

ТЕМА 4. СТАТИСТИЧЕСКИ РАЗПРЕДЕЛЕНИЯ

1. Понятие за разпределение. Функция на разпределение.

В основното уравнение на молекулно-кинетичната теория на идеалните газове участва средната кинетична енергия на частиците, която се определя от *средната им квадратична скорост*. Това е тази скорост, която би трябвало да имат всички молекули, така че да се получи действителната стойност на налягането на газа. Скоростите на молекулите обаче не са еднакви. Въпреки че системата е в равновесно състояние, поради топлинното движение молекулите непрекъснато се удрят по между си. В резултат на това в газа има молекули с най-различни скорости – от много малки до много големи.

Както показват теорията и опита, в равновесно състояние разпределението на молекули по скорости се оказва напълно определено. То не се влияе от ударите между молекулите, нито от външното поле. Оказва се еднозначно и единствено възможно.

Да се намери разпределението на молекулите по скорости не означава, че трябва да намерим броя на молекулите, които имат една или друга точно определена стойност на скоростта, защото такава задача няма смисъл. Физичен смисъл има следната постановка на въпроса: *да се определи колко молекули (или каква част от тях) имат стойност на скоростта, която принадлежи на някакъв интервал в близост до дадена скорост*. Именно по този начин винаги се поставят статистическите задачи.

Изучавайки разпределението на частиците по скорости, ще търсим броя частици, скоростта на които (или компонентите на скоростта) се намират в определен интервал от скорости (или компоненти на скоростта).

Да означим с dn броя на частиците в единица обем, скоростите на които принадлежат на интервала от v до $v + dv$. Максвел прави следните предположения за броя dn :

- dn е пропорционален на броя на частиците n в единица обем - $dn \sim n$;
- dn е пропорционален на дължината на интервала dv - $dn \sim dv$;
- dn трябва да зависи от големината на скоростта v - $dn \sim f(v)$.

Въз основа на тези предположения броят dn се записва във вида:

$$(4.1) \quad dn = nf(v)dv \quad \text{или}$$

$$(4.2) \quad \frac{dn}{n} = f(v)dv$$

Величината $\frac{dn}{n}$ представлява частта от молекулите в единица обем на газа, скоростите на които са в интервала от v до $v + dv$. Функцията $f(v)$ се нарича *функция на разпределение на молекулите по скорости*. Физическият смисъл на функцията на разпределение се вижда от равенство (4.2) при $dv = 1$.

Стойността на функцията на разпределение $f(v)$ е равна на частта от молекулите в единица обем, които имат скорости в интервал с големина единица в близост до скоростта v .

Величината $\frac{dn}{n}$, както и функцията на разпределение $f(v)$ имат смисъл на *вероятности*.

Величината $dW = \frac{dn}{n}$ е равна на *вероятността* коя да е от молекулите, намиращи се в единица обем, да има скорост в интервала от v до $v + dv$. Аналогично стойността на $f(v)$ е равна на *вероятността* коя да е от молекулите, намиращи се в единица обем, да има скорост в

интервал с големина единица в близост до скоростта v . Затова тя се нарича *плътност на вероятността*.

2. Закон на Максвел за разпределение на молекулите по големината на скоростта

Може да се докаже, че за идеален газ:

$$(4.3) \quad dn_v = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv$$

$$(4.4) \quad \frac{dn_v}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$$

Този резултат представлява *законът на Максвел за разпределение на молекулите на газ по големината на скоростта*.

Функцията на разпределение на Максвел има вида:

$$(4.5) \quad \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2$$

Тя определя частта от молекулите в единица обем на газа, скоростите на които се намират в интервал единица около дадена стойност.

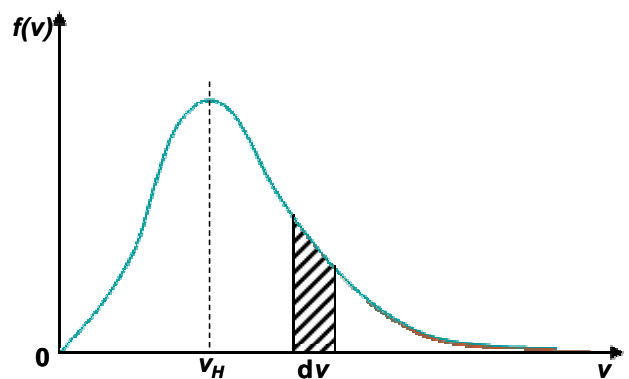
Графично функцията на разпределение на Максвел е представена на фиг. 4.1.

