

Тема лекции:

Распределения Максвелла и Больцмана

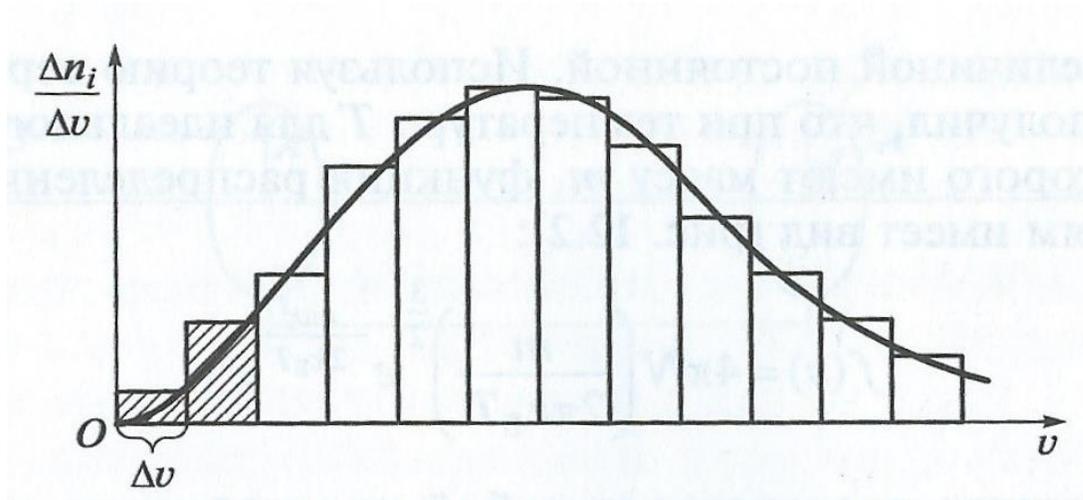
Распределение молекул идеального газа по скоростям (распределение Максвелла).

Итак, мы получили так называемую среднеквадратичную скорость движения молекул идеального газа, но нам *необходимо составить более точное представление о реальном распределении молекул по скоростям.*

Мы должны определить, какая часть молекул газа от общего их числа N в некотором объеме V имеет скорость, заключенную в определенном интервале – от v до $v + \Delta v$ – при заданной температуре.

Для того, чтобы ответить на этот вопрос, необходимо определить так называемую **функцию распределения молекул по скоростям**. Введение такой функции возможно, если частиц очень много, и все они двигаются совершенно хаотично.

Распределение молекул идеального газа по скоростям (распределение Максвелла).

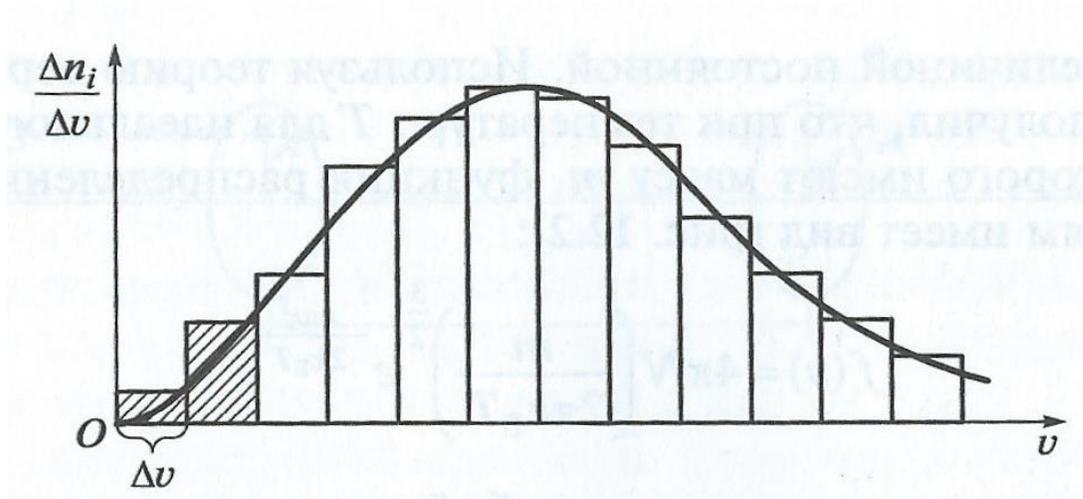


Чтобы лучше понять, что такое функция распределения, выделим интервал скоростей, например, $\Delta v = 100$ м/с и разделим все N молекул на группы Δn_i , в каждой из которых скорость имеет значение от v_i до $v_i + \Delta v$. Отложим по оси ординат величины $\frac{\Delta n_i}{\Delta v}$, а по оси x — скорость (см. рис.).

Площадь первого заштрихованного прямоугольника равна $\frac{\Delta n_1}{100} \cdot 100 = \Delta n_1$ — числу молекул, у которых скорость лежит в интервале от 0 до 100 м/с.

Площадь второго заштрихованного прямоугольника $\frac{\Delta n_2}{100} \cdot 100 = \Delta n_2$ — число молекул, у которых скорость лежит в интервале от 100 до 200 м/с, и т.д.

