ЛЕКЦИЯ 7

Распределение Максвелла

7.1. Зависимость давления насыщенного пара над кривой поверхностью

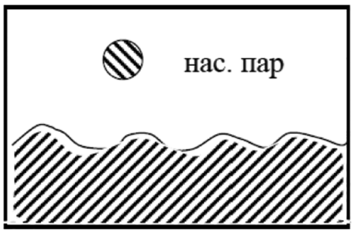

Рис. 7.1.

Пример 7.1. Есть плоская поверхность жидкости в закрытом сосуде и ее насыщенный пар. Между жидкостью и насыщенным паром существует термодинамическое равновесие — число испарившихся молекул равно числу числу сконденсированных молекул. Химический потенциал насыщенного пара равен химическому потенциалу жидкости **(условие равновесия)**.

Что будет, если внести сферическую капельку воды? Капля будет испаряться, потому что давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью должно быть больше. Капелька оказывается не в равновесии с насыщенным паром в сосуде, поэтому она вынуждена создавать для себя равновесие — она начнет активно испарять молекулы, через диффузию все эти молекулы сконденсируются на плоскую поверхность.

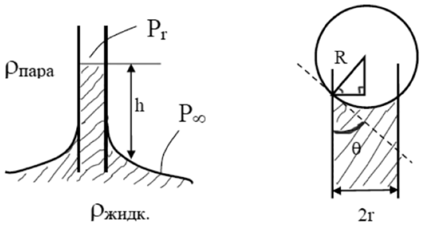

Рис. 7.2.

Возьмем замкнутый сосуд и поместим в него капилляр в смачивающую жидкость. Высота капиллярного поднятия жидкости:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho_ж} gr\cos\theta.$$

$P_r = P_h$, P_∞ — давление на уровне жидкости.

$$\Delta P_h = \rho_{пара} gh = P_\infty - P_h = P_\infty - P_r \quad \Rightarrow$$

$$P_r = P_\infty - \rho_{пара} gh = P_\infty - \rho_п g \frac{2\sigma}{\rho_ж} gr\cos\theta,$$

$$P_\infty - P_r = \frac{2\sigma}{r}\frac{\rho_п}{\rho_ж}\cos\theta.$$

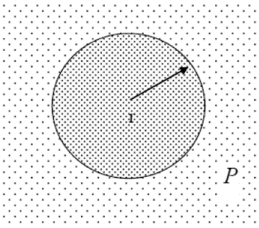

Рис. 7.3.

Рассмотрим случаи:

1. $\theta = \pi$ (угол смачивания), $P_r - P_\infty = \frac{2\sigma}{r}\frac{\rho_п}{\rho_ж}$ — давление над выпуклой поверхностью больше на эту величину.

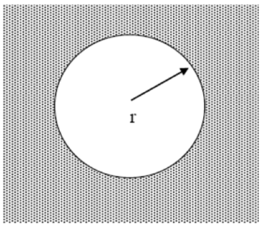

Рис. 7.4.

2. пузырек: $\theta = 0$, $P_r < P_\infty$, $P_r - P_\infty = -\frac{2\sigma}{r}\frac{\rho_п}{\rho_ж}$ — испарение в пузырьки идет гораздо легче.

7.2. Распределение Максвелла по скоростям

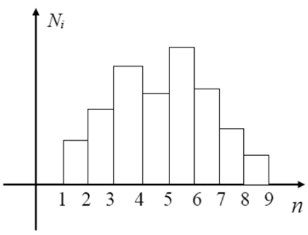

Рис. 7.5.

Пример 7.2. Счетчик Гейгера: n — число частиц, проскочивших через счетчик Гейгера, N_i — число событий (сколько раз проскочило конкретное число частиц n). Вероятность появления частиц:

$$P_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{N_i}{N}.$$

Среднее число частиц, которое проскакивает в счетчике Гейгера:

$$\overline{n} = \frac{\sum n_i N_i}{\sum N_i} = \sum p_i n_i.$$

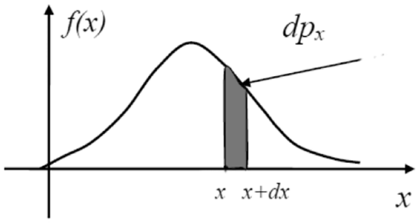

Рис. 7.6.

