Молекулярная физика.

- Лектор:
- Парахин А.С., к. ф.-м. наук, доцент.

3. Распределения молекул по энергиям.

- 3.1. Распределение Максвелла по компонентам скоростей.
- Как было отмечено выше, тепловое движение представляет собой хаотическое движение. Однако, даже в таком беспорядочном движении, как мы видели раньше, наблюдаются определённые закономерности. К таким закономерностям относится и т.н. распределение молекул по скоростям.

Промежутки скоростей.

- Пусть общее число молекул в некотором объёме равно N. Обозначим dN число молекул, компоненты скоростей которых заключены в пределах
- $v_x, v_x + dv_x$,
- $v_y, v_y + dv_y$,
- $v_z, v_z + dv_z$.

Вероятность данного события.

- Тогда отношение $d\omega = \frac{dN}{N}$представляет собой вероятность того, что наугад выбранная молекула обладает скоростью с компонентами в интервалах, указанных выше.

Плотность вероятности данного события.

- А отношение этой вероятности к произведению элементов компонентов скоростей, очевидно, представляет собой плотность вероятности и называется функцией распределения молекул по компонентам скоростей и обозначается $f(v_x, v_y, v_z)$.
- $f\left(v_x, v_y, v_z\right) = \dfrac{dN}{N dv_x dv_y dv_z}$.

Использование функции распределения.

- Отсюда
- $dN = Nf(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z.$
- $d\omega = \frac{dN}{N} = f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z.$
- и
- $N = N\iiint_{\vec{V}} f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z.$

Условие нормировки.

- Из последнего равенства вытекает т.н. условие нормировки
- $\iiint_{\vec{V}} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1,$
- т.е. функция распределения должна быть таковой, что интеграл от неё по всем возможным значениям аргументов должен быть равен единице.

Отыскание средних значений.

- Знание функции распределения позволяет найти средние значения термодинамических параметров, таких как давление, средняя кинетическая энергия и т.п. и их связь между собой.

Основы для отыскания функции распределения.

- Отыскание функции распределения основано на двух предположениях. Первое предположение касается равноправия направлений. Поскольку тепловое движение абсолютно хаотично, то движения молекул вдоль осей координат совершенно независимы.

Независимость распределения по направлениям.

- С точки зрения теории вероятности это означает, что плотность вероятности события приобретения молекулами скорости с компонентами в указанных выше интервалах равно произведению плотностей вероятностей приобретения молекулами компонент вдоль осей координат по отдельности,
- $f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$.

Равноправие положительного и отрицательного направлений осей.

- Второе предположение состоит в равноправности отрицательного и положительного направлений осей координат. Это значит, что вероятность встретить молекулу со скоростью v_x должна быть такой же, как и для молекулы со скоростью $-v_x$, т.е. функция распределения по компонентам скоростей должна быть чётной. Это в свою очередь означает, что функция распределения должна зависеть не от вектора скорости, а от его квадрата.
- $f\left(v_x, v_y, v_z\right) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$.

Функциональное уравнение.

- Объединяя оба предположения вместе, получим функциональное уравнение
- $f\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2).$
- Но такому условию может удовлетворять только показательные функции, любую из которых можно представить экспонентой. Это значит, что функция распределения должна быть экспонентой
- $f\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) = Ae^{\alpha\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)}.$

Параметры распределения.

- Параметр A всегда находится из условия нормировки, а параметр α, во-первых, должен быть отрицателе, иначе бесконечно большим скоростям будут соответствовать бесконечно большие скорости. Чего быть не может. Во-вторых, он находится из сравнения результатов расчёта какого-либо из термодинамических параметров с помощью функции распределения с ранее известным его значением.

Способ определения параметра α.

- Например, можно найти среднее значение кинетической энергии молекул и сравнить полученное выражение с формулой связи кинетической энергии и температуры.

Отыскание параметра A.

- Из условия нормировки следует
- $\iiint_{\vec{V}} A e^{\alpha\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} dv_x dv_y dv_z = 1$
- следует
- $A = \dfrac{1}{\iiint_{\vec{V}} e^{\alpha\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} dv_x dv_y dv_z}$

Отыскание средней кинетической энергии молекул.

- Для отыскания параметра α найдём среднее значение кинетической энергии
- $\langle K \rangle = \iiint_{\vec{V}} \frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2} A e^{\alpha\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} dv_x dv_y dv_z$

Отыскание интеграла.

- Этот интеграл можно разбить на три интеграла
- $\langle K\rangle = \iiint_{\vec{V}} \frac{mv_x^2}{2} Ae^{\alpha\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} dv_x dv_y dv_z + \iiint_{\vec{V}} \frac{mv_y^2}{2} Ae^{\alpha\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} dv_x dv_y dv_z + \iiint_{\vec{V}} \frac{mv_z^2}{2} Ae^{\alpha\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} dv_x dv_y dv_z$

Сведение к одному интегралу.

- Эти три интеграла отличаются только обозначениями, поэтому они равны, значит
- $\langle K \rangle = 3 \iiint_{\vec{V}} \frac{mv_x^2}{2} A e^{\alpha\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} dv_x dv_y dv_z$

Повторное интегрирование.

- Данный интеграл соответствует произведению трёх интегралов
- $\langle K \rangle =$
$3\frac{m}{2}A\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{\alpha v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} v_y^2 e^{\alpha v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 e^{\alpha v_z^2} dv_z$

Отыскание первого интеграла.