Распределение молекул идеального газа по скоростям (распределение Максвелла).



Очевидно, площадь всей фигуры будет равна полному числу частиц:

$$\Delta n_1 + \Delta n_2 + \dots = N.$$

Если мы будем уменьшать интервал $\Delta v = 100$ м/с до, например, 50 м/с, ступени будут мельче, и, в пределе при очень малых Δv мы получим непрерывную кривую

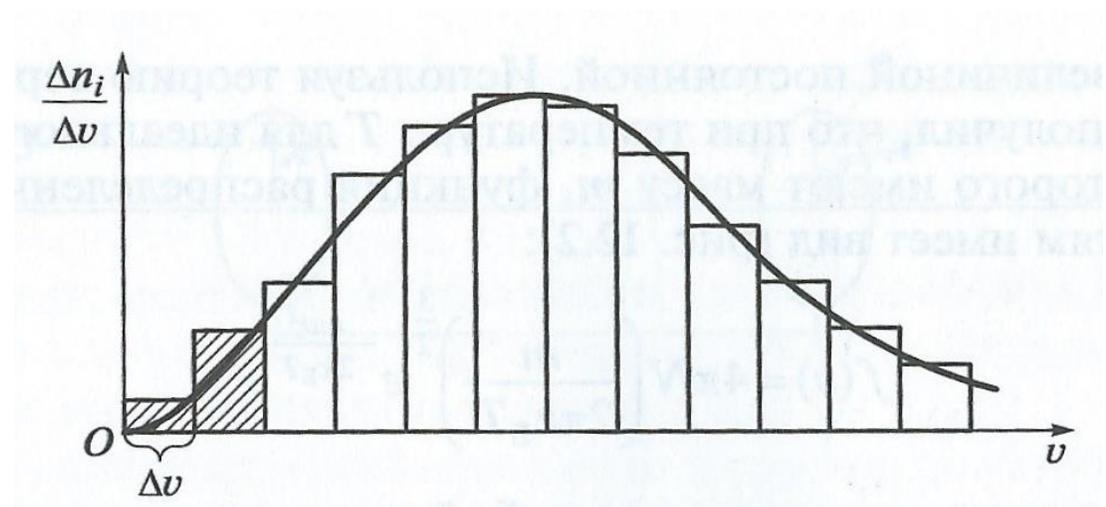
$$f(v) = \frac{dn}{dv}$$

- функцию распределения молекул по скоростям, обладающую следующими очевидными свойствами:

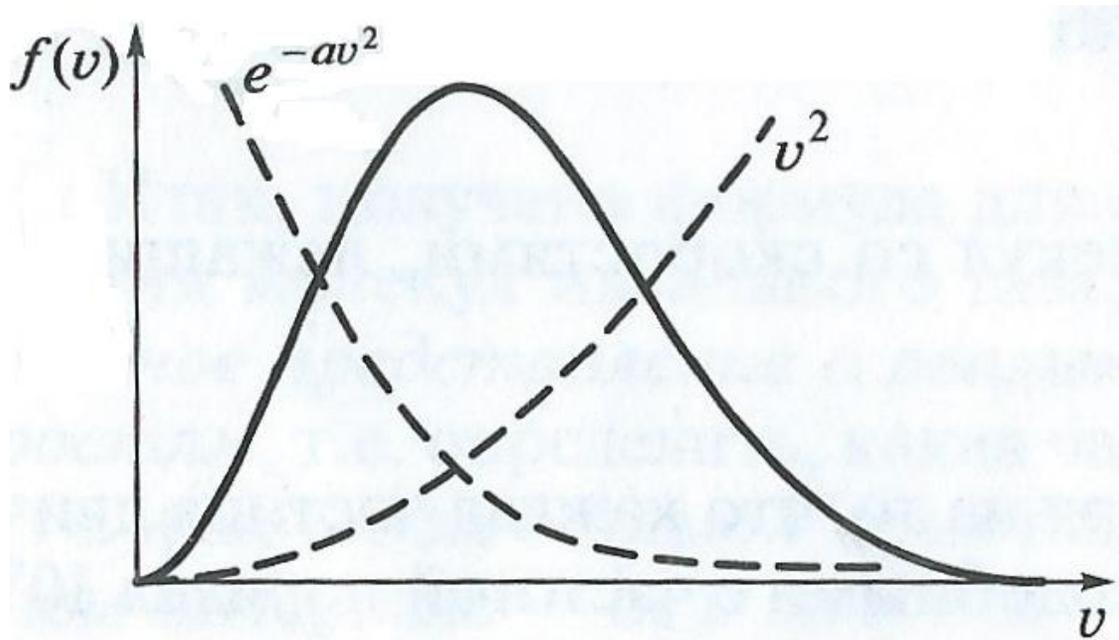
Свойства функции распределения

1. $\int_0^{\infty} f(v)dv = \int_0^{\infty} \frac{dn}{dv} dv = \int_0^{\infty} dn = N$ - полное число молекул в объеме V .

2. $\int_{v_1}^{v_1+\Delta v} f(v)dv = \Delta N$ - число молекул со скоростями, лежащими в интервале от v_1 до $v_1 + \Delta v$.



