

6.3. Свойства максвелловского распределения

Максвелловское распределение позволит нам немедленно получить некоторые связанные с ним распределения, например, распределение скоростей газовых молекул. Мы увидим позже, что некоторые из этих результатов могут быть непосредственно проверены на опыте. Рассмотрим некоторые следствия максвелловского распределения и выясним, при каких условиях это распределение будет справедливо.

Распределение компоненты скорости. Допустим, что нас интересует составляющая скорости молекулы вдоль одной из осей, например, оси x . В этом случае мы будем иметь дело со следующей величиной, относящейся к молекулам данного типа:

$g(v_x) dv_x$ — среднее число молекул в единице объема, x -компоненты скорости которых лежит между v_x и $v_x + dv_x$ (независимо от того, какие значения имеют другие компоненты).

Чтобы получить эту величину, мы должны определить число всех молекул, компоненты скорости v_x которых лежат в указанном интервале. Поэтому .

$$g(v_x) dv_x = \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} f(\mathbf{v}) d^3 v,$$

где суммирование (интегрирование) производится по всем возможным значениям компонент v_y и v_z скорости молекул. Используя (17), мы получаем:

$$\begin{aligned} g(v_x) dv_x &= C \int_{(v_y)} \int_{(v_z)} e^{-\frac{1}{2} \beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \\ &= Ce^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m (v_y^2 + v_z^2)} dv_y dv_z, \end{aligned}$$

или

$$g(v_x) dv_x = C' e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x, \quad (24)$$

так как интегрирование по v_y и v_z приводит к появлению нового коэффициента, который может быть включен в коэффициент пропорциональности C' *). Величина C' может быть определена из условия,

*) Заметим, что (24) является простым гауссовским распределением (см. приложение П.1).

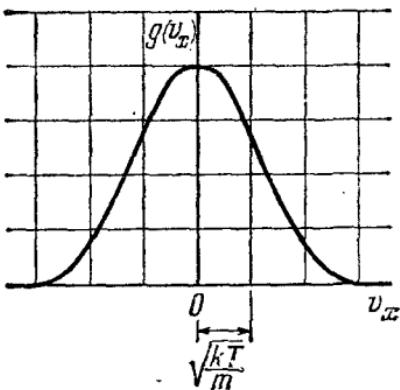


Рис. 6.5. Максвелловское распределение, дающее среднее число $g(v_x)dv_x$ молекул в единице объема, x -компоненты скорости которых лежат между v_x и $v_x + dv_x$.

что полное среднее число молекул в единице объема равно n :

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = C' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m v_x^2} dv_x = n.$$

Отсюда следует:

$$C' = n \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{1/2}. \quad (25)$$

Из формулы (24) видно, что компонента скорости v_x распределена симметрично относительно значения $v_x=0$. Отсюда следует также, что среднее значение любой компоненты скорости молекулы равно 0:

$$\bar{v}_x = 0. \quad (26)$$

Физически это ясно из соображений симметрии, так как v_x -компоненты скорости молекулы с равной вероятностью может быть положительной или отрицательной. Математически этот результат следует из определения среднего *):

$$\bar{v}_x \equiv \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) v_x dv_x.$$

Здесь функция, стоящая под интегралом, нечетна (она меняет знак при изменении знака v_x), поэтому вклады в интеграл от положительных и отрицательных значений v_x гасят друг друга.

Заметим, что функция $g(v_x)$ имеет максимум при $v_x=0$ и быстро уменьшается с возрастанием $|v_x|$. Она становится пренебрежимо малой при $|\beta m v_x^2| \gg 1$, т. е. .

$$\text{если } |v_x| \gg (kT/m)^{1/2}, \quad g(v_x) \rightarrow 0. \quad (27)$$

Распределение $g(v_x)$ по мере уменьшения абсолютной температуры T имеет вблизи $v_x=0$ все более острый максимум, что объясняется уменьшением средней кинетической энергии молекулы при $T \rightarrow 0$.