7.2.1. Элементы теории вероятностей

Пусть есть некая физическая величина X в интервале $(0, \infty)$ или (a, b). dp_x — вероятность для физической величины X попасть в интервал $(x, x + \Delta x)$. $f(x)$ — функция распределения. $dp_x = f(x)dx$. Следовательно, нужно потребовать, чтобы площадь под $f(x)$ была равна 1, т. е. нужно выполнить нормировку функции распределения: $\int\limits_a^b f(x)dx = 1$.

Можно найти среднее значение величины x:

$$\overline{x} = \langle x \rangle = \int\limits_a^b x dp_x = \int\limits_a^b x f(x) dx,$$

если $f(x)$ отнормирована, если нет:

$$\overline{x} = \frac{\int\limits_a^b x f(x)dx}{\int\limits_a^b f(x)dx}, \qquad \overline{\xi(x)} = \frac{\int\limits_a^b \xi(x) f(x)dx}{\int\limits_a^b f(x)dx}.$$

Задача, которую поставил Гельмгольц Максвеллу:

Рассмотрим сосуд, в котором N молекул идеального газа при постоянной температуре T.

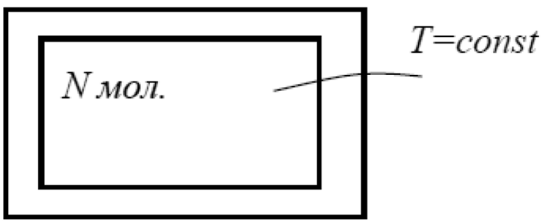

Рис. 7.7.

$$\overline{v} = (v_x, v_y, v_z) \qquad d^3v \equiv dv_x dv_y dv_z.$$

Найти число частиц, находящихся в этом кубике: dN_{v_x, v_y, v_z} —?

$$dN_{v_x, v_y, v_z} \equiv dN_{\overline{v}} = N f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = N f(\overline{v}) d^3v.$$

$$\begin{pmatrix} v_x & v_x + dv_x \\ v_y & v_y + dv_y \\ v_z & v_z + dv_z \end{pmatrix}$$

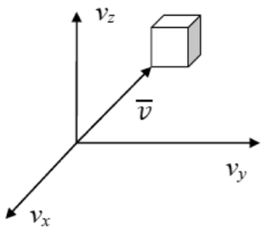

Рис. 7.8.

Распределение по модулю скорости: $v = |\overline{v}| \ \rightarrow \ F(v)$. Приращение сферического слоя: $4\pi v^2 dv = d^3v$.

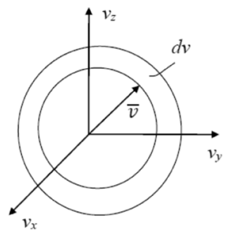

Рис. 7.9.

$$dN_v = N \cdot F(v)dv = Nf(\overline{v})4\pi v^2 dv$$

$(F(v) = f(\overline{v})4\pi v^2)$ — трехмерная функция распределения.

Нормировки:

$$\begin{cases} \int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} f(\overline{v})dv_x dv_y dv_z = 1, \\ \int\limits_{0}^{\infty} F(v)dv = 1. \end{cases}$$

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}.$$

В состоянии термодинамического равновесия средние значения скорости будут равны нулю, поэтому лучше говорить о средних значениях квадратов скоростей:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}; \qquad \overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}.$$

Также Максвелл использовал закон равного распределения энергии по степеням свободы:

$$\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2}K_Б T. \quad \left(\text{Три степени свободы:} \frac{\overline{mv_x^2}}{2} = \frac{KT}{2}\right) \tag{7.1}$$

Теперь будем обозначать так: $f(\overline{v}) \equiv f(v)$.

$$f(v) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z)$$

— вероятности перемножаются для независимых величин.

$$\ln f(v) = \ln \varphi(v_x) + \ln \varphi(v_y) + \ln \varphi(v_z),$$

далее дифференцируем (по v_x):

$$\frac{1}{f(v)} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{1}{\varphi(v_x)} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial v_x},$$

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{d}{dx}\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \frac{2v_x}{2\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v},$$

$$\Rightarrow \quad \frac{f'(v)}{f(v)} \cdot \frac{v_x}{v} = \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} \quad \Rightarrow \quad \frac{f'(v)}{f(v)} \cdot \frac{1}{v} = \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} \cdot \frac{1}{v_x} \rightleftharpoons -2\gamma$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d\varphi}{\varphi} = -2\gamma v_x dv_x = -\gamma d(v_x^2).$$

$$\varphi(v_x) = Ae^{-\gamma v_x^2}.$$

Функции $\varphi(v_y)$ и $\varphi(v_z)$ определяются аналогично.