Веднага се вижда, че при

$$v \rightarrow 0 \Rightarrow f(v) \rightarrow 0,$$

$$v \rightarrow \infty \Rightarrow f(v) \rightarrow 0,$$

т.е. няма неподвижни молекули както и молекули с много големи скорости. Функцията на разпределение има максимум при някаква стойност v_H . Това означава, че най-голяма



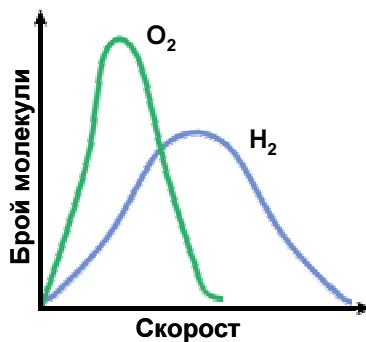
Фиг. 4.1

част от всички молекули на газа се движат със скорости, стойностите на които са близки до v_H . Може също така да се каже, че вероятността молекулите на газа да се движат със скорости, близки до v_H , е най-голяма. Затова скоростта v_H , която съответства на максимума на кривата на разпределение на Максвел, се нарича *най-вероятна скорост*.

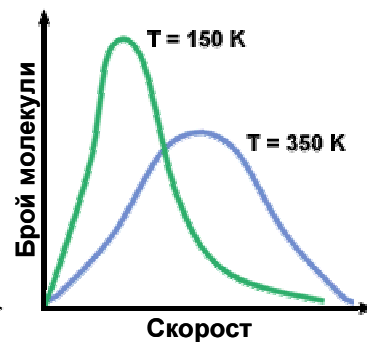
Използвайки кривата на разпределение на молекулите по скорости, може графично да се определи частта от молекулите $\frac{dn}{n}$ в единица обем на газа, скоростите на които лежат в даден интервал dv . Тя е равна на площта на заштрихованата област на графиката на фиг. 4.1 с основа dv и височина $f(v)$. Цялата площ, ограничена от кривата на разпределение и оста на скоростите, дава общия брой молекули в единица обем.

Както се вижда от формула (4.5) видът на кривата на разпределение зависи от природата на газа (във формулата участва масата на молекулите m) и от температурата T .

На фиг. 4.2.a) са представени кривите на разпределение на молекулите на водорода и кислорода при еднаква температура. С увеличаване на атомната (молекулната маса) на газовете, максимумът в кривата на разпределение се измества към по-малките скорости и става по-висок.



Фиг. 4.2.a)



Фиг. 4.2.б)

На фиг. 4.2.б) са представени графики на функцията на разпределение за азота при различни температури. При повишаване на температурата скоростите на молекулите нарастват, така че всяка крива се отмества към страната на по-големите скорости. Но площта, ограничена от кривата и оста на скоростите, остава постоянна. Затова максимумът на кривата при повишаване на температурата намалява.

Разпределението на Максвел е равновесно разпределение. Поради това при неговото извеждане не е необходимо да се отчитат ударите между молекулите – при равновесното състояние броят на молекулите, които в следствие на удар увеличават скоростта си, е равен на броя на молекулите, които при удар намаляват скоростта си.

Използвайки разпределението на Максвел, може да се даде по-точно определение на понятието хаотично топлинно движение. *Движението на молекулите е напълно неспорядно (хаотично), ако техните скорости се разпределят по закона на Максвел.*

3. Характеристични скорости на молекулите

Използвайки функцията на разпределение на Максвел, могат да се определят редица величини, важни за молекулната физика.

➤ Средна аритметична скорост. По определение *средната аритметична скорост \bar{v} е равна на отношението от сумата на скоростите на всички молекули в единица обем и броя на молекулите в този обем.*

$$(4.6) \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

➤ Средна квадратична скорост. За да се намери средната квадратична скорост на молекулите $\bar{v} = \sqrt{\bar{v}^2}$, е необходимо да се изчисли отношението на сумата от квадратите на скоростите на молекулите в единица обем и броя на молекулите в този обем.

$$(4.7) \quad \bar{v} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

➤ Най-вероятна скорост. Тази скорост съответства на максимума на кривата на разпределение на Максвел. При определянето ѝ приравняваме на нула производната от функцията на разпределение:

$$\frac{d}{dv} f(v) = \frac{d}{dv} \left[\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \right]$$

$$\frac{d}{dv} \left[v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \right] = 0$$

$$2v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \left(1 - \frac{mv^2}{kT}\right) = 0$$

Това равенство е изпълнено при $v = 0$ или $v = \infty$ или при условие, че $1 - \frac{mv^2}{kT} = 0$.

