Основы молекулярной и статистической физики

Семинары 23.04.2021
Распределения молекул по скоростям и энергиям.

Лектор: Доцент НИЯУ МИФИ, к.ф.-м.н.,
Ольчак Андрей Станиславович

Предшествующее ДЗ:

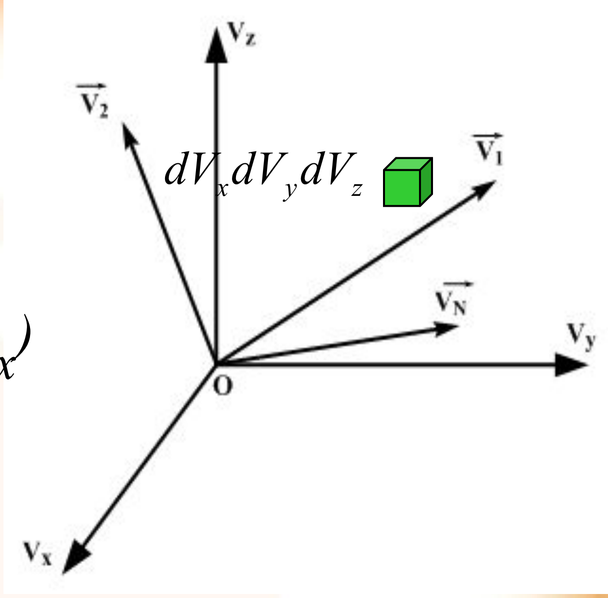
3.1.11-16, 20-21

Функция распределения для скоростей

Вероятность того, что x-компонента скорости молекулы лежит в интервале от v_x до $v_x + dv_x$

$$dP(v_x, v_x + dv_x) = \varphi(v^2_x)dv_x$$

ВАЖНО! Из соображений симметрии функция $\varphi(v^2_x)$ должна быть четной, т.е. $\varphi(v_x) \to \varphi(v^2_x)$



Вероятность того, что вектор скорости молекулы «попадает в кубик» $dxdydz$ вблизи $\mathbf{v}$ вычисляется по правилу умножения вероятностей независимых событий:

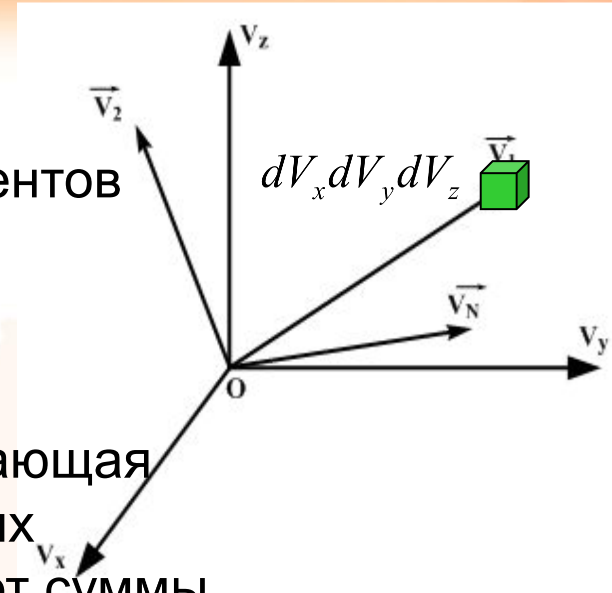
$$dP(\mathbf{v}) = \varphi(v^2_x)\varphi(v^2_y)\varphi(v^2_z)dv_x dv_y dv_z = f(v^2)dv_x dv_y dv_z$$

ВАЖНО! Из соображений симметрии функция $f(\mathbf{v})$ не должна зависеть от направления скорости, а только от ее величины (или от ее квадрата)

$$f(\mathbf{v}) \to f(v^2) = \varphi(v^2_x)\varphi(v^2_y)\varphi(v^2_z)$$

Функция распределения для скоростей

ВАЖНО: Функция распределения по скоростям молекул зависит только от модуля (квадрата модуля) скорости и равна произведению трех функций распределения по квадратам компонентов этой скорости:



$$f(\mathbf{v}^2) = \varphi(v_x{}^2)\varphi(v_y{}^2)\varphi(v_z{}^2)$$

Единственная математическая функция, обладающая таким свойством (произведение трех одинаковых функций от разных аргументов равно функции от суммы их аргументов) - это экспонента!