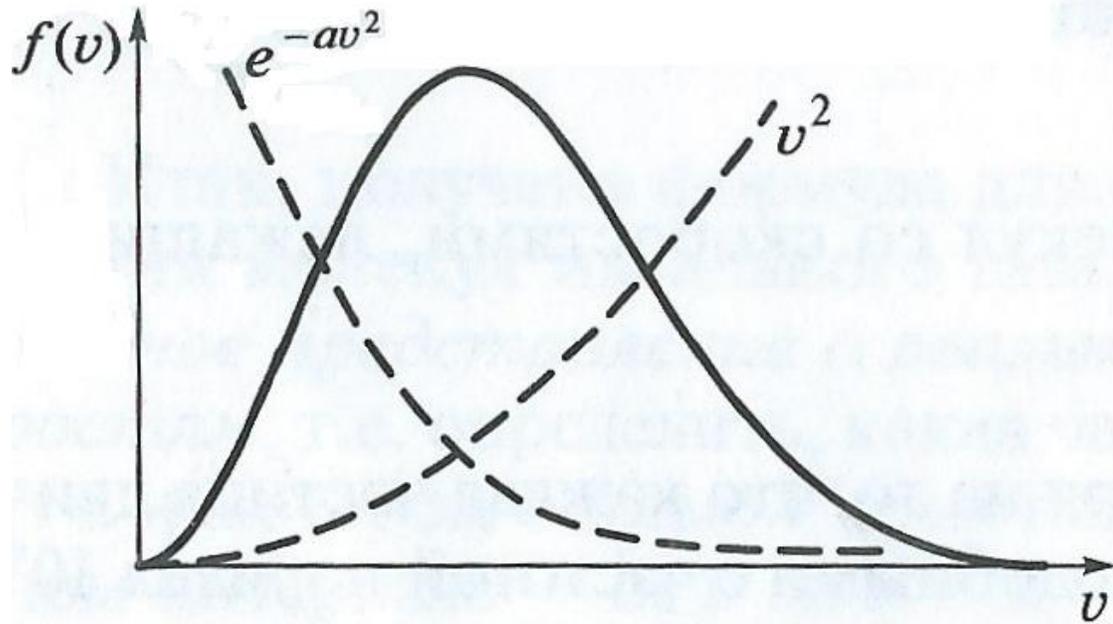
Распределение Максвелла



Используя теорию вероятностей, Максвелл получил, что при температуре T для идеального газа, молекулы которого имеют массу m , функция распределения молекул по скоростям имеет вид (см. рис.):

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

Распределение Максвелла

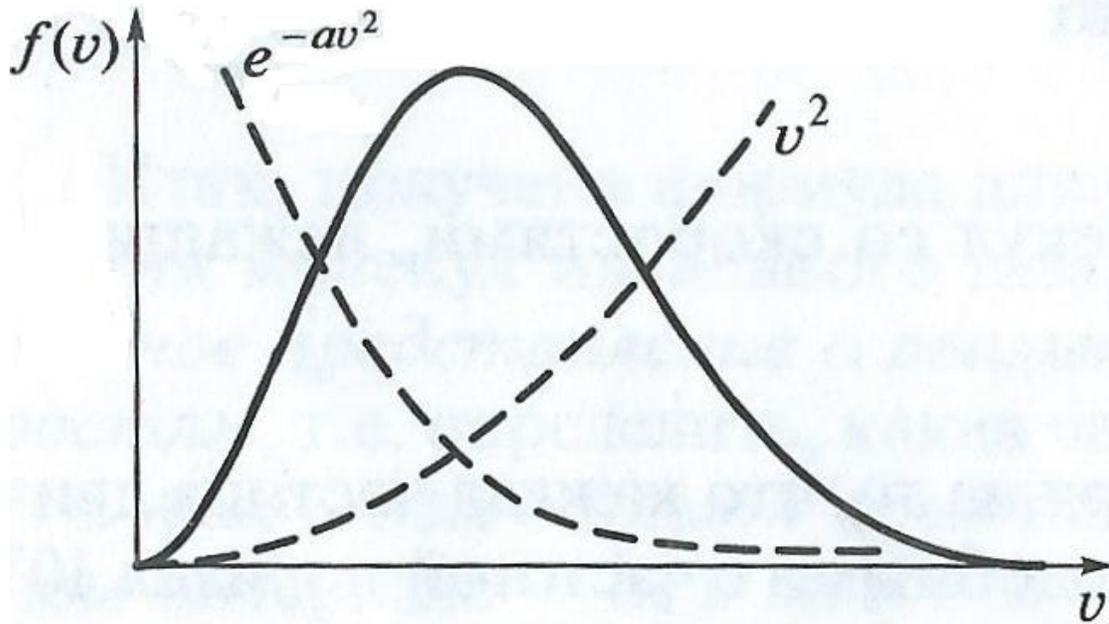


Эта функция представляет из себя произведение двух функций – экспоненты e^{-av^2} и квадратичной функции v^2 – обе показаны на рис. пунктиром. Из графика функции видно, что $f(v)$ обращается в нуль при $v \rightarrow 0$ и $v \rightarrow \infty$ и имеет максимум при некоторой скорости, которую можно определить из условия