Все сказанное о компоненте v_x в равной степени справедливо и для компонент v_y и v_z , так как из соображений симметрии эквивалентность всех компонент совершенно очевидна.

Распределение скоростей молекул. Рассмотрим молекулы данного типа и выясним, чему равна следующая величина:

$F(v) dv$ — среднее число молекул в единице объема, обладающих скоростью $v \equiv |\mathbf{v}|$, лежащей в интервале от v до $v+dv$.

Мы получим это число, складывая все молекулы, абсолютная величина скорости которых, независимо от ее *направления*, лежит в ука-

*) Мы используем определение среднего, данное формулой (2.78).

занном интервале. Таким образом,

$$F(v) dv = \int' f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}, \quad (28)$$

где штрих под знаком интеграла указывает на то, что интегрирование производится по всем скоростям, удовлетворяющим условию

$$v < |\mathbf{v}| < v + dv.$$

Этому условию удовлетворяют векторы скорости, ограниченные в пространстве скоростей сферическим слоем, внутренний радиус которого равен v , а внешний $v + dv$. Так как dv — величина бесконечно малая, а $f(\mathbf{v})$ зависит только от абсолютного значения \mathbf{v} , то во всей области интегрирования в формуле (28) функция $f(\mathbf{v})$ имеет постоянное значение $f(v)$ и может быть вынесена за знак интеграла. Оставшийся интеграл равен объему в пространстве скоростей сферического слоя радиусом v и толщиной dv . Этот объем равен произведению поверхности слоя $4\pi v^2$ на его толщину dv . Поэтому (28) принимает вид

$$F(v) dv = 4\pi f(v) v^2 dv. \quad (29)$$

Используя (17), мы получаем

$$F(v) dv = 4\pi C e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2} v^2 dv, \quad (30)$$

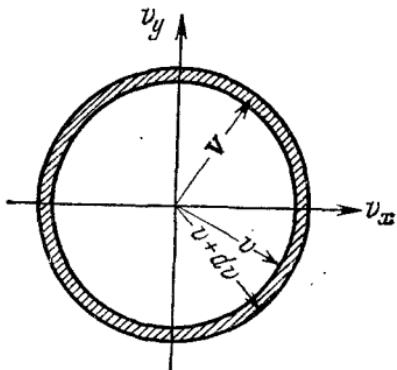


Рис. 6.6. Пространство скоростей для двух измерений (ось v_x перпендикулярна к плоскости чертежа). Сферический слой содержит все молекулы, скорость которых \mathbf{v} такова, что $v < |\mathbf{v}| < v + dv$.

где C определяется формулой (20). Формула (30) называется максвелловским распределением скоростей. Заметим, что максимум этого распределения возникает по той же причине, что и максимумы, рассмотренные нами при обсуждении общих принципов статистической механики. С увеличением v экспоненциальный множитель уменьшается, но объем фазового пространства, доступный молекуле, возрастает пропорционально v^2 ; в результате распределение имеет плавный максимум.

Очевидно, что суммирование $F(v) dv$ по всем возможным значениям скорости $v = |\mathbf{v}|$ должно дать полное среднее число молекул в единице объема, т. е.

$$\int_0^\infty F(v) dv = n. \quad (31)$$

Нижний предел этого интеграла равен нулю, так как, по определению, скорость $v = |\mathbf{v}|$ молекулы не может быть отрицательной.

