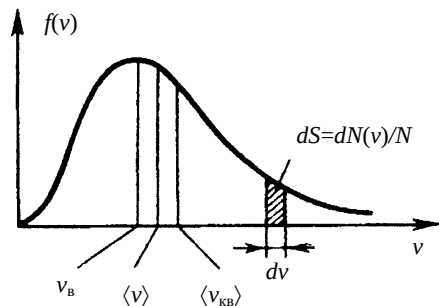


Закон на Максвел за разпределение на молекулите в газовете по скорости и енергии

Съгласно молекулно-кинетичната теория молекулите на всеки газ се движат свободно и хаотично със скорости, различни по големина и посока. При извода на основното уравнение за идеалния газ разгледахме една макроскопична система от N на брой молекули, движещи се с различни скорости $v_1, v_2, \dots, v_N$, и въведохме понятието средна квадратична скорост за характеризиране на състоянието ѝ. Допуснахме, че всички молекули на газа се движат с еднаква скорост, равна на $\langle v_{\text{кв}} \rangle$. Това предположение е вярно само за опростения модел на газа, който използвахме при извода на основното уравнение. Реално в една газова система поради ударите на молекулите една с друга и със стените на



фиг. 1

съда винаги съществуват както молекули с относително малки скорости, така и такива с доста големи скорости.

Един от важните въпроси в молекулната физика е какво ще бъде разпределението на частиците в една система по скорости, т.е. какъв брой частици ще имат скорости в определен интервал. Този въпрос е бил изучен от английския физик Дж. Максвел и определената от него зависимост носи названието *закон на Максвел за разпределение на молекулите по скорости* (фиг. 1) или просто разпределение на Максвел на молекулите по скорости. Функцията $f(v)$ ни дава частта от молекулите, които се движат с дадена скорост v , т.е. това е вероятността една молекула да се движи с тази скорост. Оказва се, че сред молекулите, движещи се с най-различни скорости, при

определена температура може да се отдели една голяма част от тях, която се движи с определена скорост, наречена *най-вероятна скорост*. Тя се означава с v_B и макар че е твърде близка до $\langle v_{\text{кв}} \rangle$, се различава от нея. Молекулите със скорости, по-големи или по-малки от v_B , са по-малко на брой и се срещат по-рядко. Характерно за кривата на разпределението на Максвел е това, че тя не е симетрична спрямо максимума си, съответстващ на най-вероятната скорост. Броят на бавно движещите се частици се оказва по-малък от този на бързо движещите се (фиг. 1).

Нека разгледаме система от еднороден газ, заемащ определен обем и съдържащ N на брой молекули. Означаваме масата на една молекула с m и предполагаме, че системата е в състояние на топлинно равновесие ($T = \text{const}$). Върху системата не действат външни сили. Това означава, че енергията на молекулите на газа е само кинетична, т.е. зависи само от големината на скоростта на молекулите. Броят на молекулите, които имат скорости в интервала dv (фиг. 7.2) между скоростите v и $v + dv$, ще бъде dN . Ако разделим dN на общия брой газови молекули N в обема, ще получим относителния брой частици, които имат скорости, лежащи в съответния интервал ($v, v+dv$).

От математична гледна точка този брой може да се представи графично (фиг. 7.2) чрез площта dS на един правоъгълник с основа, равна на широчината на интервала dv , и височина – стойността на функцията на разпределението $f(v)$ на скоростта на частиците в дадена точка от интервала:

$$(1) \frac{dN(v)}{N} = f(v)dv = dS.$$

Площта под кривата на фиг. 7.2 може да се раздели на безброй много правоъгълници dS_i с еднакви основи dv и различни височини – стойностите на $f(v)$ за различните скорости v във всеки един от интервалите ($v, v+dv$). Площта на всеки от тези правоъгълници ще съответства на относителния брой молекули $dN(v)/N$, които имат скорости, принадлежащи на съответния интервал (1). В такъв случай пълната площ под кривата ще съответства на всичките (100%) молекули, участващи в разглежданата система газ. Сумирайки площите на правоъгълниците dS_i , ще получим пълната площ, която трябва да бъде равна на 1. Тъй като при $dv \rightarrow 0$ броят на правоъгълниците е безкрайно голям, действието сумиране се заменя с интегриране:

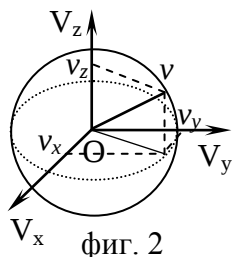
$$(2) \int_0^{\infty} f(v)dv = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} dN(v) = 1 = 100\%.$$

Следователно функцията $f(v)$ на разпределението на молекулите по скорости трябва да бъде така определена, че да удовлетворява горното условие, което се нарича *условие за нормировка*.