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

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v} = 0$$

Распределение Максвелла



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

Поскольку $f(v) = Av^2 e^{-av^2}$, где A и a – постоянные при данной температуре коэффициенты,

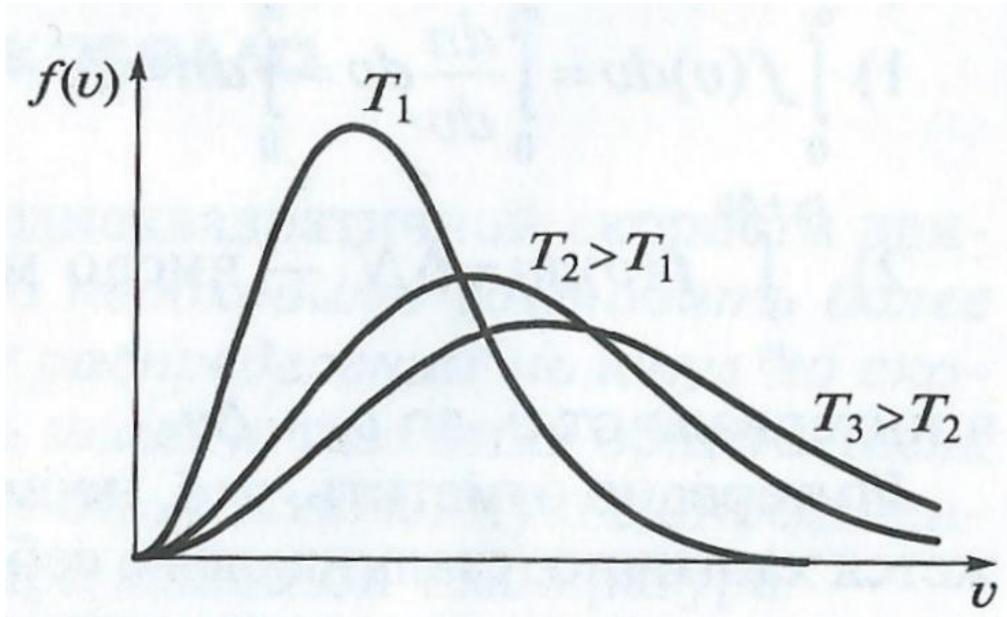
$$\frac{\partial f(v)}{\partial v} = A(2ve_{\max}^{-av^2} + v_{\max}^2 (-2av) e_{\max}^{-av^2}) = 0$$

, откуда $v_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$

Как видно, скорость, отвечающая максимуму распределения молекул по скоростям, отличается от среднеквадратичной скорости

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Распределение Максвелла



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

Около значения скорости $V=V_{max}$ группируются скорости основной массы молекул. Видно, что при увеличении температуры максимум распределения смещается в сторону более высоких температур, причем

$$V_{max} \sim \sqrt{T}$$

Но так как при нагревании площадь под кривой должна оставаться неизменной и равной N , высота максимума уменьшается, а ширина кривой увеличивается. С ростом температуры увеличивается количество быстрых молекул и уменьшается количество медленных (рис.).

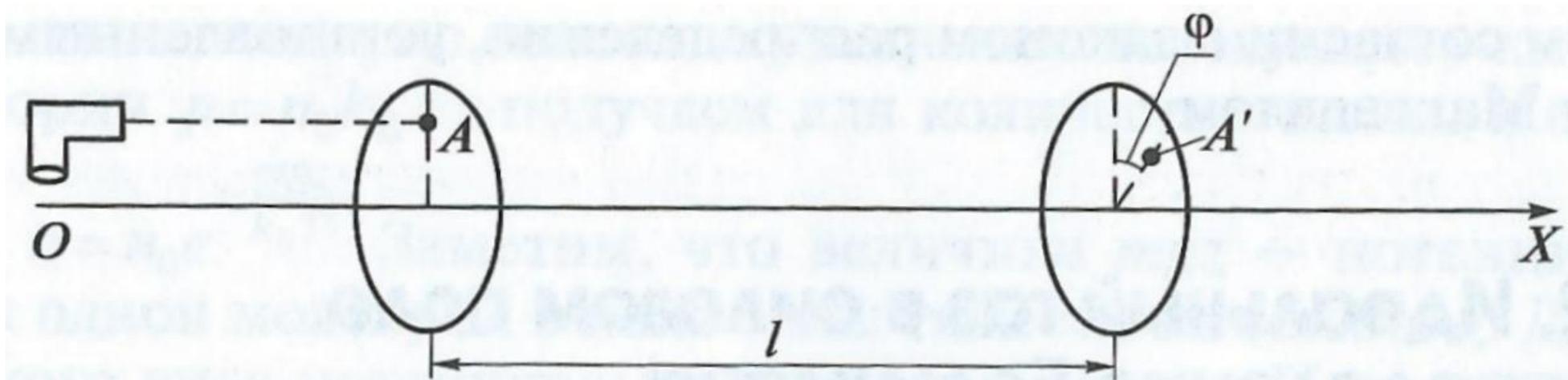
Распределение Максвелла: экспериментальная проверка

Распределение Максвелла было проверено экспериментально и выполняется тем точнее, чем больше частиц в системе.