$$exp(av_x{}^2)exp(av_y{}^2)exp(av_z{}^2)=exp(a(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)) = exp(av^2)$$

Запишем эти функции распределения и их параметры в виде:

$$\varphi(v_x{}^2) = Aexp(-av_x{}^2/2); f(\mathbf{v}^2) = A^3 exp(-av^2/2);$$

где $a>0$ обязательно, ибо с ростом v функции распределения не должны неограниченно расти

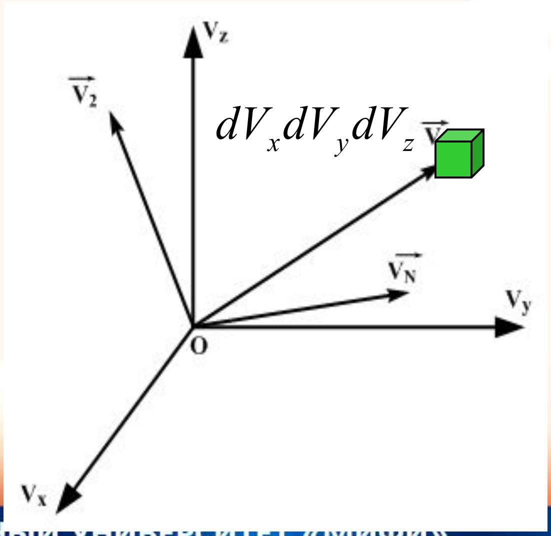
Функция распределения для скоростей

$\varphi(v_x^{\,2}) = A\exp(-av_x^{\,2}/2);$ где $a>0$

Условие нормировки: $\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\varphi(V_x)\,dV_x = 1$ $\quad A = (a/2\pi)^{1/2}$

$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\exp(-X^2)\,dX = \sqrt{\pi}$ - интеграл Пуассона

$f(\mathbf{v}) = A^3\exp(-av^2/2)$



Функция распределения для скоростей

$$\varphi(v_x) = (a/2\pi)^{1/2} \exp(-av_x^2/2); \quad \text{где } a>0$$

Найдем среднее значение квадрата скорости молекулы:

$$\left\langle V_x^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} V_x^2 \varphi(V_x) dV_x = \sqrt{\frac{|\alpha|}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} V_x^2 \exp\left(-\frac{|\alpha| V_x^2}{2}\right) dV$$

Этот интеграл тоже сводится к интегралу Пуассона.

$$\langle v_x^2 \rangle = 1/a; \ \varphi(v_x) = (2\pi \langle v_x^2 \rangle)^{-1/2} \exp(-v_x^2/2\langle v_x^2 \rangle);$$

Функция распределения для скоростей

$$\varphi(v_x) = (2\pi\langle v_x^2\rangle)^{-1/2} \exp(-v_x^2/2\langle v_x^2\rangle)$$

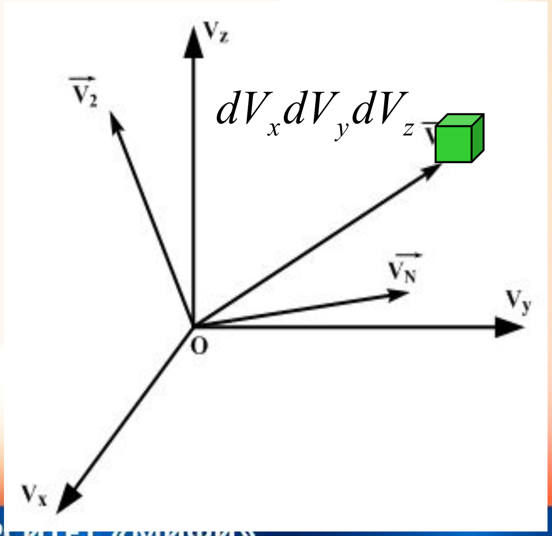
Из закона равнораспределения энергии по степеням свободы следует:

$$\left\langle \frac{mV_x^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2}\left\langle V_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2}kT \Rightarrow \left\langle V_x^2 \right\rangle = kT/m$$

$$\varphi(V_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\exp\left(-\frac{mV_x^2}{2kT}\right)$$

