

## 2.2. Распределение Максвелла по абсолютным значениям скорости.

### 2.2.1. Функция распределения по скоростям.

Разбиение вероятности  $dP$  на произведение вероятностей  $dP_K dP_U$  позволяет найти распределение молекул газа по абсолютным значениям скоростей. Рассмотрим вероятность распределения по кинетическим энергиям  $dP_K$  отдельно.

Пусть система состоит из большого числа  $N$  не взаимодействующих молекул, т.е. рассматриваем идеальный газ. В качестве *квазизамкнутых подсистем рассмотрим отдельные молекулы*. Кинетическая энергия всей системы может быть представлена в виде суммы кинетических энергий каждой молекулы:

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_i + \dots, \quad (2.2.1)$$

где  $K_i = p_i^2/2m = \frac{1}{2}mv_i^2$  – кинетическая энергия молекулы. Соответствующий элемент фазового объема может быть записан:

$$d\Gamma_p = d\Gamma_{p_1} \cdot d\Gamma_{p_2} \cdot d\Gamma_{p_3} \cdot \dots \quad (2.2.2)$$

Тогда, поскольку все частицы системы одинаковы, а каждую из них можно рассматривать как квазинезависимую подсистему, то вероятность того, что система имеет кинетическую энергию  $K$  в выделенном элементе фазового объема  $d\Gamma_p$  можно записать в виде произведения (см (2.1.18)):

$$dP_K = a \cdot e^{-\frac{\sum_i K_i}{T}} d\Gamma_p = a \prod_i \left[ e^{-\frac{K_i}{T}} d\Gamma_{p_i} \right] = a \left[ e^{-\frac{K_1}{T}} d\Gamma_{p_1} \right]^N = (dP_{K_1})^N, \quad (2.2.3)$$

Здесь величина  $dP_{K_1}$  – пропорциональна распределению вероятностей по абсолютным значениям скоростей каждой отдельной молекулы:

$$dP_{K_1} = A \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2T}\right) d\Gamma_{p_1} \quad (2.2.4)$$

$$A^N = a,$$

Здесь элемент объема  $d\Gamma_{p_1}$  есть элемент объема пространства импульсов или скоростей одной молекулы, поэтому его можно представить в виде:  $d\Gamma_{p_1} = dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z}$  или  $d\Gamma_{p_1} = dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z}$ . Итак, функция распределения вероятностей по кинетическим энергиям для одной молекулы, т.е. распределение вероятностей различных *микроскопических* состояний, имеет вид:

$$\rho(K_1) = A \exp\left(-\frac{mv_1^2}{2T}\right) \quad (2.2.5)$$

Вероятность молекулы иметь кинетическую энергию от  $K_1$  до  $K_1 + dK_1$ , обладая при этом определенными проекциями импульсов в пределах объема малого «параллелепипеда»  $p_x \div p_x + dp_x$ ,  $p_y \div p_y + dp_y$ ,  $p_z \div p_z + dp_z$ , равна:

$$dP_{p_x, p_y, p_z} = A_p \exp\left(-\frac{p^2}{2mT}\right) dp_x dp_y dp_z \quad (2.2.6)$$

Аналогично, вероятность молекулы иметь кинетическую энергию от  $K_1$  до  $K_1 + dK_1$ , обладая при этом определенными проекциями скоростей (в пределах  $v_x \div v_x + dv_x$ ,  $v_y \div v_y + dv_y$ ,  $v_z \div v_z + dv_z$ ), равна:

$$dP_{v_x, v_y, v_z} = A_v \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (2.2.7)$$

Соответствующие постоянные  $A_p$  и  $A_v$  находятся из условия нормировки.

