



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



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

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

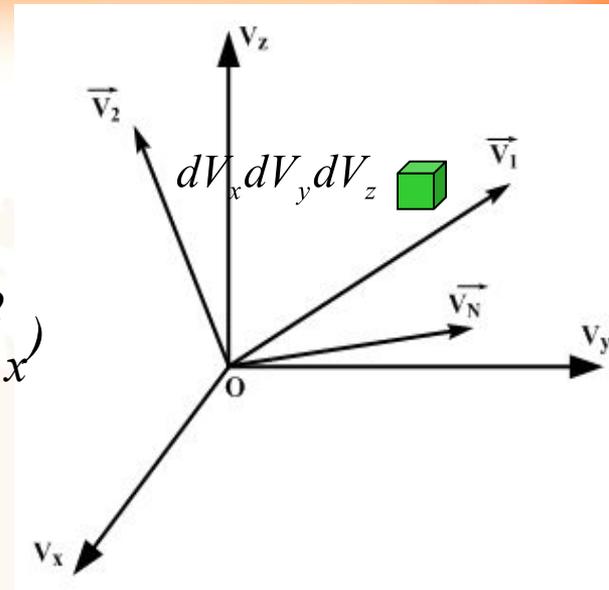
ВАЖНО! Из соображений симметрии функция $\varphi(v_x^2)$ должна быть четной, т.е. $\varphi(v_x) \rightarrow \varphi(v_x^2)$

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

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

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

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





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 компонент этой скорости:

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

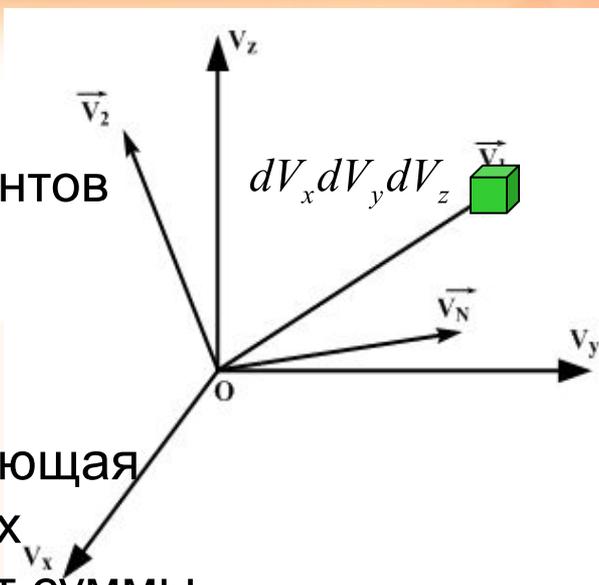
Единственная математическая функция, обладающая таким свойством (произведение трех одинаковых функций от разных аргументов равно функции от суммы их аргументов) - это экспонента!

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

Запишем эти функции распределения и их параметры в виде:

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

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



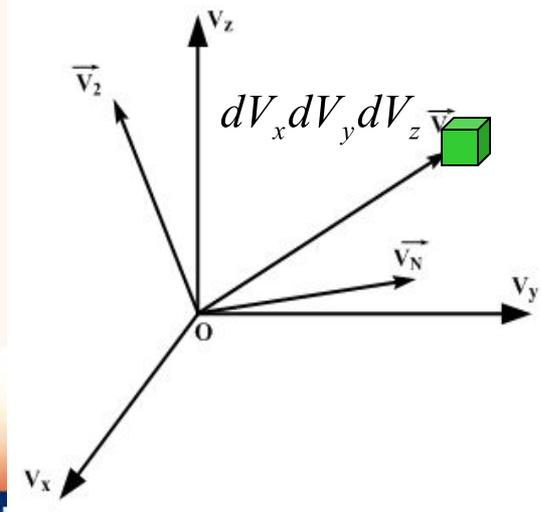


$$\varphi(v_x^2) = A \exp(-av_x^2/2); \quad \text{где } a > 0$$

Условие нормировки: $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(V_x) dV_x = A = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^{1/2}$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-X^2) dX = \sqrt{\pi} \quad - \text{интеграл Пуассона}$$

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





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:

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

Этот интеграл тоже сводится к интегралу Пуассона.

