

теризоваться средним числом молекул, имеющих данное значение скорости.

Из предположения о хаотическом характере молекулярного движения следует, что возможно появление молекул с любыми скоростями, так что распределение молекул можно характеризовать некоторой непрерывной функцией. Поскольку скорости движения молекул изменяются непрерывно, нужно, конечно, говорить не о числе молекул, имеющих точно заданную скорость, а о числе молекул, имеющих скорость, близкую к данной.

§ 7. Распределение Максвелла

Обозначим через $dn_{\mathbf{v}}$ среднее число молекул в единице объема газа, имеющих компоненты скорости, лежащие в интервале между v_x и $v_x + dv_x$, v_y и $v_y + dv_y$, v_z и $v_z + dv_z$.

Мы будем считать, что газ находится в стационарном состоянии, так что установилось состояние молекулярного хаоса и оно не изменяется во времени. При этом число частиц с данными компонентами скорости не зависит от времени.

Ясно, что среднее число молекул $dn_{\mathbf{v}}$ можно представить в следующем виде:

$$dn_{\mathbf{v}} = n(v_x, v_y, v_z) d\mathbf{v} = n(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z, \quad (7,1)$$

где $n(v_x, v_y, v_z) = n(\mathbf{v})$ — среднее число молекул с компонентами скорости v_x, v_y, v_z в единичном интервале. Функция $n(\mathbf{v})$ получила название функции распределения молекул по скоростям.

Если интервал $d\mathbf{v} = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$ достаточно велик для того, чтобы в нем могло находиться сравнительно большое число молекул, то функция распределения будет плавно изменяться с изменением значения своих аргументов.

Поскольку все направления движения молекул в пространстве равноправны, распределение скоростей должно быть изотропным и функция распределения $n(\mathbf{v})$ не может зависеть от направления скорости. Это означает, что $n(v_x, v_y, v_z)$ не может быть произвольной функцией от компонент скорости v_x, v_y, v_z , но должна являться функцией аргумента $v = |\mathbf{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, т. е. абсолютной величины скорости, и

$$dn_{\mathbf{v}} = dn_v. \quad (7,2)$$

Переходя от компонент скорости к ее абсолютной величине и направлению, которое характеризуется полярными углами θ и ψ , можем в силу (1,67) написать

$$dn_v = n(v) v^2 dv \sin \theta d\theta d\psi. \quad (7,3)$$

Полное число частиц в единице объема $n = \frac{N}{V}$ определяет условие нормирования:

$$n = \int n(v) v^2 dv \sin \vartheta d\vartheta d\psi = 4\pi \int n(v) v^2 dv. \quad (7,4)$$

Пределы интегрирования по компонентам скорости v_x, v_y, v_z или по абсолютному значению скорости v будут обсуждены в дальнейшем.

Нашей задачей является нахождение явного вида функции распределения $n(v)$. Здесь мы ограничимся самым простым, хотя и не вполне строгим, выводом вида функции распределения, получившей название функции распределения Максвелла, или, кратко, максвелловского распределения. В этом выводе особенно ясна роль молекулярных столкновений и предположения о молекулярном хаосе в установлении равновесного распределения молекул по скоростям.

Рассмотрим процесс столкновения двух частиц, движущихся со скоростями v_1 и v_2 . Поскольку силы межмолекулярного взаимодействия быстро убывают с расстоянием и фактически отличны от нуля только в момент непосредственного контакта частиц, мы можем заменить реальный процесс соударения идеализированной схемой упругого соударения двух материальных точек. При этом конкретный вид сил взаимодействия не играет роли. Пусть в результате соударения скорости молекул изменятся. После соударения первая частица движется со скоростью v_3 , а вторая — со скоростью v_4 . Число таких столкновений в единицу времени в единице объема газа должно быть пропорционально числу молекул со скоростями v_1 и v_2 , т. е. произведению $n(v_1)n(v_2)$. Рассмотрим далее процесс соударения, являющийся обратным данному. При этом скорости молекул изменяются от значений v_3 и v_4 до значений v_1 и v_2 . Число таких соударений в единицу времени в единице объема пропорционально количеству молекул со скоростями v_3 и v_4 , т. е. $n(v_3)n(v_4)$.

В силу сделанного нами предположения о том, что число молекул с данными значениями скорости не изменяется процессами молекулярных столкновений в газе, находящемся в стационарном состоянии, можно считать, что число молекул, у которых скорости изменяются от значений v_1, v_2 до значений v_3, v_4 , равно числу молекул, у которых скорости изменяются от v_3 и v_4 до v_1 и v_2 , т. е. считать

$$n(v_1)n(v_2) = n(v_3)n(v_4). \quad (7,5)$$

Равенство (7,5) выражает детальный баланс частиц, получающих и теряющих соответствующую скорость.

Поскольку в процессе столкновения энергия молекул сохраняется, для прямого и обратного процессов можно написать

$$v_1^2 + v_2^2 = v_3^2 + v_4^2. \quad (7,6)$$

Равенство (7,6) выражает закон сохранения энергии при столкновении: при этом входящий в обе стороны общий множитель $\frac{m}{2}$ опущен.

Равенства (7,4), (7,5) и (7,6) представляют совокупность условий, которым должна удовлетворять искомая функция распределения.