Чтобы найти вероятность того, что молекула имеет кинетическую энергию в диапазоне от  $K_1$  до  $K_1 + dK_1$  при *всех возможных импульсах* (или скоростях), необходимо просуммировать по всем импульсам (скоростям) соответствующим “шаровому слою” (см §1.7 Главы 1). Фазовый объем, соответствующий кинетической энергии, лежащей в диапазоне от  $K_1$  до  $K_1 + dK_1$ , определяется “шаровым слоем”:

$$d\Gamma_K = 4\pi p^2 dp \quad \text{или} \quad d\Gamma_K = 4\pi v^2 dv \quad (2.2.8)$$

Тогда вероятность иметь кинетическую энергию от  $K_1$  до  $K_1 + dK_1$  при **всех возможных импульсах** равна:

$$dP_K = A_p \exp\left(-\frac{p^2}{2mT}\right) 4\pi p^2 dp \quad (2.2.9)$$

Иногда удобнее записать эту вероятность через скорости:

$$dP_K = A_v \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (2.2.10)$$

Напомним (из §1.10 Главы 1), что температура здесь измеряется в энергетических единицах:  $T = kT_k$ . Постоянную  $A$  найдем из нормировки вероятности на единицу, взяв интеграл по всем возможным скоростям от 0 до  $\infty$ :

$$\int dP_K = 4\pi A_v \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) v^2 dv = 1 \quad (2.2.11)$$

Этот интеграл представляет собой известный табличный интеграл – интеграл Пуассона (см Приложение 1 в конце этого параграфа):

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^2 dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}} \quad (2.2.12)$$

Пользуясь результатом вычисления этого интеграла (2.2.12) и значением  $\beta = m/2T$ , получаем для коэффициента  $A_v$  следующее значение:

$$A_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} = \left(\frac{m}{2\pi kT_k}\right)^{3/2} \quad (2.2.13)$$

Окончательно для вероятности получаем:

$$dP(v) = dP_{v \div v+dv} = \left(\frac{m}{2\pi kT_k}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT_k}} 4\pi v^2 dv \quad (2.2.14)$$

Или записывают иначе:

$$dP(v) = f(v)dv \quad (2.2.15)$$

Здесь  $f(v)$  – *функция распределения Максвелла* по абсолютным значениям скоростей молекул. Джеймс Максвелл получил это распределение в 1859 г.:

$$f(v) \equiv \left(\frac{m}{2\pi kT_k}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT_k}} 4\pi v^2 \quad (2.2.16)$$

Это выражение дает плотность вероятности того, что скорость молекулы лежит в диапазоне от  $v$  до  $v + dv$ , т.е. в “шаровом слое” в пространстве скоростей.

**Примечание 1.** *Джеймс Клерк Максвелл, великий английский физик, 1831-1879*

### 2.2.2. Свойства распределения Максвелла.

1). Функция распределения по абсолютным значениям скоростей, или плотность вероятности  $f(v) = dP(v)/dv$ , имеет максимум при некоторой скорости  $v$  молекул. Действительно, построим график плотности вероятности (см рис. 2.1.) как функции модуля скорости:

$$\rho(v) \equiv f(v) = \frac{dP(v)}{dv} = \frac{dN_v}{Ndv} = \left(\frac{m}{2\pi kT_k}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT_k}} 4\pi v^2 \quad (2.2.17)$$

Здесь  $N$  – полное число частиц в системе, а  $dN_v$  – число частиц в малом интервале скоростей  $v \div v + dv$ :

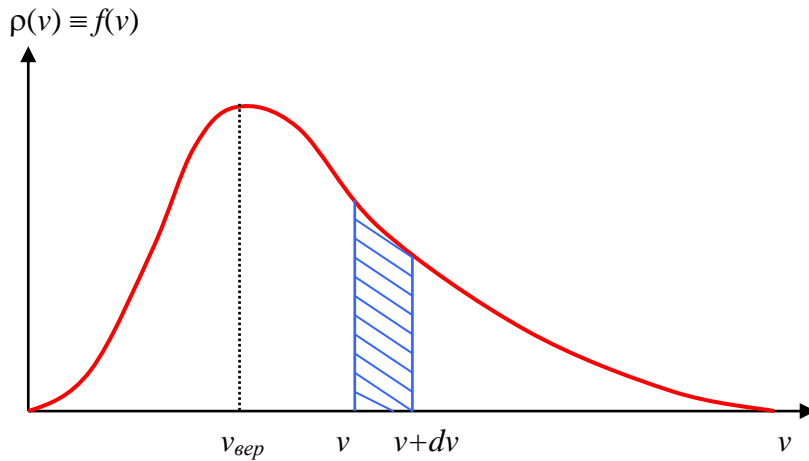


Рис. 2.1.

$$dN_v = Nf(v)dv.$$

Вначале при малых скоростях плотность вероятности растет пропорционально  $v^2$  из-за увеличения фазового объема (шарового слоя), но далее с ростом скорости  $v$  функция резко убывает из-за экспоненциального множителя.