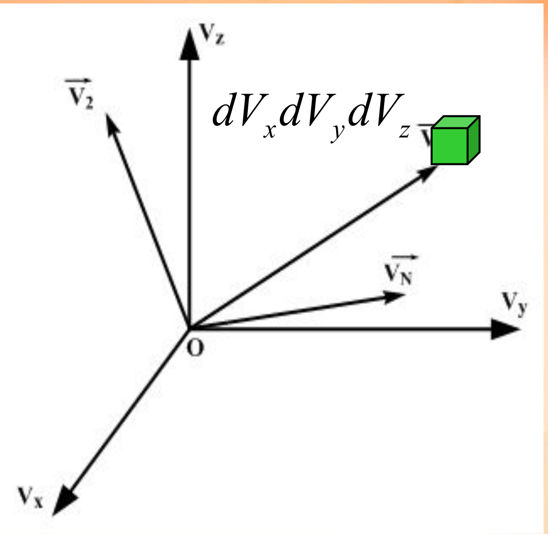
$$f(V) = \varphi(V_x)\varphi(V_y)\varphi(V_z) \Rightarrow$$

$$f(V) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right)$$



Функция распределения для скоростей

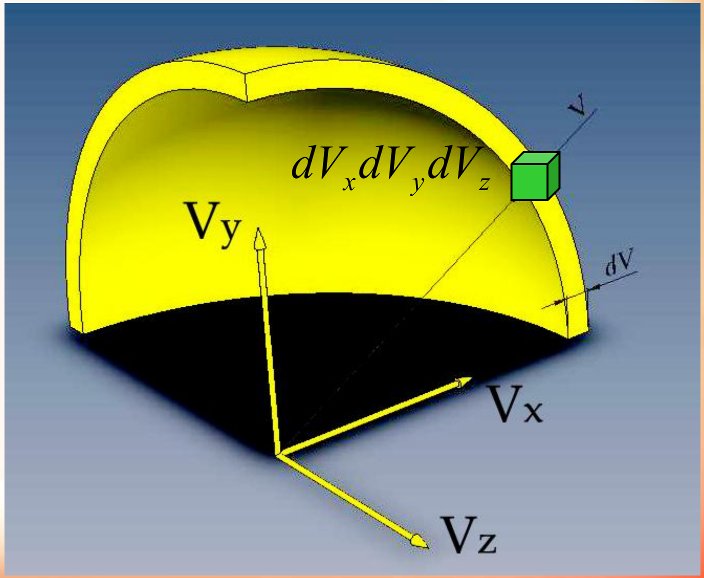
$$\varphi(V_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\exp\left(-\frac{mV_x^{\,2}}{2kT}\right)$$