На рисунке 6. 7 показана зависимость функции $F(v)$ от скорости v . Скорость $v=\bar{v}$, при которой $F(v)$ имеет максимум, называется

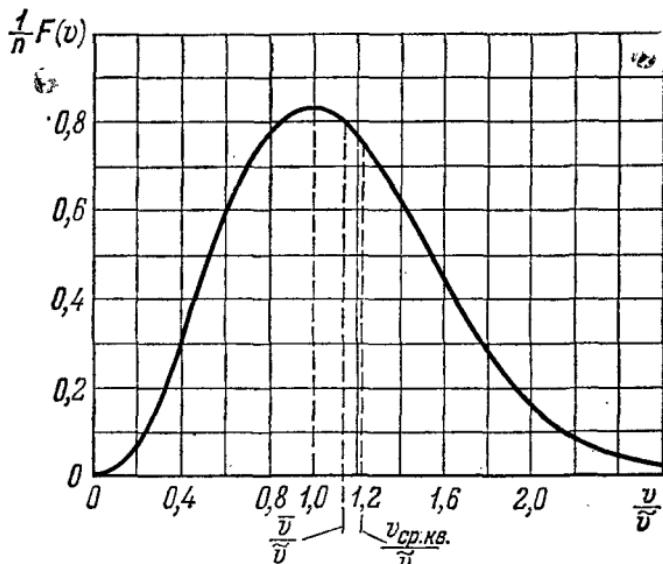


Рис. 6.7. Максвелловское распределение, показывающее среднее число молекул $F(v)dv$ в единице объема, имеющих скорость от v до $v+dv$. За единицу скорости взята наибольшая вероятная скорость $\bar{v}=(2kT/m)^{1/2}$. На графике показана средняя скорость \bar{v} и средняя квадратичная скорость $v_{ср.кв.}\equiv(\bar{v}^2)^{1/2}$.

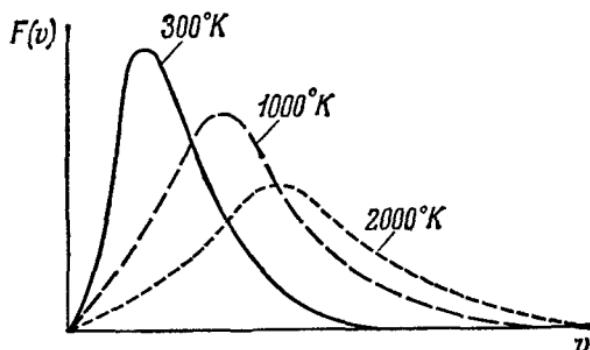


Рис. 6.8. Максвелловское распределение скоростей молекул при различных температурах.

наиболее вероятной скоростью. Ее величину можно найти из условия $dF/dv=0$, что с помощью (30) дает

$$\left(-\beta m v e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2}\right) v^2 + e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} (2v) = 0,$$

откуда

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2}{\beta m}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (32)$$

Рассмотрим в качестве примера азот N_2 при комнатной температуре $T \approx 300^{\circ}\text{K}$. Так как молекулярный вес азота N_2 равен 28, а

число Авогадро равно $6 \cdot 10^{23}$ молекул/моль, то масса одной молекулы азота $m \approx 28 / (6 \cdot 10^{23}) \approx 4,6 \cdot 10^{-23}$ г, и из формулы (32) мы получаем наиболее вероятную скорость молекулы N_2 :

$$\bar{v} \approx 4,2 \cdot 10^4 \text{ см/сек} = 420 \text{ м/сек.} \quad (33)$$

Заметим, что эта величина имеет порядок скорости звука в газе.

Применимость к газу классического приближения. Постараемся теперь выяснить, при каких условиях классическое рассмотрение идеального газа, а значит, и максвелловское распределение скоростей могут считаться справедливыми. Наш критерий справедливости заключается в условии (3), вытекающем из принципа неопределенности Гейзенberга. Если условие (3) выполнено, классическое описание должно быть справедливым.