2). Найдем *наиболее вероятную скорость*, т.е. скорость, при которой имеется максимум функции  $f(v)$ . Так как зависимость плотности вероятности от скорости имеет

$$\text{вид } f(v) \sim v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right),$$

то приравниваем нулю производную от этой величины:

$$\left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2T}}\right)' = 0 = 2ve^{-\frac{mv^2}{2T}} - \frac{m}{T} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2T}}$$

Два решения с  $v = 0$  и  $v = \infty$  относятся к минимумам в функции распределения. Максимум функции распределения  $f(v)$  получается при третьем решении – при скорости, которая и называется *наиболее вероятной скоростью*  $v_{вер}$ :

$$v_{вер} = \sqrt{\frac{2T}{m}} = \sqrt{\frac{2kT_k}{m}} \quad (2.2.18)$$

3). Полная площадь под кривой  $f(v)$  (рис. 2.1) равна 1, поскольку она равна нормировочному интегралу. Интерпретация участка заштрихованной области под кривой на рис. 2.1 такова: площадь заштрихованной области равна вероятности того, что скорость молекулы находится в диапазоне от  $v$  до  $v + dv$ . Для вероятности получить скорость молекул в конечном интервале скоростей ( $v_1 \div v_2$ ) необходимо вычислить интеграл:

$$\Delta P_{v_1 \div v_2} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (2.2.19)$$

Этот интеграл при произвольных значениях  $v_1$  и  $v_2$  в общем виде в элементарных функциях не берется, но определяется численно.

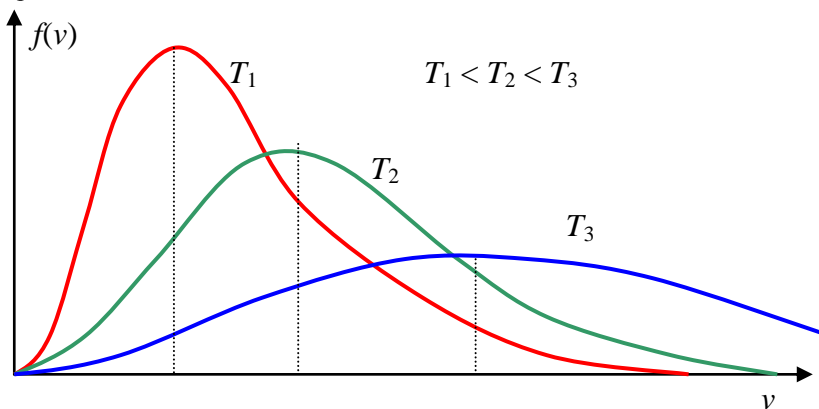


Рис. 2.2.

4). Распределение плотности вероятностей зависит от температуры. На рис. 2.2 представлено несколько кривых  $f(v)$  при разных температурах. С ростом температуры диапазон возможных скоростей все расширяется, а наиболее вероятная скорость сдвигается в область больших скоростей ( $v_{вер} \sim \sqrt{T}$ ), при этом наиболее вероятной скоростью обладают все меньшее число молекул (максимум распределения

становится меньше). Однако в силу условия нормировки площадь под каждым графиком по-прежнему равна единице.

### 2.2.3. Характерные средние скорости.

1). *Средняя скорость*. По определению среднего значения случайной величины имеем:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) dv \quad (2.2.20)$$

Произведем в интеграле замену переменных:

$$y \equiv \frac{mv^2}{2T} \quad \text{и} \quad v dv = \frac{T}{m} dy \quad (2.2.21)$$

Тогда получаем следующий интеграл:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{2T}{m} y \exp(-y) \frac{T}{m} dy = 4\sqrt{\frac{T}{2\pi m}} \int_0^{\infty} e^{-y} y dy \quad (2.2.22)$$

Интеграл, входящий в (2.2.22), проинтегрируем по частям по известной формуле:  $\int U dV = UV - \int V dU$ .