$$f(V) = \varphi(V_x)\varphi(V_y)\varphi(V_z) \Rightarrow$$

$$f(V) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right)$$

$$F(V) = 4\pi V^2 f(V)$$



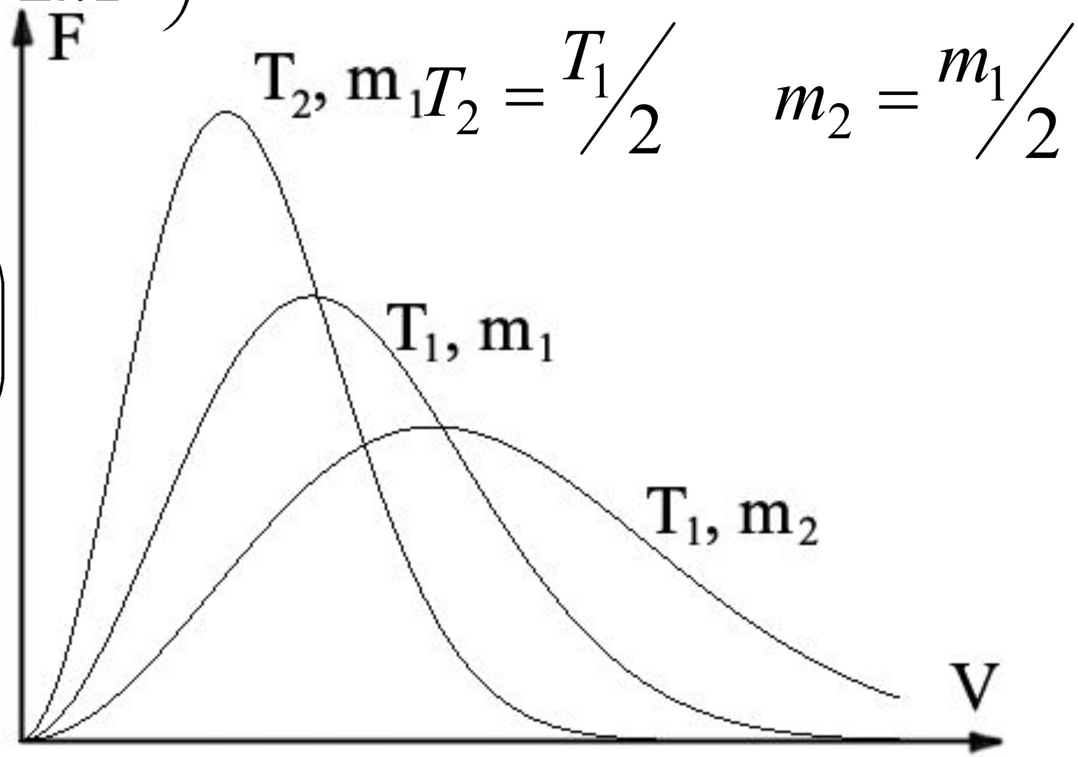
- ***функция Максвелла*** (распределение молекул в идеальном газе по скоростям)

Функция Максвелла для разных температур и масс молекул

$$F(V)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right)4\pi V^2$$

$V \ll V_{вер}$ $\quad F(V)\propto V^2$

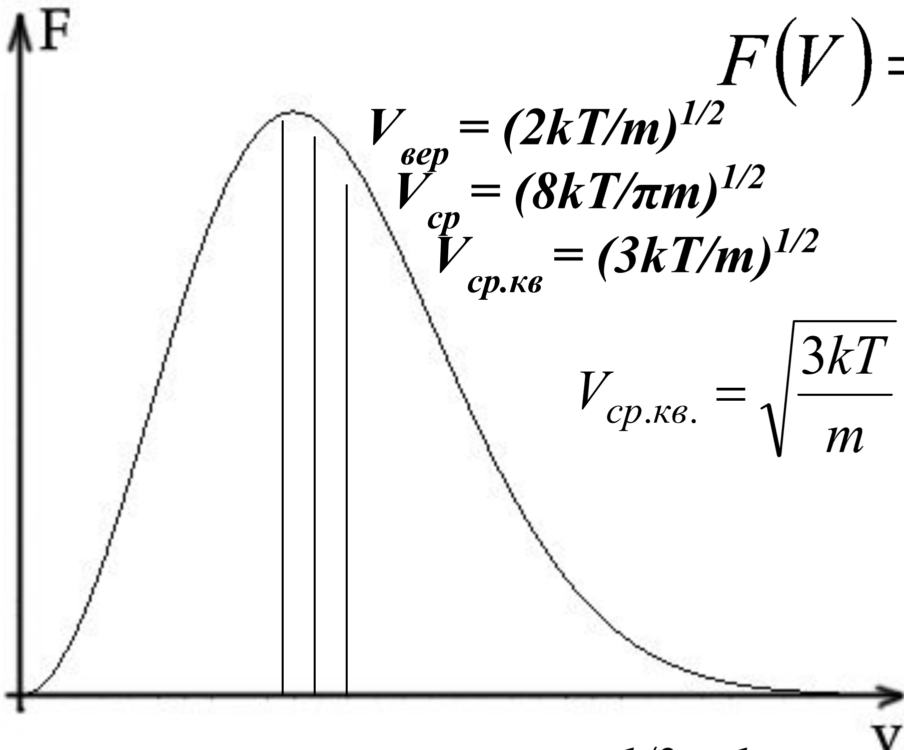
$V \gg V_{вер}$ $\quad F(V)\propto \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right)$