- Первый интеграл берётся по частям
- $\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{\alpha v_x^2} dv_x = v_x \frac{e^{\alpha v_x^2}}{2\alpha}\Big|_{-\infty}^{\infty} - \frac{1}{2\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} e^{\alpha v_x^2} dv_x.$
- Первое слагаемое в этом выражении равно нулю, т.к. экспонента с отрицательным показателем убывает на бесконечности быстрее, чем растёт любая степень аргумента.

Параметр α.

- Тогда средняя кинетическая энергия
- $\langle K \rangle = -\frac{3mA}{4\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} e^{\alpha v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{\alpha v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{\alpha v_z^2} dv_z = -\frac{3m}{4\alpha}$
- Здесь мы учли условие нормировки функции распределения. Сравнивая это с уравнением формулой связи средней кинетической энергии и температуры приходим к выводу, что
- $\alpha = -\frac{m}{2k_B T}$.

Отыскание нормировочного множителя.

- Теперь можно найти и нормировочный коэффициент. Для этого нужно найти интеграл нормировки с учётом значения параметра α
- $\iiint_{\vec{V}} e^{-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2k_BT}} dv_x dv_y dv_z =$
  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_z$

Интеграл Пуассона.

- Все эти три интеграла заменой переменной
- $\frac{mv_x^2}{2k_BT} = \rho^2$
- сводятся к интегралу Пуассона
- $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\rho^2} d\rho = \sqrt{\pi}.$

Параметр A

- Тогда
- $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_z =$
- $\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_z\right)^3 = \left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\rho^2} d\rho\right)^3 =$
- $\left(\frac{2\pi k_BT}{m}\right)^{\frac{3}{2}}$
- Наконец из условия нормировки находим
- $A = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}.$

Распределение Максвелла по компонентам скоростей.

- Подставляя все найденные константы в функцию распределения, получим
- $f\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)=\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2k_B T}}$
- Эта функция и называется функцией распределения Максвелла по компонентам скоростей.
- Progr D: Progr E: Progr F: Progr G: Progr H:

3.2. Распределение Максвелла по модулю скорости.

- Часто бывает необходимо знать распределение молекул не только по компонентам скоростей, но и по модулю скорости. Для определения распределения Максвелла по модулю скоростей нужно найти количество молекул со скоростями в пределах от v до $v + dv$ и разделить его на интервал скоростей dv, а также на общее число молекул.

Переход в сферическую систему координат.

- Для этого в свою очередь нужно, во-первых, перейти от декартовой системы координат к сферической и, во-вторых, проинтегрировать по всем значениям азимутального и полярного углов.

Замена переменных.

- Для перехода к сферической системе координат нужно сделать замену
- $v_x, v_y, v_z \to v, \theta, \varphi$
- и
- $dv_x dv_y dv_z \to v^2 sin\theta \cdot dv \cdot d\theta \cdot d\varphi.$

Элемент количества молекул.

- Тогда количество молекул со скоростями в интервале от v до $v + dv$ будет определяться следующим образом
- $dN =$
$$N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 sin\theta dv d\theta.$$

Функция распределения молекул по модулю скорости.

- Вычислив оба интеграла, поучим
- $dN = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv.$
- Разделив теперь на N и на dv, получим функцию распределения молекул по модулю скорости
- $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2.$
- Это и есть функция распределения Максвелла молекул по модулю скорости.

Проверка распределения Максвелла по модулю скорости.

- Progr D: Progr E: Progr F: Progr G: Progr H:

3.3. Характеристические скорости.

- Зная распределение Максвелла, можно найти средние значения всех величин, которые зависят от скорости молекул, в частности, средние значение разных степеней самой скорости.

Понятие характеристических скоростей.

- Определение. Характеристическими скоростями распределения называются значения скоростей, определяющиеся из этого распределения.

Среднее значение модуля скорости.

- К характеристическим скоростям относится, прежде всего, среднее значение модуля скорости. Оно определяется следующим образом
- $\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv =$
  $\int_0^\infty v 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv.$

Замена переменной в интеграле.

- Сделаем, прежде всего, в этом интеграле замену переменной $\frac{mv_x^2}{2k_BT} = \rho^2$
- $\langle v \rangle = \frac{4}{\pi}\left(\frac{2\pi k_BT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\rho^2}\rho^3 d\rho.$

Вычисление интеграла.

- Для вычисления интеграла используем интегрирование по частям
- $\int_0^{\infty} e^{-\rho^2}\rho^3 d\rho = \frac{\rho^2}{2} e^{-\rho^2}\Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-\rho^2}\rho d\rho$.
- Первое слагаемое снова равно нулю из-за быстрого стремления экспоненты к нулю на бесконечном пределе, а на нулевом пределе из-за равенства аргумента нулю. Второе же слагаемое равно $\frac{1}{2}$.

Средняя скорость.

- Поэтому
- $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$.
- Это и есть средняя скорость движения молекул.
- Как видно из формулы, с ростом температуры средняя скорость возрастает. Для тяжёлых молекул она меньше, чем для лёгких.
- Progr D: Progr E: Progr F: Progr G: Progr H:

Средний квадрат скорости.

- Среднее значение квадрата скорости мы, по сути дела, уже находили. Из связи между кинетической энергией и температурой следует
- $\langle K \rangle = \langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T.$
- Отсюда и находим среднеквадратичную скорость
- $\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$

Скорость максимума функции распределения.

- Характеристической является также скорость, соответствующая максимуму функции распределения по модулю скорости. Для её нахождения нужно найти производную и приравнять к нулю
- $e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}2v - \frac{mv}{k_BT}e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}v^2 = 0.$
- Решая уравнение, найдём т.н. наивероятнейшую скорость
- $v_{\text{наив}} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}.$