Поставим вопрос: как можно экспериментально измерить скорости молекул, например, проверить распределение Максвелла?

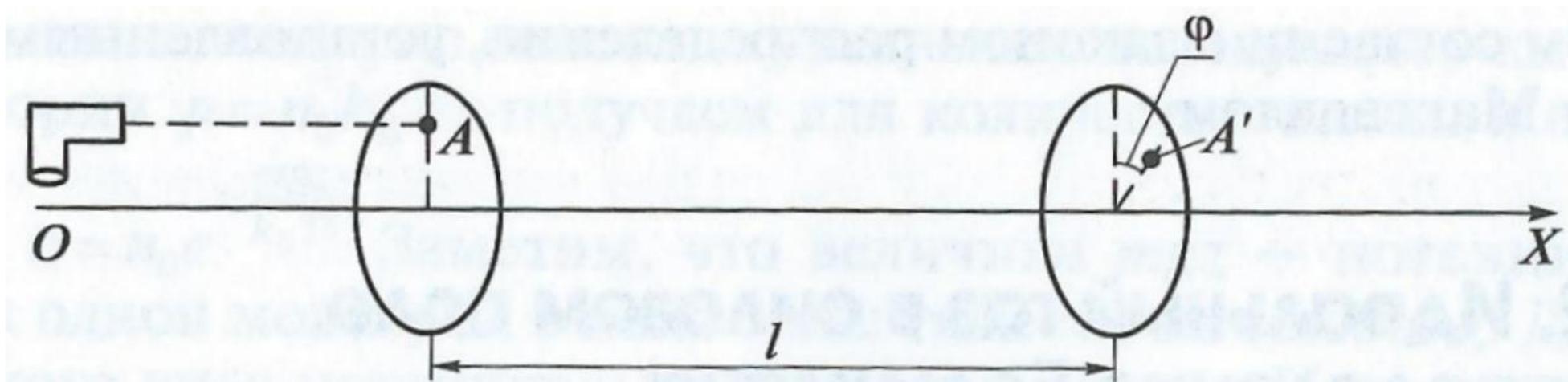
Прежде ответим на такой вопрос: можно ли в опыте на столе измерить скорость пули?

Поставим для этого следующий опыт. Пусть два картонных диска на некотором расстоянии l друг от друга синхронно вращаются с некоторой угловой скоростью вокруг одной оси (см. рис.).



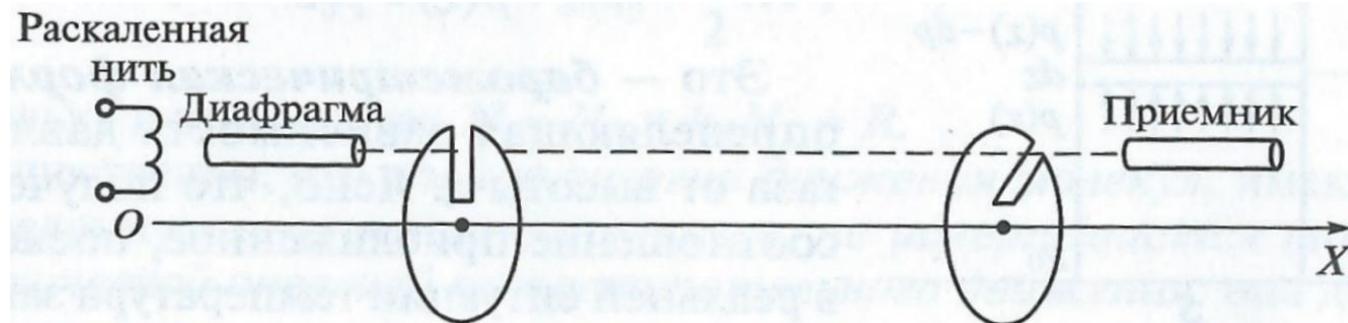
Распределение Максвелла: экспериментальная проверка

Пуля пробивает первый диск в точке A и второй в точке A' – на радиусе, повернутом на некоторый угол φ – на который успеваает повернуться второй диск, пока пуля пролетает между дисками расстояние l . Тогда $t = \frac{l}{v}$, с одной стороны, с другой стороны $t = \frac{\varphi}{\omega}$, следовательно, $\frac{l}{v} = \frac{\varphi}{\omega}$, откуда $v = \frac{l\omega}{\varphi}$.