Площадь под кривой ***ВСЕГДА*** равна единице

Три «средние скорости» молекул в газе

$$F(V)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right)4\pi V^2$$



$V_{вер} = (2kT/m)^{1/2}$

$V_{ср} = (8kT/\pi m)^{1/2}$

$V_{ср.кв} = (3kT/m)^{1/2}$

$$V_{ср.кв.}=\sqrt{\frac{3kT}{m}} > \langle V\rangle=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} > V_{вер}=\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$F(v_{вер}) = 4\pi^{-1/2}e^{-1}/v_{вер} = 0,83/v_{вер}$$

$$F(\langle v\rangle) = 16\pi^{-3/2}e^{-(4/\pi)}/v_{вер} = 0,804/v_{вер}$$

$$F(v_{ср.кв}) = 6\pi^{-1/2}e^{-3/2}/v_{вер} = 0,76/v_{вер}$$

ПРИМЕР:

Пример: Смесь азота и кислорода находится при температуре *T = 300 K*. Найти средние скорости молекул кислорода и азота.

$$\left\langle V_{O_2} \right\rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{O_2}}} \qquad \left\langle V_{N_2} \right\rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{N_2}}}$$

$$\left\langle V_{O_2} \right\rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 300}{3{,}14 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}} = 0{,}45 \cdot 10^{3}\ {}^{м}\!/_{c} = 450\ {}^{м}\!/_{c}$$

$$\left\langle V_{N_2} \right\rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 300}{3{,}14 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}} = 0{,}48 \cdot 10^{3}\ {}^{м}\!/_{c} = 480\ {}^{м}\!/_{c}$$

Пример: Какая примерно доля молекул газа имеет скорости в интервале между

а)самой вероятной и средней скоростью

$\Delta v = \langle v\rangle - v_{вер} = (2/\sqrt{\pi}-1)\, v_{вер} = 0{,}128\, v_{вер} \ll v_{вер}$

$\Delta P =\sim F(v_{вер})\Delta v = (\,0{,}83/\, v_{вер})0{,}128\, v_{вер} = 0{,}106$

а)…средней и среднеквадратичной скоростью

$\Delta v = v_{ср.кв} - \langle v\rangle = (\sqrt{1{,}5} - 2/\sqrt{\pi})v_{вер} = 0{,}097\, v_{вер} \ll v_{вер}$

$\Delta P =\sim F(\langle v\rangle)\Delta v = (\,0{,}8/v_{вер})0{,}128\, v_{вер} = 0{,}1$

Функция распределения по энергиям

$$F(V)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right)4\pi V^2$$

$F(V)dV = F(E)dE;$

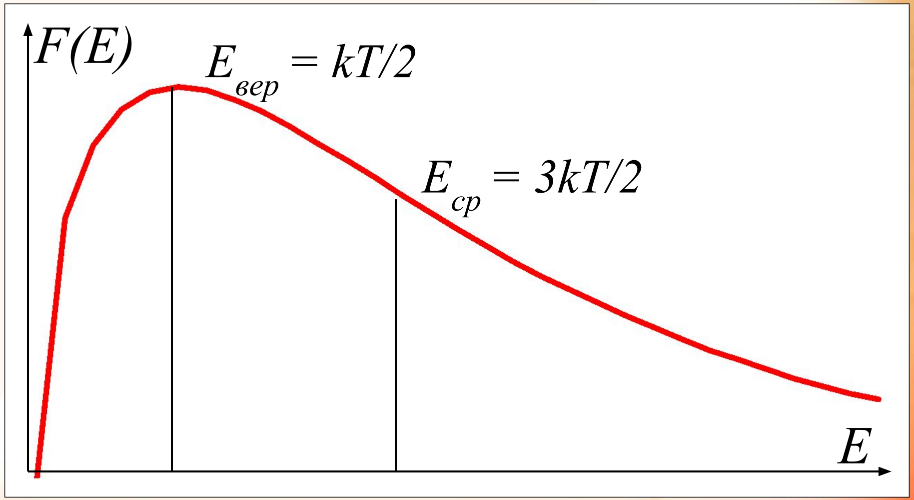
$E = mV^2/2;\ V^2 = 2E/m$

$dV = dE/(2mE)^{1/2}$

$$F(E)dE=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{E}{kT}}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\frac{dE}{kT}$$