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



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

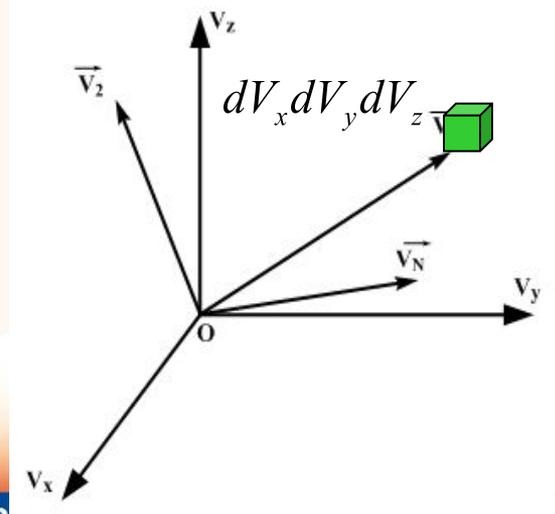
Из закона равнораспределения энергии по степеням свободы следует:

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

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

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

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





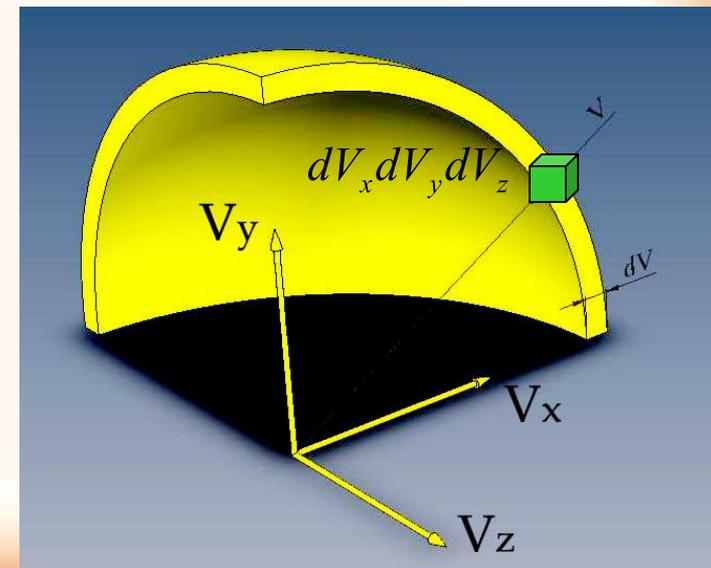
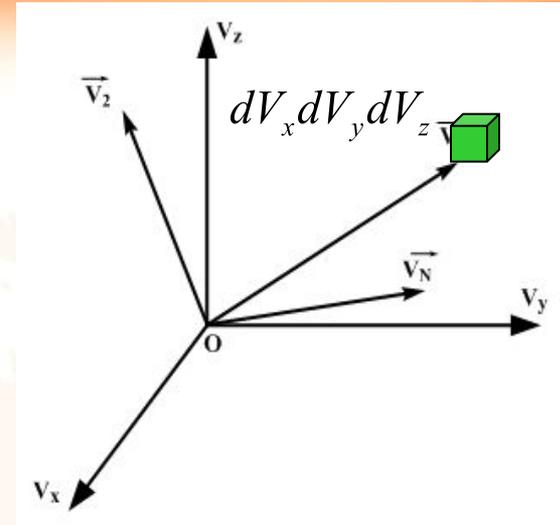
$$\varphi(V_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mV_x^2}{2kT}\right)$$

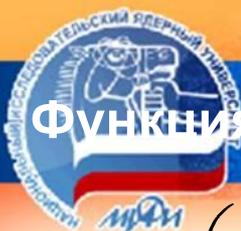
$$f(V) = \varphi(V_x)\varphi(V_y)\varphi(V_z) \Rightarrow$$