Так как нас интересует главным образом типичный порядок величины, мы ограничимся приближенными оценками входящих в (3) величин. Порядок величины импульса p молекул, имеющих массу m и находящихся при температуре T , мы найдем, зная наиболее вероятную скорость этих молекул. Из (32) получаем

$$p_0 \approx m\bar{v} = \sqrt{2mkT}.$$

Такому значению импульса отвечает следующее значение длины волн де Броиля:

$$\lambda_0 = \frac{\hbar}{p_0} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}}. \quad (34)$$

Классическое рассмотрение предполагает, что молекулы являются различными частицами, которые движутся по определенным траекториям. Такая точка зрения будет справедлива при отсутствии квантовомеханических ограничений, препятствующих локализации частицы в пределах расстояний, не превышающих типичные расстояния s_0 между соседними молекулами. В соответствии с (3) это означает, что

$$s_0 \gg \lambda_0. \quad (35)$$

(Квантовомеханическое рассмотрение показывает, что квантозы-эффекты действительно становятся заметными, если условие (35) нарушается. Это связано с существенной неразличимостью молекул, которая при этом имеет основное значение.) Чтобы оценить типичное расстояние s_0 между ближайшими молекулами, допустим, что каждая молекула находится в центре небольшого куба со стороной s_0 и эти кубы заполняют весь объем газа, в котором находится N молекул. Тогда

$$s_0^3 N = V$$

или

$$s_0 = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} = n^{-1/3}, \quad (36)$$

где $n = N/V$ — число молекул в единице объема. Теперь условие (35) справедливо для классического рассмотрения принимает вид

$$\frac{x_0}{s_0} \approx \hbar \frac{n^{1/3}}{\sqrt{2mkT}} \ll 1. \quad (37)$$

Отсюда следует, что классическое приближение справедливо, если газ достаточно разрежен, так что n мало, если температура T достаточно велика и если масса m молекул не слишком мала.

Численные оценки. Чтобы получить численные значения типичных величин, рассмотрим газообразный гелий при комнатной температуре и атмосферном давлении (760 мм рт. ст.). Интересующие нас параметры следующие:

среднее давление

$$\bar{p} = 760 \text{ мм рт. ст.} \approx 10^6 \text{ дин/см}^2;$$

температура

$$T = 300^\circ \text{ К, поэтому } kT \approx 4,1 \cdot 10^{-14} \text{ эрг;}$$

масса молекулы

$$m = \frac{4}{6 \cdot 10^{23}} \approx 6,6 \cdot 10^{-24} \text{ эрг.}$$

Из уравнения состояния идеального газа следует, что

$$n = \frac{\bar{p}}{kT} = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ молекул/см}^3.$$

Формулы (34) и (36) дают следующие оценки:

$$x_0 \approx 0,14 \text{ \AA}$$

и

$$s_0 \approx 33 \text{ \AA},$$

где $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$. Таким образом, условие (35) выполняется и классическое приближение является достаточно хорошим. Большинство газов имеет больший молекулярный вес и, следовательно, для их молекул длина волны де Броиля еще меньше и условие (35) выполняется еще лучше.

Рассмотрим теперь электроны проводимости в типичном металле, например, в меди. В первом приближении можно пренебречь взаимодействием между электронами и рассматривать их как идеальный газ. В этом случае численное значение основных параметров оказывается совершенно другим. Масса электрона близка к 10^{-27} г , т. е. в 7300 раз меньше массы атома Не. Это означает, что длина волны де Броиля увеличивается на два порядка:

$$x_0 \approx 0,14 \cdot \sqrt{7300} \approx 12 \text{ \AA}.$$

Далее, так как в металле на каждый атом приходится один электрон проводимости и типичное межатомное расстояние близко к 2 \AA , мы имеем

$$s_0 \approx 2 \text{ \AA}.$$

В этом случае расстояние между частицами намного меньше соответствующего расстояния в случае гелия. Это значит, что электроны в металле образуют очень плотный газ. Наши оценки показывают, что для такого газа условие (35) не выполняется, и следовательно, поведение электронов в металле не может быть понято в рамках классической статистической механики. Действительно, в этом случае необходимо квантовомеханическое описание, учитывающее принцип Паули.