Обозначая:  $U = y$ ,  $dV = e^{-y} dy$ , и далее  $dU = dy$ ,  $V = -e^{-y}$ , имеем:

$$\int_0^{\infty} e^{-y} y dy = -ye^{-y} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-y} dy = -e^{-y} \Big|_0^{\infty} = 1$$

Откуда получаем, что средняя скорость молекул равна:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8kT_k}{\pi m}} \quad (2.2.23)$$

2). *Средняя квадратичная скорость*. Снова по определению среднего значения пишем:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2T}} dv \quad (2.2.24)$$

Интеграл в (2.2.24) может быть представлен как результат дифференцирования по параметру  $\beta$  от интеграла Пуассона и сосчитан в приложении 1 (см далее (2.2.34)):

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx = \frac{d^2}{d\beta^2} \int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \beta^{-5/2}$$

В нашем случае имеем:  $\beta = m/2T = m/2kT_k$ . Откуда получаем среднее значение квадрата скорости:

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \left( \frac{2T}{m} \right)^{5/2} = \frac{3T}{m} \quad (2.2.25)$$

И средняя квадратичная скорость равна:

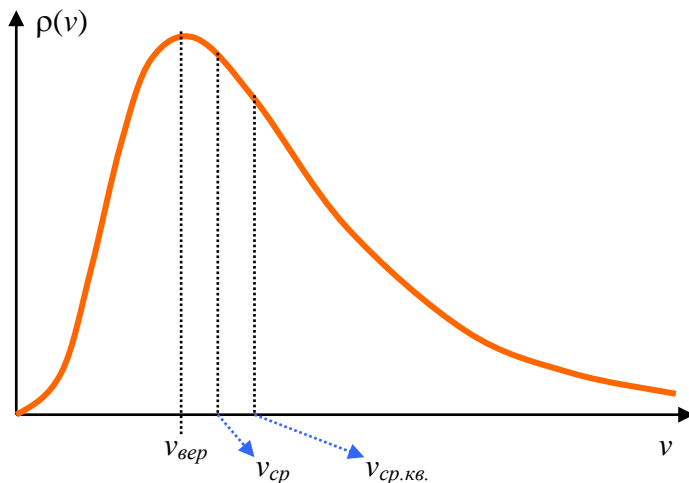


Рис. 2.3.

$$v_{сп.кв.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3T}{m}} = \sqrt{\frac{3kT_k}{m}} \quad (2.2.26)$$

Зная среднюю квадратичную скорость можно получить *среднюю кинетическую энергию*, приходящуюся на молекулу:

$$\langle K \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} T = \frac{3}{2} kT_k \quad (2.2.27)$$

На графике (рис. 2.3) для функции распределения  $\rho(v)$  показано примерное расположение всех характерных скоростей, которые удовлетворяют следующим неравенствам:

$$v_{вер} < v_{сп} < v_{сп.кв.}$$

Как видно из графика для функции распределения по абсолютным значениям скорости (рис. 2.1-2.3), ширина максимума функции распределения  $\rho(v)$  довольно велика. Это отражает большой разброс в абсолютных значениях скоростей молекулы, т.е. большие флуктуации скорости (и соответственно энергии) одной молекулы. Одна (!!!) молекула – подсистема, которая содержит малое число частиц, поэтому флуктуации в такой подсистеме велики.

Рассмотрим подсистему с  $N$  частицами, тогда полная кинетическая энергия подсистемы  $K$  равна по (2.2.1):

$$K_c = K_1 + K_2 + K_3 + \dots = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} + \frac{mv_3^2}{2} + \dots, \quad (2.2.28)$$

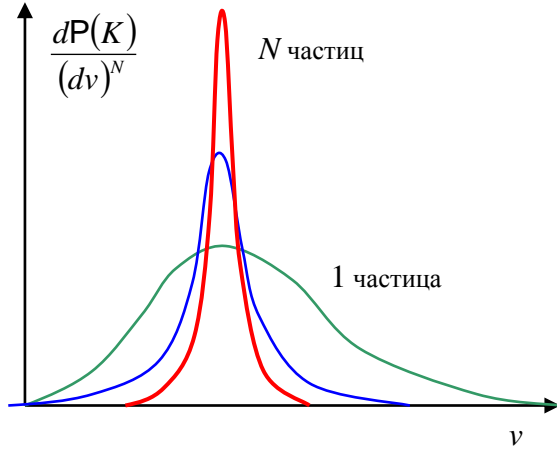


Рис. 2.4.