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

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

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





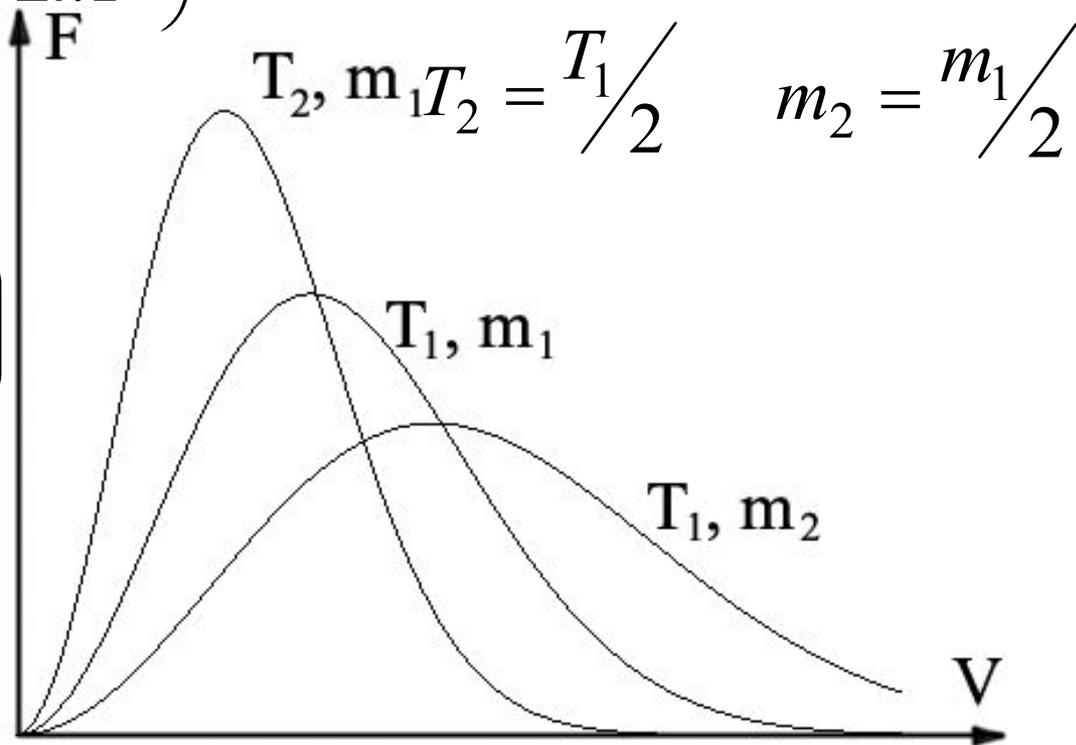
Функция Максвелла для разных температур и масс молекул



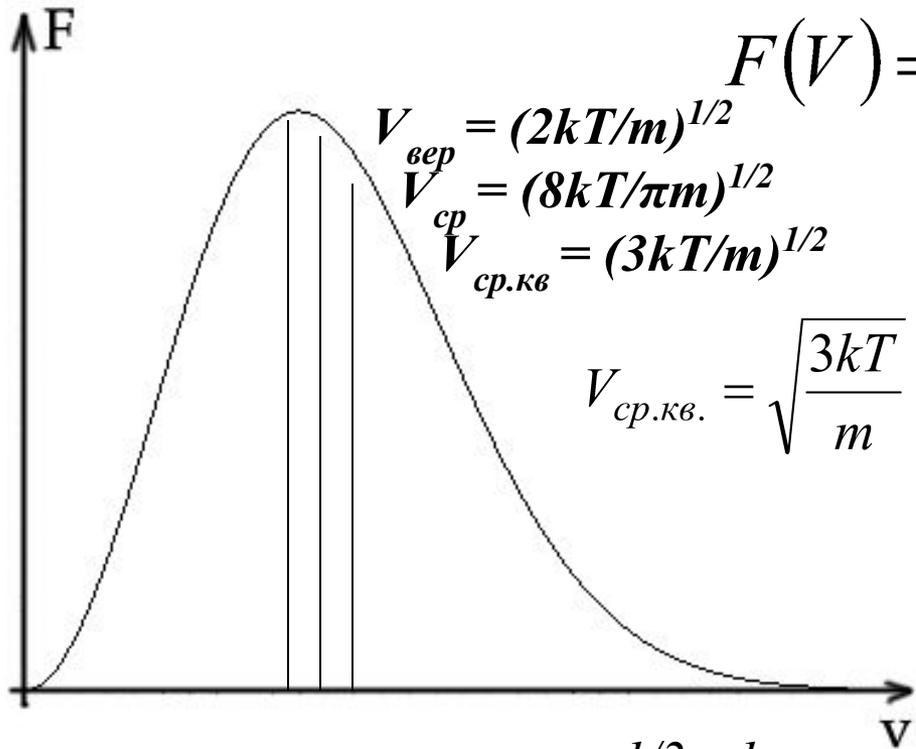
$$F(V) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) 4\pi V^2$$