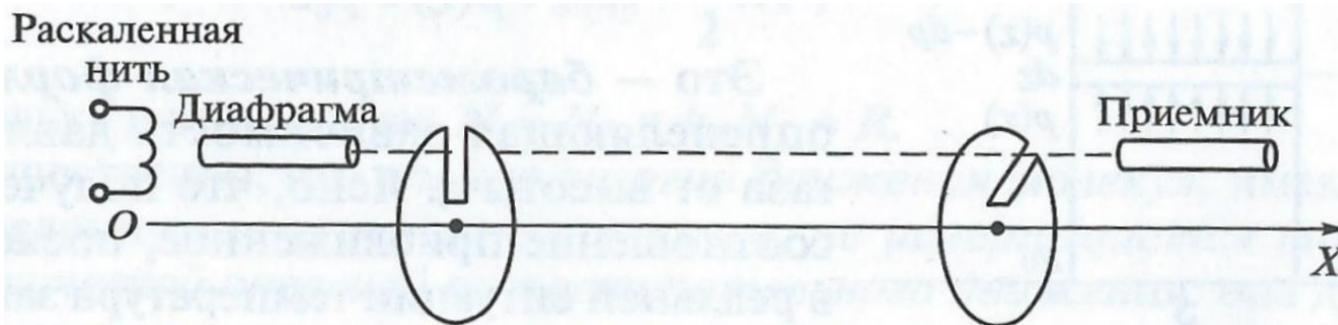
Распределение Максвелла: экспериментальная проверка

Представим теперь, что параллельно оси x летит поток частиц (молекул) с самыми разнообразными скоростями, и в дисках имеется два разреза, повернутых относительно друг друга на угол φ (рис.). Система выделяет частицы, которые имеют скорость примерно равную $v = \frac{l\omega}{\varphi}$. Меняя скорость вращения дисков ω или угол φ и ширину разрезов, можно выделять из потока молекулы, обладающие различными значениями скорости. Улавливая эти молекулы приемником в течение определенного времени, можно определить их относительное количество в общем потоке.



Распределение Максвелла: экспериментальная проверка

Результаты этого опыта и других опытов, предпринимавшихся с целью экспериментальной проверки распределения Максвелла, находятся в полном согласии с законом распределения, установленным теоретически Максвеллом.

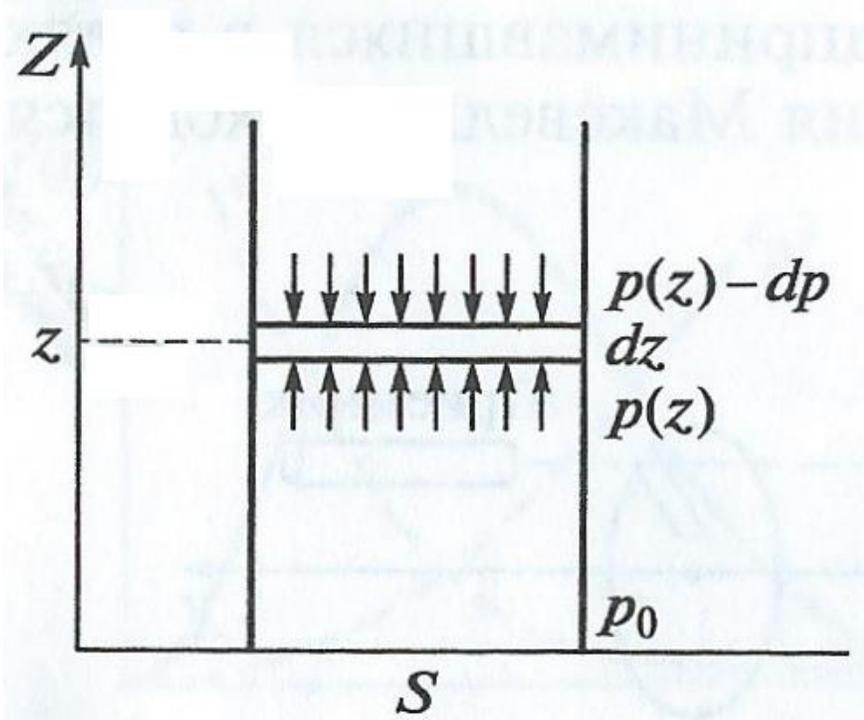


Идеальный газ в силовом поле

Теперь нас будет интересовать поведение хаотически двигающихся молекул в силовом поле – поле силы тяжести. Задача имеет прямое отношение к распределению молекул и давлению газа в атмосфере – в зависимости от высоты над поверхностью Земли.

Очевидно, что притяжение к Земле (на каждую молекулу массы m действует сила тяжести mg) и беспорядочное хаотическое движение при заданной температуре создают ситуацию борьбы двух тенденций; в результате давление и плотность газа увеличивается с приближением к поверхности Земли. При этом очевидно, что давление на высоте z обусловлено притяжением к Земле вышележащих слоев атмосферы.