Из этих  $N$  частиц доля молекул, имеющих скорости от  $v$  до  $v + dv$ , в силу независимости будет равна произведению (см формулу (2.2.3)):

$$dP(K) = \left[ \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} 4\pi v^2 dv \right]^N \quad (2.2.29)$$

Эта вероятность как функция скорости  $v$  имеет очень резкий максимум (рис. 2.4), при этом функция распределения по скоростям в системе равна:

$$\frac{dP(K)}{(dv)^N} = \rho_N(v) \quad (2.2.30)$$

При больших скоростях эта вероятность быстро спадает  $\sim \exp\left(-N \frac{mv^2}{2kT_k}\right)$ , а при малых ведет себя как

$\sim v^{2N}$ , таким образом в распределении получаем резкий максимум. Этот максимум происходит в окрестности наиболее вероятной и средней скорости. Полученный результат полностью согласуется с предыдущими рассуждениями. А именно, когда подсистема состоит из большого числа частиц (степеней свободы), то распределение имеет максимум при средних значениях своей случайной величины и она практически все время находится в состоянии со своими средними значениями энергии (скорости).

Еще лучше можно понять это распределение, если выразить фазовый объем через энергию каждой частицы, а именно:

$$4\pi v_i^2 dv_i = \frac{4\pi}{m^3} p_i^2 dp_i = \frac{4\pi m^{3/2}}{m^3} \sqrt{2E_i} dE_i = \frac{4\pi}{m^{3/2}} \sqrt{2K_i} dK_i \quad (2.2.31)$$

Тогда вероятность того, что в системе из  $N$  частиц, вероятность обнаружить частицу с кинетической энергией в диапазоне от  $K_i$  до  $K_i + dK_i$  равна:

$$dP(K) = \prod_i \left[ \left( \frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{K_i}{T}} \frac{4\pi}{m^{3/2}} \sqrt{2K_i} dK_i \right] = e^{-\sum_i \frac{K_i}{T}} \prod_i \left[ \frac{2}{\pi^{1/2} T^{3/2}} \sqrt{K_i} dK_i \right] \quad (2.2.32)$$

Далее в силу равноправности и одинаковости подсистем – частиц – имеем:

$$dP(K) = \left[ \frac{2}{\pi^{1/2} T^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{K}{T}\right) \sqrt{2K} dK \right]^N \quad (2.2.33)$$

Эта вероятность имеет очень резкий максимум как функция кинетической энергии  $K$  в окрестности ее среднего значения.

#### Приложение 1. Интеграл Пуассона

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \quad (2.2.34)$$

Этот интеграл легко вычислить, используя геометрическую интерпретацию, а именно исходя из интегрирования по плоскости. В самом деле, рассмотрим плоскость  $x$  и  $y$  и запишем, что квадрат расстояния до точки на плоскости равен  $\rho^2 = x^2 + y^2$ . Тогда можно сосчитать квадрат нашего интеграла, представив его как интеграл по плоскости. В самом деле записываем:

$$\begin{aligned} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta x^2] dx \right)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta x^2] dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta y^2] dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\beta(x^2 + y^2)] dx dy = \\ &= \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\varphi = \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] 2\pi \rho d\rho = \frac{\pi}{\beta} \int_0^{\infty} \exp[-\beta \rho^2] d(\beta \rho^2) = \frac{\pi}{\beta} \end{aligned}$$

Здесь мы от интегрирования по координатам  $(x, y)$  перешли к интегрированию по полярным координатам  $(\rho, \varphi)$ . Откуда получаем:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \\ \int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \end{aligned} \quad (2.2.35)$$

Интегралы с добавлением четных степеней аргумента  $x$  под интегралом получаются дифференцированием по параметру  $\beta$ . Так, имеем:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^2 dx = -\frac{d}{d\beta} \int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) dx = -\int_0^{\infty} \frac{d}{d\beta} \exp(-\beta x^2) dx = \frac{d}{d\beta} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \right) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}$$

Аналогично имеем далее:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^4 dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^5}} \quad (2.2.36)$$

Интегралы с нечетными степенями  $x$  вычисляются по частям. При этом получаем:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta x^2) x^{2n+1} dx = \frac{n!}{2\beta^{n+1}} \quad (2.2.37)$$


---