Първите две условия не съответстват на максимума на кривата на разпределение. Следователно най-вероятната скорост определяме от израза:

$$1 - \frac{mv^2}{kT} = 0$$

$$(4.8) \quad v_H = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

4. Формула на Максвел за относителните скорости

При решаването на редица задачи е удобно разпределението на Максвел да се прилага не в абсолютни единици за скоростите на молекулите, а като се въведе величината *относителна скорост*:

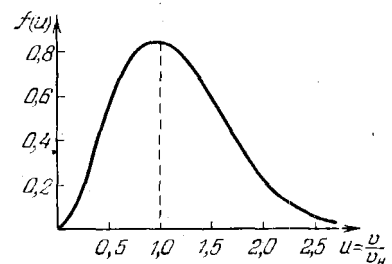
$$(4.9) \quad u = \frac{v}{v_H}$$

Тогава уравнението на Максвел може да се запише във вида:

$$(4.10) \quad \frac{dn}{n du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2$$

То е универсално. Функцията на разпределение не зависи нито от вида на газа, нито от температурата. Следователно във всички случаи разпределението на Максвел се представя с една крива (фиг. 4.3). Стойностите на функцията

$\frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2$ могат да бъдат предварително изчислени за различни u и табулирани.



Фиг. 4.3

Пример 1: Да се намери частта от молекулите на азота, които при стайна температура (300 К) имат скорости в интервала между 275 m/s и 276 m/s.

Първо намираме най-вероятната скорост

$$v_H = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2.8,314.300}{28.10^{-3}}} \approx 394 \text{ m/s}$$

Относителната скорост е равна на

$$u = \frac{v}{v_H} = \frac{275}{394} \approx 0,7$$

От израза $u = \frac{v}{v_H}$ следва, че $du = \frac{dv}{v_H}$

В дадения случай $du = \frac{1}{394} = 0,0025$.

По графиката се намира, че на относителна скорост $u = 0,7$ съответства стойност на функцията

$$\frac{dn}{n du} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} = 0,677$$

$$\frac{dn}{n} = 0,677 \cdot 0,0025 = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

Следователно само 0,17% от всички молекули притежават скорости в указания в задачата интервал.

Пример 2: Интересна задача, свързана с разпределението на молекулите по скорости, е определянето на частта от всички молекули, скоростите на които превишават дадена. Отново е удобно да се използва разпределението на Максвел по относителни скорости.

$$\frac{n_{>u}}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} z^2 e^{-z^2} dz,$$

където $n_{>u}$ - е броя на молекулите, относителните скорости на които са по-големи от зададено u . Така например броят на молекулите, чиито скорости превишават най-вероятната, съставляват 57,24% от всички молекули. Това означава, че кривата на разпределение на Максвел не е симетрична по отношение на максимума.

5. Разпределение на молекулите по кинетична енергия

Разпределението на Максвел може да се изрази и чрез кинетичната енергия на молекулите. От връзката между скорост и кинетична енергия:

$$\epsilon_k = \frac{mv^2}{2}$$

Може да се изразят скоростта v и dv

$$v = \sqrt{\frac{2\epsilon_k}{m}}, \quad dv = \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_k}} d\epsilon_k$$

$$\frac{dn_{\epsilon}}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\epsilon_k}{kT}\right) \frac{2\epsilon_k}{m} \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{1}{\sqrt{\epsilon_k}} d\epsilon_k$$

$$(4.11) \quad \frac{dn_{\epsilon}}{n} = 2 \sqrt{\frac{\epsilon_k}{\pi(kT)^3}} \exp\left(-\frac{\epsilon_k}{kT}\right) d\epsilon_k$$

Последното равенство представлява разпределението на молекулите по кинетична енергия. То дава частта от молекулите на газа, които притежават кинетични енергии в интервала $(\epsilon_k, \epsilon_k + d\epsilon_k)$.