$\int F(E)dE = 1$

$\langle E\rangle = \int E\,F(E)dE = \mathbf{3kT/2}$



Распределение по полной энергии молекул = $iF(E)/3$

Функция распределения для энергий

$$F(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{E}{kT}}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\frac{dE}{kT}$$

Если учесть, что в гравитационном поле Земли молекулы обладают еще и потенциальной энергией $E = T + U = mv^2/2 + mgy,$ подставить в выражение для распределения молнекел по энергиям и проинтегрировать по всем скоростям, можно получить отдельно распределение плотности числа молекул по потенциальным энергиям – то есть, по высоте над поверхностью Земли

$$n(h) = n_0 \exp(-\frac{\mu g h}{RT})$$

Это т.н. ***распределение Больцмана***.

Распределение Больцмана
Свойства

$$n(h) = n_0 \exp(-\frac{\mu g h}{RT})$$

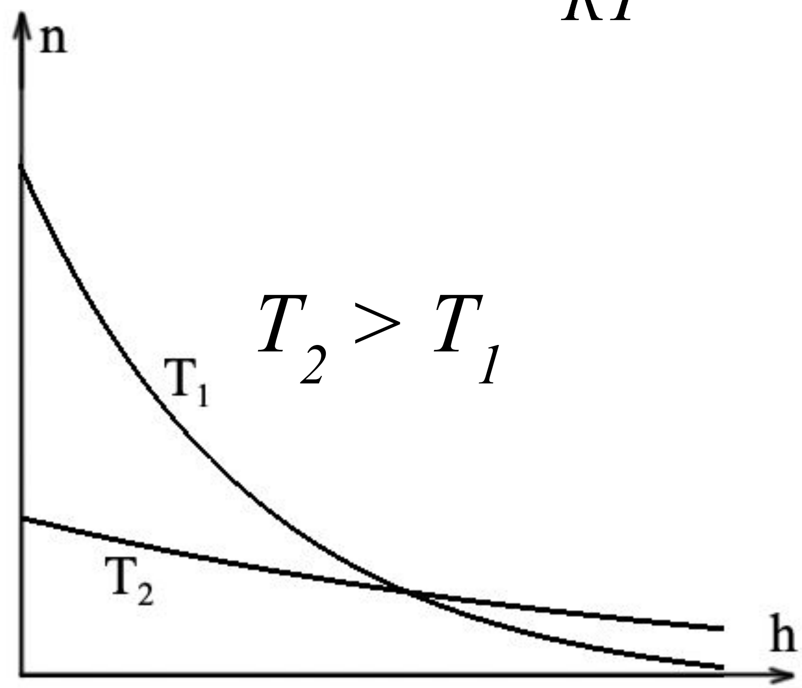
- Полное число молекул газа неизменно

$$N = \int n\,dV = \int_0^\infty n(h) S dh$$

- Концентрация на нулевой высоте

$$n_0 = N\mu g/SRT$$

- Концентрации для различных температур



Если $T_2 > T_1$ то $n_{02} < n_{01}$

Распределение Больцмана

$$p = nkT$$

$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right)$$

Зависимость концентрации молекул в атмосфере от высоты - распределение Больцмана.

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right)$$

Зависимость давления от высоты - ***барометрическая формула.***

$$p_0 = n_0 kT = (M/S)g$$

M – масса столба атмосферы с основанием S

Атмосфера у поверхности Земли имеет давление ~10^5Па = 10^5Н/м^2

ПРИМЕР 1. Высота, на которой давление (теоретически) понижается в 2 раза:

$$h = RT\ln 2/\mu g \sim> 6\text{км}$$

Распределение Больцмана

$$p = nkT$$

$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right)$$

Зависимость концентрации молекул в атмосфере от высоты - распределение Больцмана.