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

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



Площадь под кривой ВСЕГДА равна единице



$$V_{\text{вер}} = (2kT/m)^{1/2}$$

$$V_{\text{ср}} = (8kT/\pi m)^{1/2}$$

$$V_{\text{ср.кв.}} = (3kT/m)^{1/2}$$

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

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

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

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

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



Пример: Смесь азота и кислорода находится при температуре $T = 300 \text{ K}$. Найти средние скорости молекул кислорода и азота.

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

$$\langle V_{O_2} \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 300}{3,14 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}} = 0,45 \cdot 10^3 \text{ м/с} = 450 \text{ м/с}$$

$$\langle V_{N_2} \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 300}{3,14 \cdot 28 \cdot 10^{-3}}} = 0,48 \cdot 10^3 \text{ м/с} = 480 \text{ м/с}$$



ПРИМЕР:



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

а) самой вероятной и средней скоростью

$$\Delta v = \langle v \rangle - v_{\text{вер}} = (2/\sqrt{\pi} - 1) v_{\text{вер}} = 0,128 v_{\text{вер}} \ll v_{\text{вер}}$$
$$\Delta P \approx \sim F(v_{\text{вер}}) \Delta v = (0,83/v_{\text{вер}}) 0,128 v_{\text{вер}} = 0,106$$

а)...средней и среднеквадратичной скоростью

$$\Delta v = v_{\text{ср.кв}} - \langle v \rangle = (\sqrt{1,5} - 2/\sqrt{\pi}) v_{\text{вер}} = 0,097 v_{\text{вер}} \ll v_{\text{вер}}$$
$$\Delta P \approx \sim F(\langle v \rangle) \Delta v = (0,8/v_{\text{вер}}) 0,128 v_{\text{вер}} = 0,1$$



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

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

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

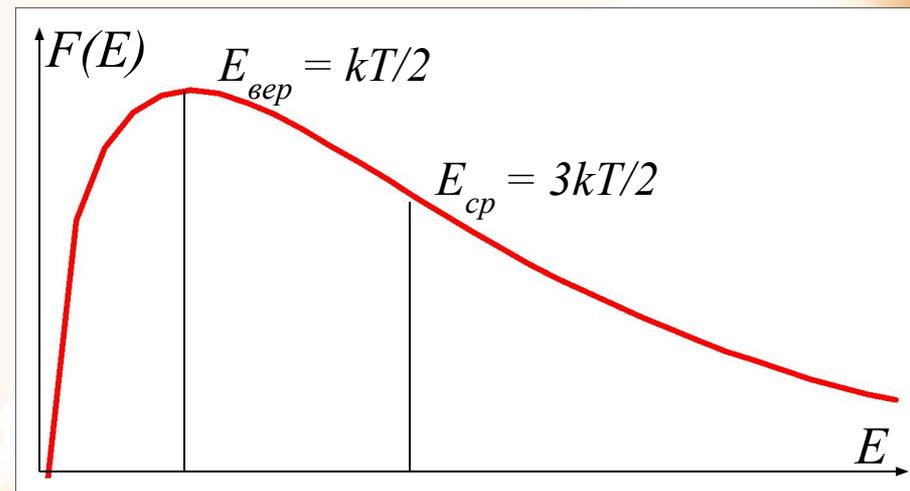
$$dV = dE/(2mE)^{1/2}$$

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

$$\int F(E)dE = 1$$

$$\langle E \rangle = \int E F(E)dE = 3kT/2$$

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





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

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 молекул по энергиям и проинтегрировать по всем скоростям, можно получить отдельно распределение плотности числа молекул по потенциальным энергиям – то есть, по высоте над поверхностью Земли

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

Это т.н. *распределение Больцмана*.



