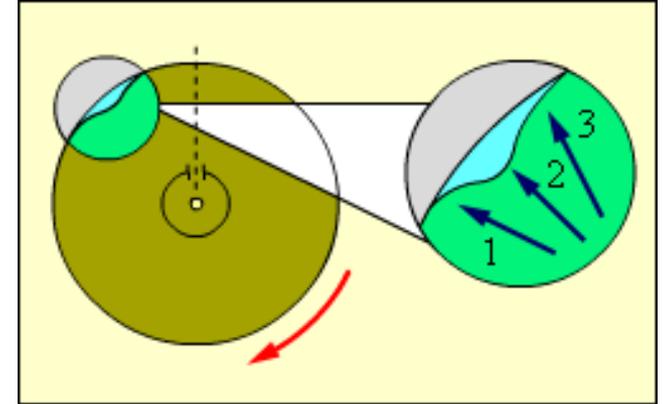
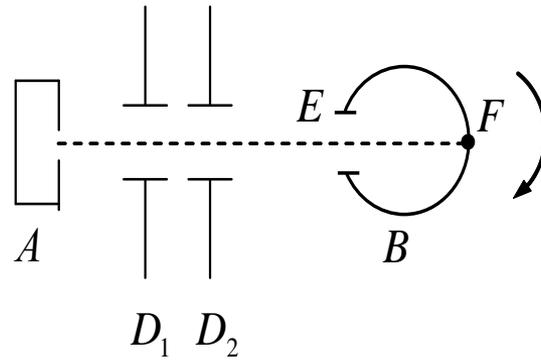
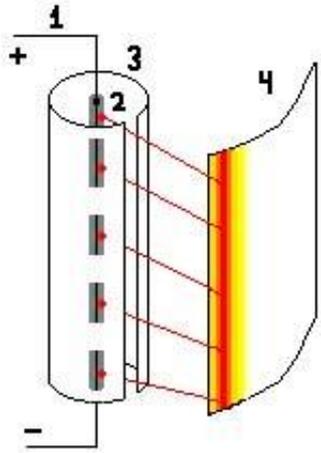
Эта формула, выражающая распределение Больцмана справедлива для любого силового поля с потенциальной функцией  $U$

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

**Экспериментальная проверка  
распределения Максвелла и Больцмана**

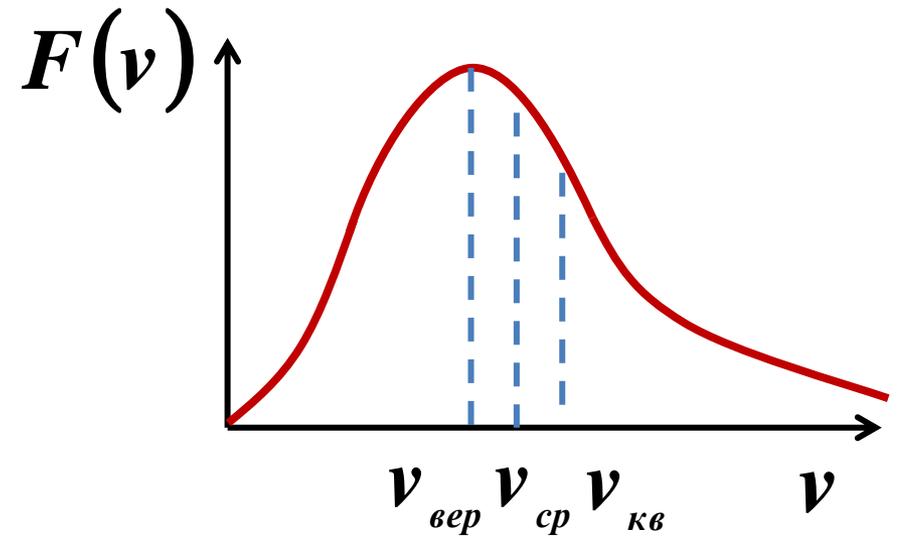
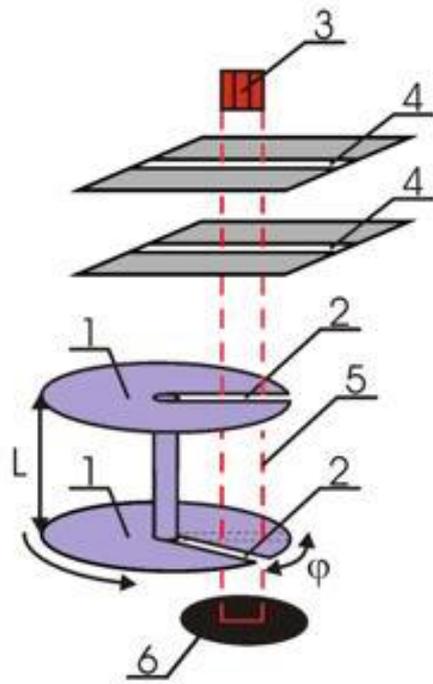
# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАСПРЕДЕЛИЙ МАКСВЕЛЛА И БОЛЬЦМАНА

## Опыт Штерна



# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАСПРЕДЕЛЕНИЙ МАКСВЕЛЛА И БОЛЬЦМАНА

## Опыт Ламмерта

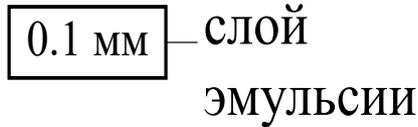


[http://www.youtube.com/watch?v=rj\\_3c\\_oi9VQ&feature=related](http://www.youtube.com/watch?v=rj_3c_oi9VQ&feature=related)

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАСПРЕДЕЛЕНИЙ МАКСВЕЛЛА И БОЛЬЦМАНА

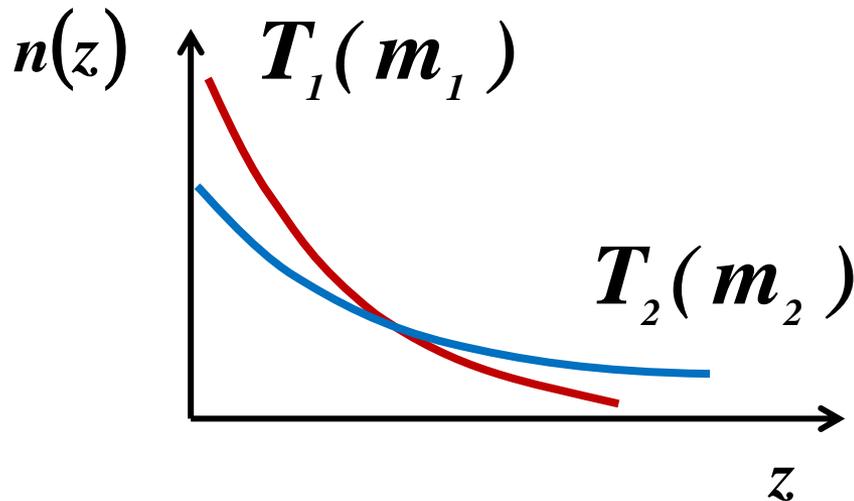


Французский физик [Перрен](#) воспользовался распределением Больцмана для экспериментального определения [числа Авогадро](#).



$$n = n_0 e^{-\frac{mghN_A}{RT}}$$

Величины  $n, n_0, m, g, h, R, T$  ИЗВЕСТНЫ.



$$T_1 < T_2 (m_1 > m_2)$$