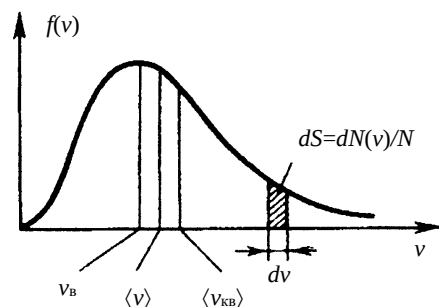


Закон на Максвел за разпределение на молекулите в газовете по скорости и енергии. Закон на Болцман за разпределение на молекулите в потенциално поле. Барометрична формула

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

създа 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_e 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_e , 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. 1) 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. 1) 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:

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

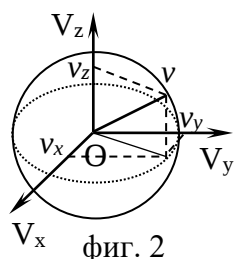
Площта под кривата на фиг. 1 може да се раздели на безброй много правоъгълници dS_i с еднакви основи dv и различни височини – стойностите на $f(v)$ за различните скорости v във всеки един от интервалите $(v, v+dv)$. Площта на всеки от тези правоъгълници ще съответства на относителния брой молекули $dN(v)/N$, 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:

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

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:

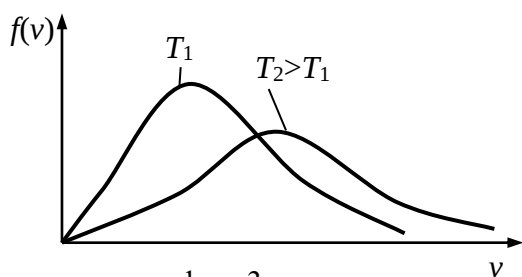
$$(4) f(v) = A 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}},$$

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 функция):

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

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 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.

Закон на Болцман за разпределение на молекулите в потенциално поле. Барометрична формула

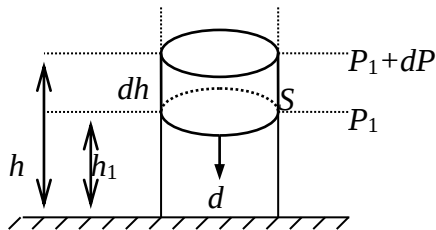
Законът на Максвел за разпределение на молекулите по скорости е изведен теоретично за газ, на чиито молекули не действат външни сили. Ако обемът с газ, който разглеждаме, се намира в някакво силово поле (например гравитационно или електростатично), такива сили се появяват. Молекулите на газа при отсъствие на поле са разпределени равномерно по целия обем и се различават само по скоростите си. Действието на външно поле довежда до неравномерно разпределение на молекулите в пространството, заето от газа. В новото състояние частиците на газа ще се характеризират, от една страна, с разпределение по скорости, а от друга, с някакво разпределение в пространството, заемано от газа.

Ще разгледаме разпределението на въздушните молекули в земното гравитационно поле. Знаем, че газовите молекули имат свойството да запълват равномерно целия обем, който им се предостави. Защо тогава въздушните молекули не се разпръсват равномерно из цялото космическо пространство, а се задържат ниско над повърхността на Земята? Всички сме забелязали, че когато се изкачваме в планините, колкото по-високо е мястото, до което сме достигнали, толкова по-разреден е въздухът там. Разпределението на въздушните молекули се изменя с височината над земната повърхност. Причината за това са действащите около повърхността на Земята гравитационни сили.

За да определим разпределението на въздушните молекули в гравитационното поле на Земята, ще разгледаме един вертикален въздушен стълб (фиг. 4). От този стълб избираме малък цилиндър с основа S и височина dh . Елементарният обем, съответстващ на цилиндъра, е $dV = Sdh$. Означаваме с n концентрацията на молекулите. Допускаме, че земното гравитационно поле е хомогенно ($g = \text{const}$), температурата T на въздуха е постоянна и масите m на всички молекули са еднакви ($m = \text{const}$). Разстоянието между долната основа на цилиндъра и земната повърхност означаваме с h_1 , а налягането, съответстващо на h_1 – с P_1 . На височина $h_1 + dh$ налягането ще бъде $P_1 + dP$, като $dh > 0$, а $dP < 0$, тъй като с увеличаване на височината налягането намалява (налягането е свързано с концентрацията на молекулите, която с увеличаване на h намалява). Изменението на налягането dP , съответстващо на изменението на височината с dh , ще бъде:

$$P_1 - (P_1 + dP) = -dP = \frac{dF_n}{S}.$$

По дефиниция налягането се определя от нормалната сила, действаща върху единица площ. В случая нормалната сила се обуславя от силата на тежестта на въздушните молекули върху единица площ:



фиг. 4

$$-dP = \frac{mnSdh}{S}g = mngdh,$$

където силата dF_n сме заместили с общата сила на тежестта на всички молекули, които се намират в елементарния обем dV . Знакът „-“ показва, че dh и dP винаги имат обратни знаци: когато h расте, P – намалява, и обратно. Като използваме основното уравнение на молекулно-кинетичната теория във вида $P = nkT$ за газа в този обем ще получим:

$$(10) \quad n = \frac{P}{kT}; \quad -dP = P \frac{mg}{kT} dh; \quad \frac{dP}{P} = -\frac{mg}{kT} dh.$$

Последното уравнение в (10) може да се интегрира спрямо налягането в граници от P_0 на морското равнище ($h = 0$) до P на височина h и спрямо височината в граници от 0 до h :

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{mg}{kT} \int_0^h dh; \quad \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{mgh}{kT},$$

откъдето получаваме

$$(11) \quad \frac{P}{P_0} = e^{-\frac{mgh}{kT}}; \quad P(h) = P_0 e^{-\frac{mgh}{kT}},$$

където E_p е потенциалната енергия на една въздушна молекула в земното гравитационно поле. Получената зависимост (11) представлява барометричната формула, описваща изменението на налягането на въздуха в зависимост от височината h над земната повърхност. Тя показва, че налягането на въздуха се изменя по експоненциален закон с височината. Вижда се, че при $g = \text{const}$ атмосферното налягане намалява толкова по-бързо, колкото е по-тежък газът и по-ниска температурата му.

Ако използваме отново $P = nkT$ и заместим налягането P в (11) можем да видим и как се изменя концентрацията на въздушните молекули в гравитационното поле на Земята (приемаме, че на височина $h = 0$ концентрацията на молекулите е равна на n_0 , а на произволна височина $h \neq 0$ над земната повърхност концентрацията е n):

$$(12) \quad P = nkT; \quad P_0 = n_0 kT; \quad n(h) = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}}.$$

Получената зависимост (12) показва как се изменя концентрацията на въздушните молекули в гравитационното поле на Земята. Тя е в сила за всяко потенциално поле, в което действат консервативни сили, като E_p е потенциалната енергия на една частица в даденото потенциално поле. Зависимостта (12) се нарича болцманово разпределение на молекулите в потенциално поле или закон на Болцман.

Можем да получим разпределението на Болцман и като използваме фактора на Болцман (както получихме разпределението на Максвел по скорости). Може да се покаже, че разпределението на молекулите по скорости не влияе на концентрацията на молекулите, т.е. вероятността за осъществяване на дадено състояние с концентрация n зависи само от потенциалната енергия на една молекула $E_p = mgh$, следователно зависи само от височината h , на която се намира молекулата над земната повърхност: $n = n(h)$. В такъв случай вероятността (разпределението) за концентрацията на молекулите на височина h ще е пропорционална на фактора на Болцман:

$$n(h) \sim e^{-\frac{E_p}{kT}} = e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

и тъй като имаме едномерно разпределение (за разлика от тримерното разпределение по скорости разгледано по-горе), това е пълната вероятност за осъществяване на даденото състояние (концентрация $n(h)$ на височина h). Следователно за разпределението (концентрацията) на молекулите на височина h ще получим:

$$n(h) = A e^{-\frac{mgh}{kT}},$$

където A е константа, която не зависи от височината h . Тази константа лесно може да се определи като имаме предвид, че концентрацията на молекулите на земната повърхност ($h = 0$) е $n(0) = n_0$:

$$n_0 = n(0) = A e^0 = A; \quad n(h) = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}}.$$