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right)$$

Зависимость давления от высоты - ***барометрическая формула.***

$$p_0 = n_0 kT = (M/S)g$$

M – масса столба атмосферы с основанием S

Атмосфера у поверхности Земли имеет давление ~10^5Па = 10^5Н/м^2

ПРИМЕР 2. Эффективная толщина атмосферы:

$$Hn_0 = \int dh\, n_0 exp(-\mu gh/RT) = n_0 RT/\mu g \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad H = RT/\mu g \sim 10км$$

Парциальные давления в атмосфере

$$p(h) = p_0 \exp(-\frac{\mu g h}{RT})$$

ПРИМЕР:

$$p(h) = p_{N2} exp(- \mu_N gh/RT) + p_{O2} exp(- \mu_O gh/RT) + ..$$

$$p_{02}(h)/p_{N2}(h) = (21/78)exp((\mu_N - \mu_O)gh/RT)$$

На высоте ~10км $p_{02}(h)/p_{N2}(h) = 18/82$

Парциальные давления в атмосфере

$$n(h) = n_0 \exp(-\frac{\mu g h}{RT})$$

ПРИМЕР: пылинки массой 10^{-18} г взвешены в воздухе при температуре 300 К. Во сколько раз концентрация пылинок на высоте 10 метров меньше, чем у поверхности пола.

$$n(h)/n_0 = exp(- mgh/kT) =\sim e^{-25} \sim 10^{-11}$$

Распределение Больцмана для дискретного энергетического спектра.

Число частиц с энергией E

$$dN \sim \exp(-\frac{E}{kT})dE$$

В случае дискретного спектра энергий, число частиц в состоянии

$$N_i = A\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

Нормировочная постоянная A определяется условием

$$N = \sum N_i = A\sum \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad => \quad N_i = \frac{N\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

Распределение Больцмана для дискретного энергетического спектра.

$$N_i = \frac{N \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

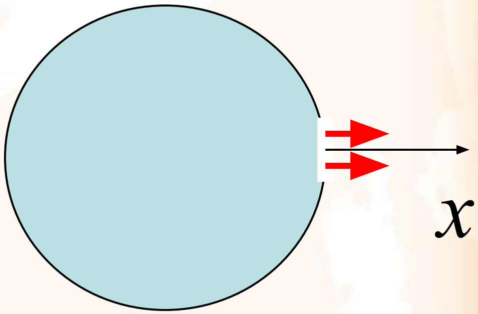
Пример. Система состоящая из *N* молекул имеет температуру *T*. Энергия частиц может принимать два значения $E_1=kT$ и $E_2=2kT$. Найти число частиц в первом состоянии.

Решение. Используя распределение Больцмана для дискретного энергетического спектра, получаем

$$N_1 = \frac{N \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)} = N \frac{e}{e+1} = 0{,}73\,N$$

ПРИМЕР:

Определить поток частиц , вытекающих из поддерживаемого при постоянной температуре T сосуда через небольшое отверстие радиуса R. Считать, что числовая плотность частиц в сосуде равна n.



РЕШЕНИЕ: Направим ось x перпендикулярно стенке в направлении вытекающего потока. Считая, что покидающие сосуд молекулы в сечении отверстия имеют положительные проекции скорости и обозначая площадь отверстия S, получим

$$I = S\int_0^\infty nV_x\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{mV_x^2}{2kT}\right)dV_x = \frac{nS}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2kT}{m}}\int_0^\infty \exp\left(-X^2\right)dX^2 =$$

$$= -\frac{nS}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2kT}{m}}\exp(-X^2)\Big|_0^\infty = \frac{n\langle V\rangle}{4}S = \frac{n\langle V\rangle}{4}\pi R^2$$

Новое ДЗ:

3.1.11-16, 20-21

3.2.1, 3--16, 20-21

СПАСИБО за ВНИМАНИЕ!