Из формулы (7,6), в которую входят только квадраты скоростей, видно, что функциональное уравнение (7,5) будет выглядеть гораздо проще, если в качестве аргумента функции распределения выбрать не самую абсолютную величину скорости, а ее квадрат, записав искомую функцию в виде $n(v^2)$. Это не изменяет существа дела, но позволяет переписать (7,5) в более простом с математической точки зрения виде

$$n(v_1^2) n(v_2^2) = n(v_3^2) n(v_4^2). \quad (7,7)$$

Функциональное уравнение (7,7) легко превратить в простое дифференциальное уравнение. Для этого выразим v_4 через v_1 , v_2 и v_3 с помощью (7,6) и перепишем (7,7) в виде

$$n(v_1^2) n(v_2^2) = n(v_3^2) n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2).$$

Взяв логарифм от этого равенства, имеем

$$\ln n(v_1^2) + \ln n(v_2^2) = \ln n(v_3^2) + \ln n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2). \quad (7,8)$$

Продифференцируем последнее равенство по аргументу v_1^2 . При этом мы должны помнить, что уравнение (7,8) справедливо при совершенно произвольных и независимых значениях v_1 , v_2 и v_3 [значение v_4 определено формулой (7,6)]. Имеем

$$\frac{1}{n(v_1^2)} \frac{dn(v_1^2)}{dv_1^2} = \frac{1}{n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)} \frac{dn(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}{d(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}.$$

Аналогично

$$\frac{1}{n(v_2^2)} \frac{dn(v_2^2)}{dv_2^2} = \frac{1}{n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)} \frac{dn(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}{d(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}.$$

Сравнивая оба равенства, получаем

$$\frac{1}{n(v_1^2)} \frac{dn(v_1^2)}{dv_1^2} = \frac{1}{n(v_2^2)} \frac{dn(v_2^2)}{dv_2^2}. \quad (7,9)$$

Так как v_1 и v_2 — независимые переменные, а равенство (7,9) должно иметь место при совершенно произвольных значениях

независимых величин v_1 и v_2 , ясно, что оно может быть выполнено только тогда, когда правая и левая части (7,9) равны некоторой постоянной.

Обозначим эту постоянную через $-\alpha$. Тогда вместо (7,9) можно написать

$$\frac{1}{n(v^2)} \frac{dn(v^2)}{dv^2} = -\alpha. \quad (7,10)$$

В последнем уравнении мы опустили индекс при скорости, так как из смысла предыдущих рассуждений ясно, что оно должно быть справедливо при любом значении скорости.

Интегрируя (7,10), находим

$$n(v^2) = Ae^{-\alpha v^2}, \quad (7,11)$$

где A — постоянная интегрирования.

Постоянная интегрирования A может быть определена из условия нормирования (7,4). В силу (7,11) и (7,4) имеем

$$4\pi A \int e^{-\alpha v^2} v^2 dv = n. \quad (7,12)$$

Обсудим теперь пределы интегрирования в условии нормирования (7,12). Нижний предел интегрирования в (7,12) отвечает наименьшему возможному значению скорости v . Последнее, очевидно, равно нулю. Что же касается верхнего предела, то мы не можем, конечно, указать значения наибольшей скорости, которую может иметь молекула в газе. Однако вид распределения, входящего в (7,12), показывает, что в знании этой величины, в сущности, нет нужды. Подынтегральная функция настолько быстро убывает с ростом аргумента, что мы не сделаем никакой ошибки, заменив верхний предел в (7,12) на бесконечный. Прибавляемая при этом площадь будет бесконечно малой высшего порядка. Поэтому условие нормирования (7,12) можно записать в виде

$$4\pi A \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv = n. \quad (7,13)$$

Из условия (7,13) непосредственно следует, что $\alpha > 0$. В противном случае интеграл не существует. Интегрирование дает

$$A = n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2}. \quad (7,14)$$

Окончательно функция распределения может быть записана в виде

$$n(v) = n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha v^2}. \quad (7,15)$$

Число молекул в единице объема, скорость которых лежит между v и $v + dv$, таким образом, равно

$$dn_v = 4\pi n \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v^2} v^2 dv. \quad (7,16)$$

Формула (7,16) носит название распределения Максвелла.

Наряду с распределением по скоростям можно написать также распределение по компонентам скоростей:

$$dv_n = n \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z. \quad (7,17)$$

Переход от (7,16) к (7,17) соответствует обычному преобразованию координат от полярных к декартовым.

В формуле (7,17) можно считать, что компоненты скорости изменяются в пределах от $-\infty$ до $+\infty$.

Заметим, что функция распределения по компонентам скоростей может быть записана в виде произведения трех функций распределения по компонентам скоростей:

$$\begin{aligned} dn_v &= dn_{v_x} dn_{v_y} dn_{v_z} = \\ &= n \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot e^{-\alpha v_x^2} dv_x\right) \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_y^2} dv_y\right) \cdot \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot e^{-\alpha v_z^2} dv_z\right). \end{aligned} \quad (7,18)$$

Прежде чем перейти к обсуждению результатов, вытекающих из распределений (7,16) или (7,17), необходимо выяснить смысл фигурирующего в них параметра α .

§ 8. Столкновения молекул со стенкой сосуда. Давление. Связь параметра α с абсолютной температурой

В процессе движения молекулы газа, заключенного в некоторый сосуд, испытывают соударения с его стенками. Стенки сосуда не образуют геометрически резкой границы, но имеют молекулярное строение. Газовая молекула, приближающаяся к стенке, испытывает со стороны молекул последней весьма сильное отталкивание и отражается внутрь сосуда. На рис. 35 изображен схематический ход потенциальной энергии молекулы вблизи стенки сосуда. Последнюю мы можем рассматривать как бесконечно высокий потенциальный барьер, непроницаемый для молекул. Можно считать, что отражение молекулы от стенки сосуда происходит совершенно упруго. Это означает, что компонента скорости, перпендикулярная к плоскости стенки, при отражении изменяется на прямо противоположную.

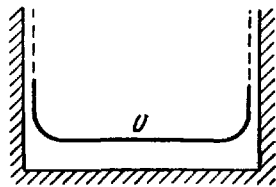


Рис. 35.