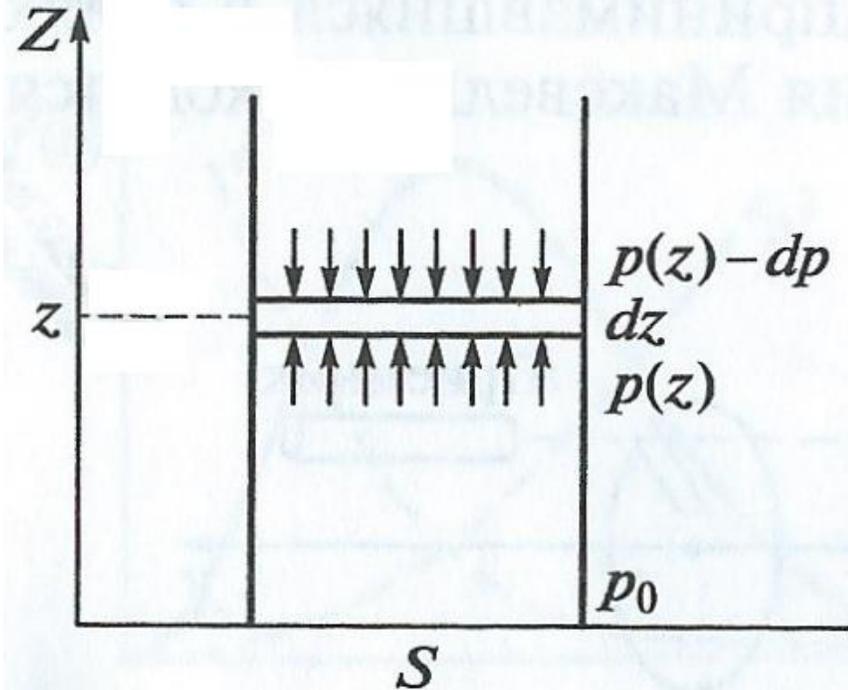
Идеальный газ в силовом поле



Пусть в поле силы тяжести находится столб газа с сечением S (рис). Рассмотрим тонкий слой толщиной dz на расстоянии z от основания столба. Сверху и снизу на него действуют, соответственно, силы $p \cdot S$ снизу и $(p - dp) \cdot S$ сверху. Разность этих сил равна весу газа, заключенного в этом слое. Таким образом $(p - dp) \cdot S - p \cdot S = dN \cdot m \cdot g = n_0 \cdot S \cdot dz \cdot m \cdot g$, (dN — количество молекул в слое), откуда $dp = -n_0 \cdot m \cdot g \cdot dz$. Из основного уравнения молекулярно-кинетической теории следует, что

$$n_0 = \frac{p}{k_B T}$$

Барометрическая формула



Поэтому $\int_{p_0}^{p(z)} \frac{dp}{p} = -\int_0^z \frac{mg}{k_B T} dz$, откуда
 $\ln p \Big|_{p_0}^{p(z)} = -\frac{mg}{k_B T} z$, или

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mg}{k_B T} z}$$

Это – **барометрическая формула**, определяющая зависимость давления газа от высоты z . Ясно, что это – приближенное соотношение, поскольку в реальной ситуации температура зависит от z , и это нужно учитывать при точном расчете.

Распределение Больцмана

Применяя повторно основное уравнение молекулярно–кинетической теории : $p = n_0 k_B T$ получаем для количества частиц в единице объема

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

Заметим, что величина mgz – потенциальная энергия одной молекулы в поле силы тяжести на высоте z . Для произвольного вида потенциальной энергии частиц U_p , получаем **распределение Больцмана**, которое имеет вид:

$$n = n_0 e^{-\frac{U_p}{k_B T}}$$

Подобное распределение справедливо для распределения плотности частиц идеального газа в любом поле потенциальных сил. Плотность частиц больше в тех областях, где меньше их потенциальная энергия.

Структура молекул и внутренняя энергия идеального газа

Мы установили, что молекулярно-кинетическая теория идеального газа приводит к следующему результату: средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул $\langle K \rangle$ при температуре T равна

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

то есть определяется исключительно температурой газа T , при этом внутренняя энергия

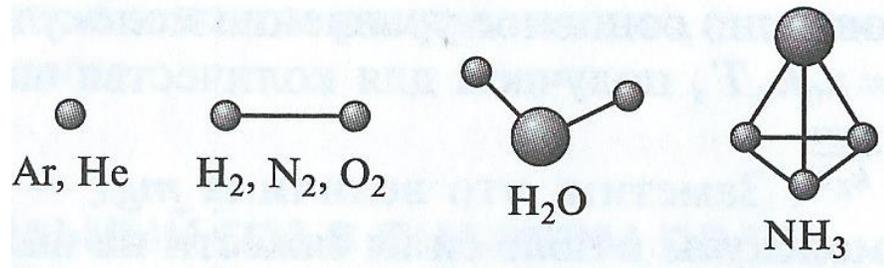
$$W_{\text{внутр}} = N \langle K \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

Молекулы газа рассматривались как упругие шарики и учитывалось только их *поступательное движение*.

Структура молекул и внутренняя энергия идеального газа

Для одного моля идеального газа $W_{\text{внутр}} = \frac{3}{2}RT$, поскольку в этом случае $N=N_A$ и $k_B N_A = R$. Существенно, что *полная энергия движения молекул, имеющих определенную внутреннюю структуру, не исчерпывается только кинетической энергией их поступательного движения*: она должна включать также энергию вращательного и колебательного движения молекул.