Константу находим нормировкой:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1 = A \int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\gamma v_x^2}\, dv_x = (\text{интеграл Лапласа}) = A \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \Rightarrow A = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}},$$

$$\boxed{\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} e^{-\gamma v_x^2}}$$

γ возьмем из условия (7.1):

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{KT}{2} = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{mv_x^2}{2} e^{-\gamma v_x^2} dv_x = \frac{m}{2}\sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\gamma v_x^2} dv_x,$$

$$\left(\text{Так как} \quad I = \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma x^2} dx, \quad \frac{\partial I}{\partial \gamma} \rightleftharpoons -\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\gamma x^2} dx = \frac{\partial}{\partial \gamma}\left(\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}\right) \rightleftharpoons -\frac{1}{2\gamma}\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \Rightarrow \right.$$

$$\left. \Rightarrow \quad \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\gamma x^2} dx = \frac{1}{2\gamma}\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \right).$$

Отсюда получается:

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{KT}{2} = \frac{m}{2}\sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\gamma v_x^2} dv_x = \frac{m}{2}\sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \cdot \frac{1}{2\gamma}\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{\gamma = \frac{m}{2KT}}$$

Следовательно,

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2KT}\right).$$

Полные функции распределения:

$$\boxed{\begin{aligned} &f(v) = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2KT}} \\ &F(v) = 4\pi v^2 f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2KT}} \end{aligned}}$$

Свойства и полезные интегралы:

1) $\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\gamma x^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}$, 2) $\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2\,\mathrm{e}^{-\gamma x^2}\,dx = \frac{1}{2\gamma}\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}$, 3) $\int\limits_{-\infty}^{\infty} x\,\mathrm{e}^{-\gamma x^2}\,dx = \frac{1}{2\gamma}$,

4) $\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^3\,\mathrm{e}^{-\gamma x^2}\,dx = \frac{1}{2\gamma^2}$, 5) $\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^5\,\mathrm{e}^{-\gamma x^2}\,dx = \frac{1}{\gamma^3}$,

Средняя скорость:

$$\overline{v} = \int\limits_0^{\infty} vF(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \int\limits_0^{\infty} 4\pi v^3 e^{-\frac{mv^2}{2KT}}\,dv = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}},$$

также:

$$\overline{v^2} = \int\limits_0^{\infty} v^2 F(v)dv = \sqrt{\frac{3KT}{m}}.$$

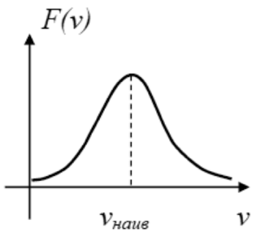

Рис. 7.10.

Наивероятнейшая скорость — скорость, отвечающая максимуму распределения:

$$v_{\text{наив}} = \sqrt{\frac{2KT}{m}}.$$

7.3. Элементы квантовой механики

Всякой частице ставится в соответствие длина волны:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mKT}}.$$

Для гелия (He) при нормальных условиях:

$$\lambda_{He} \simeq 0,8\text{Å}, \quad n = 2,4\cdot 10^{19}\text{см}^{-3}, \quad l \simeq \frac{1}{\sqrt[3]{n}} \simeq 35\text{Å},$$

l — среднее расстояние между частицами.

Для газа электронов (ферми-газ):

$$l = 3\text{Å}, \quad \text{т. к.}\, m_e \simeq \frac{m_{He}}{7300} \quad \Rightarrow \quad \lambda_e \simeq 70\text{Å} \gg l.$$

Следовательно, частицы очень сильно взаимодействуют друг с другом, и их распределение не может быть максвелловским (для него подходит идеальный нерелятивистский газ).