Вероятността една частица от система в термодинамично равновесие с температура T да заема едно от възможните си състояния, с дадена енергия E_i ($i = 1, 2 \dots n$), е пропорционална на т.нар. фактор на Болцман: $e^{-\frac{E_i}{kT}}$, където k е константата на Болцман. В конкретния разглеждан случай частиците имат само кинетична енергия, т.е. на състояние на частицата със зададена скорост v ще съответства енергия

$E_i = \frac{mv^2}{2}$. Следователно вероятността частицата да има скорост v , а както казахме по-горе, това е стойността на функцията на разпределението $f(v)$, ще бъде пропорционална на фактора на Болцман:

$$(3) f(v) \sim e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$



фиг. 2

От друга страна, трябва да отчетем факта, че частицата се движи в тримерното пространство. Това означава, че тя може да има скорост v при различни стойности на компонентите по трите оси v_x , v_y и v_z , тъй като $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$. Ако разгледаме едно пространство на скоростите (фиг. 2) ще видим, че всички точки, които имат зададена скорост v при всички възможни стойности на v_x , v_y и v_z , лежат на една сфера с радиус v в това пространство. Броят на тези точки се дава от площта на сферата: $4\pi v^2$.

Следователно всяко едно състояние (3) може да се осъществи по $4\pi v^2$ начина и за вероятността ще получим:

$$f(v) \sim 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Следователно функцията на разпределение трябва да има вида:

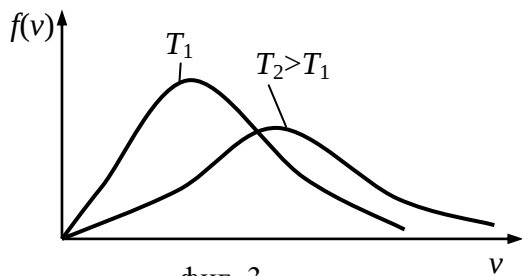
$$(4) f(v) = A 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}},$$

където A е константа, която не зависи от скоростта v на частицата. Тази константа можем да намерим от условието за нормировка (2):

$$(5) \int_0^{\infty} A 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 4\pi A \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 1.$$

Пресмятането на интеграла в (5) не е много просто, затова ще приведем само крайния резултат. За константата A от (5) се получава $\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$ и (4) придобива вида:

$$(6) f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$



фиг. 3

От израза (6) се вижда, че конкретният вид на $f(v)$ зависи от вида на газа (масата m на молекулите му) и от неговата температура. За един и същ газ с повишаване на температурата максимумът на кривата се отмества надясно, тъй като нараства относителният брой на молекулите с по-големи скорости (фиг. 3). При температура $T_2 > T_1$ се засилва хаотичността на движението на газовите молекули, поради което съответната крива става по-плоска и разтегната. Площта на двете криви е еднаква, тъй като представлява броят на молекулите в

разглежданата система.

Характерно за функцията на Максвел е, че започва от нула, достига до определен максимум и след това плавно намалява, като при $v \rightarrow \infty$ отново става нула (в системата не съществуват молекули със скорости $v = 0$ и $v \rightarrow \infty$). Максимумът на кривата съответства на най-вероятната скорост v_B на молекулите при определена температура. За да определим тази скорост, трябва да намерим производната на функцията $f(v)$ спрямо v и да я приравним на нула (използваме условието за намиране на максимум на функцията):

$$(7) \frac{df(v)}{dv} = 2v \left(1 - \frac{mv^2}{2kT}\right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0.$$

При $v = 0$ и $v \rightarrow \infty$ изразът (7) е равен на нула, но може да се покаже, че при тези стойности $f(v)$ има минимум. От приравняването на нула на израза в скобите от (7.2.8) получаваме търсената стойност на v_B :

$$\frac{mv^2}{2kT} = 1; \quad v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

От функцията на Максвел за разпределение на молекулите по скорости може да се получи и функцията за разпределение на молекулите по техните енергии. В идеалния газ при отсъствие на външно поле молекулите имат само кинетична енергия. Скоростите на частиците са свързани с техните

кинетични енергии. В такъв случай, за да получим разпределението по енергии, е необходимо само да заменим променливата v във функцията $f(v)$ с кинетичната енергия на една молекула $\varepsilon = mv^2/2$. Изразяваме променливата v чрез енергията ε :

$$(8) \quad \varepsilon = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}; \quad dv = \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}.$$

Тогава замествайки (8) в (1) и извършвайки известни преобразувания, за броя на молекулите $dN(\varepsilon)$ с кинетична енергия на постъпателното движение в интервала от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ ще получим

$$dN(\varepsilon) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = Nf(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Тук използваме записа $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \equiv e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$. Самата функция $f(\varepsilon)$ на разпределение на молекулите на газа по енергии при определена температура T е

$$(9) \quad f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

Изразът (9) се нарича функция на Максвел за разпределение на молекулите по енергии при дадена температура.