- Полное число молекул газа неизменно

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

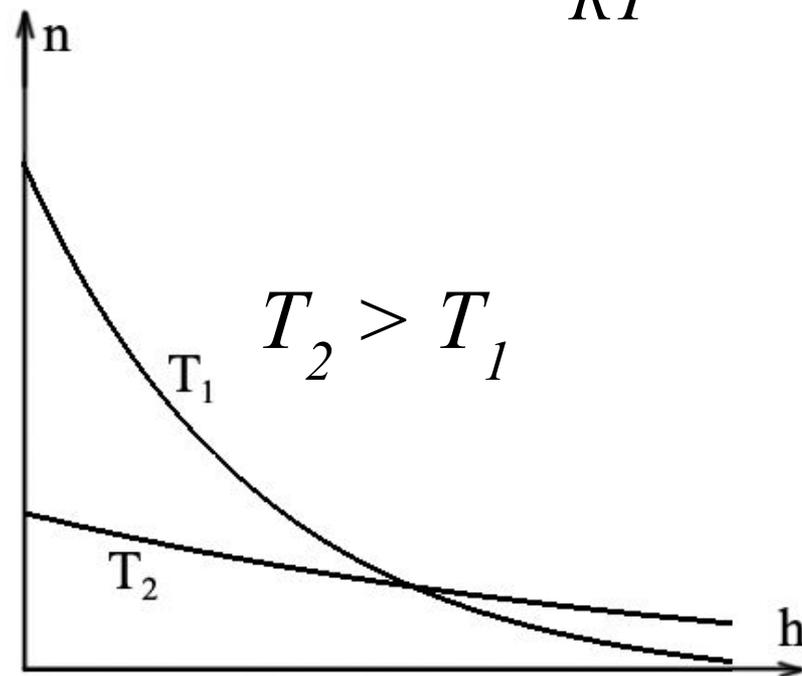
- Концентрация на нулевой высоте

$$n_0 = N \mu g / S R T$$

- Концентрации для различных температур

Если $T_2 > T_1$ то $n_{02} < n_{01}$

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





Распределение Больцмана



$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right) \quad p = nkT$$

Зависимость концентрации молекул в атмосфере от высоты - распределение Больцмана.

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

M – масса столба атмосферы с основанием S

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

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

Атмосфера у поверхности Земли имеет давление $\sim 10^5 \text{Па} = 10^5 \text{Н/м}^2$

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

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



Распределение Больцмана



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

Зависимость концентрации молекул в атмосфере от высоты - распределение Больцмана.

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

M – масса столба атмосферы с основанием S

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

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

Атмосфера у поверхности Земли имеет давление $\sim 10^5 \text{Па} = 10^5 \text{Н/м}^2$

ПРИМЕР 2. Эффективная толщина атмосферы:

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

$$\Rightarrow H = RT/\mu g \sim 10 \text{км}$$



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

ПРИМЕР:

$$p(h) = p_{N_2} \exp(-\mu_N gh/RT) + p_{O_2} \exp(-\mu_O gh/RT) + ..$$

$$p_{O_2}(h)/p_{N_2}(h) = (21/78) \exp((\mu_N - \mu_O)gh/RT)$$

На высоте ~10км $p_{O_2}(h)/p_{N_2}(h) = 18/82$



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

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.

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



Распределение Больцмана для дискретного энергетического спектра.



Число частиц с энергией E

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

В случае дискретного спектра энергий, число частиц в состоянии

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

Нормировочная постоянная A определяется условием

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



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.

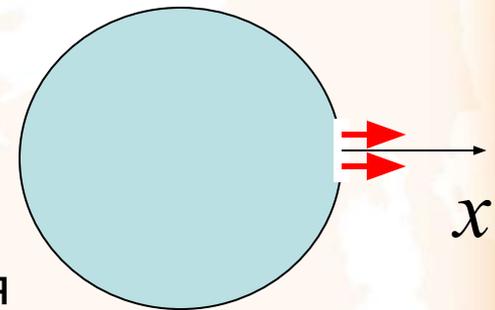
Решение. Используя распределение Больцмана для дискретного энергетического спектра, получаем

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



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



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

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



Новое ДЗ:



3.1.11-16, 20-21

3.2.1, 3--16, 20-21



СПАСИБО за ВНИМАНИЕ!