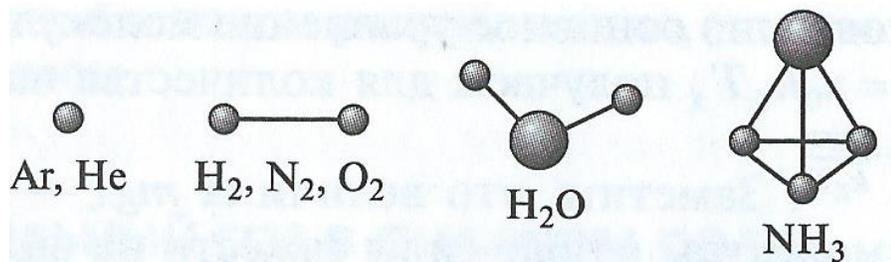
Молекула газа может состоять из двух, трех и большего числа атомов (см. рис.), и для того, чтобы подсчитать среднюю энергию, связанную со всеми видами движения, необходимо использовать представление о **числе степеней свободы** молекул.



Степени свободы

Под числом степеней свободы подразумевается число независимых параметров, полностью определяющих положение и конфигурацию молекулы в пространстве.

Если газ одноатомный (He, Ar), то приближенно считая каждую частицу малой сферой – материальной точкой, достаточно задать три координаты x , y , z , определяющих ее положение в пространстве, и число степеней свободы будет $i = 3$. Для жестких гантелеподобных двухатомных молекул (H_2 , N_2 , O_2) необходимо определить x_1, y_1, z_1 – координаты одного атома и x_2, y_2, z_2 – координаты другого атома.

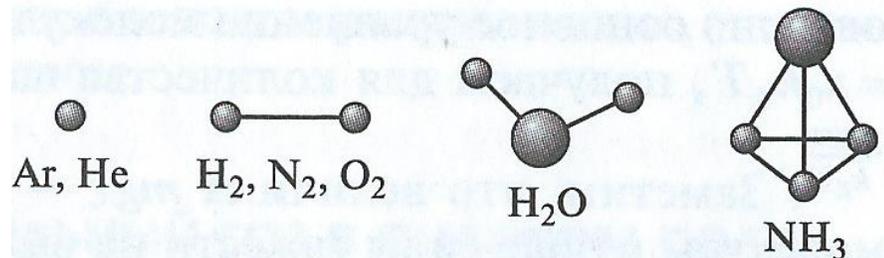


Степени свободы

Если расстояние между атомами l неизменно и равно

$$l = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$$

независимыми являются только 5 координат, поэтому при $l = const$, имеем $i = 5$. В качестве независимых параметров, определяющих положение молекулы в пространстве можно выбрать также три координаты x, y, z , определяющие положение центра масс молекулы и два угла α и β , которые составляет ось молекулы с координатными осями x и y , фиксирующие направление оси молекулы в пространстве



Степени свободы

Кроме того, следует принять во внимание так называемые **колебательные степени свободы** в многоатомных молекулах; эти степени свободы также необходимо учитывать, когда расстояния между частицами могут изменяться, и количество параметров, которые нужно ввести для исчерпывающего описания конфигурации молекул увеличивается. Для двухатомной молекулы: $i = 5$ – для жесткой молекулы, $i = 6$ с учетом колебательных степеней свободы: дополнительным параметром является длина молекулы. Для многоатомной молекулы с числом атомов r ($r > 2$) дополнительное число степеней свободы равно $i = 3r - 6$.

Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы

Основной предпосылкой молекулярно-кинетической теории является положение о *полной беспорядочности движения молекул*. Эта беспорядочность относится не только к поступательному движению, но и ко всем другим видам движения молекул (вращения, колебания). Ни один из типов движения не имеет преимущества перед другими в смысле «энергоемкости».

Поэтому принимается, что на каждую степень свободы приходится в среднем одно и то же количество энергии.

Это положение известно как **закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы**.

Сколько энергии приходится на одну степень свободы?

Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы

Для одноатомного газа $\langle K \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ и $i = 3$.

Поэтому на одну степень свободы приходится энергия $\frac{\langle K \rangle}{3} = \frac{1}{2} k_B T$.

Исключением являются колебательные степени свободы. Это связано с тем, что атомы совершают колебания относительно центра масс, добавляя к кинетической энергии поступательного и вращательного движения кинетическую и потенциальную энергии, связанные с колебаниями. Поэтому в полное число степеней свободы многоатомной молекулы, каждой из которых отвечает указанная энергия, колебательные степени свободы входят дважды: на каждую колебательную степень свободы приходятся равные по величине средняя потенциальная и средняя кинетическая энергии.

Внутренняя энергия идеального газа

Следовательно, для одного моля идеального газа, состоящего из молекул, каждая из которых имеет i степеней свободы, справедливо следующее выражение для внутренней энергии,

$$W_{\text{внутр}} = \frac{i}{2} N_A k_B T = \frac{i}{2} RT$$

куда входит величина $i = i_{\text{эффект}} = i_{\text{поступ}} + i_{\text{вращат}} + 2i_{\text{колебат}}$.

Литература

Б.А. Струков, Л.Г. Антошина, С.В. Павлов. Физика. М., 2011,
С. 108-116.

Видеоматериалы по теме лекции смотрите на сайте swcuspr.ukit.me
в разделе «видеоматериалы»:

«Опыт Штерна», «Распределение молекул в поле силы тяжести»,

Тема следующей лекции: Первый закон термодинамики