6. Експериментална проверка на закона за разпределение на молекулите

Първото експериментално определяне на скоростта на молекулите било изпълнено от немския учен Щерн в 1920г. Принципната постановка на този метод е следната (фиг. 4.4):

Платинов проводник се покрива с тънък слой сребро. При протичане на електричен ток по проводника среброто се изпарява, като атомите му излитат радиално от повърхността на проводника. Коаксиално на проводника е разположен цилиндър А с радиус r и много тесен прорез (диафрагма), успореден на проводника. През този прорез минава тесен сноп частици, който се отлага върху вътрешната повърхност на цилиндъра В с радиус $R \gg r$. В прибора се създава висок вакуум. Ако цилиндрите се въртят с ъглова скорост ω , следите на отложено сребро ще са отместени на разстояние ΔS спрямо следите при неподвижни цилиндри. Тогава

$$\Delta t = \frac{R-r}{\bar{v}} \quad (\bar{v} \text{ е средната скорост на атомите})$$

$$\Delta S = \omega R \Delta t = \frac{\omega R(R-r)}{\bar{v}}, \quad \text{откъдето}$$

$$\bar{v} = \frac{\omega R(R-r)}{\Delta S}$$

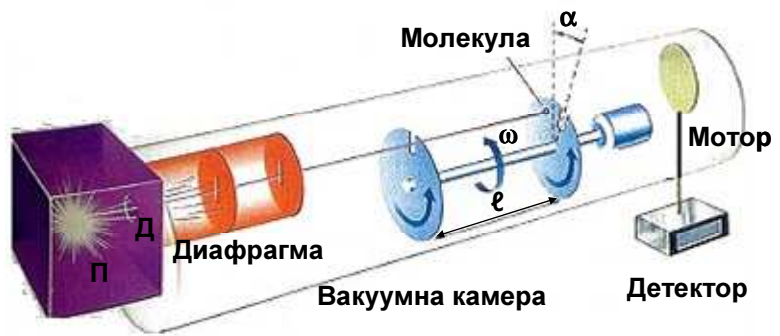
Ъгловата скорост на въртене на цилиндрите е $\omega \sim 2700 \text{ min}^{-1}$. Средната скорост на атомите на среброто при температурата на опита е $\sim 650 \text{ m/s}$.

Напластяването на среброто е с размити краища поради разкичните скорости на атомите: следите на по-бързите атоми са по-малко отместени, а на по-бавните са повече отместени. По принцип може да се определи и разпределението по скорости, ако се измери дебелината на слоя в различните му части, но този метод не дава голяма точност.

Може да се изследва и температурната зависимост на средната скорост на атомите, като се изменя големината на тока. Оказва се, че $\bar{v} \sim \sqrt{T}$.

За експериментално изследване на разпределението на Максвел се прилага метод с механичен селектор на скоростите. Принципната постановка на метода е следната (фиг. 4.5):

В достатъчно дълга стъклена тръба на обща ос са закрепени два диска с прорези. Разстоянието между дисковете е равно на ℓ , а ъгловото отместване между тях – на α . В тръбата се създава висок вакуум. Изследваното вещество се изпарява в пещта П, а диафрагмата Д отделя тесен сноп изпарени атоми. Ако дисковете се въртят с ъглова скорост ω , само



Фиг. 4.5

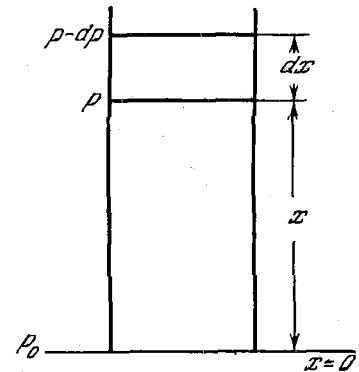
атомите, които могат да изминат разстоянието ℓ за време $\Delta t = \frac{\alpha}{\omega}$, за което системата се завърта на ъгъл α , ще минат и през двата прореза и ще се отложат върху екрана Е. Скоростта на тези атоми трябва да има големина $v = \frac{\ell}{\Delta t} = \frac{\omega \ell}{\alpha}$.

Като се изменя ъгловата скорост ω и се измерва плътността на следата върху екрана, може да се определи отношението на броя на атомите с различна скорост. Резултатите потвърждават разпределението на Максвел.

7. Барометрична формула

Хаотичното молекулно движение довежда до равномерно разпределение на частиците на идеалния газ в обема на съда, така че всяка единица обем съдържа средно еднакъв брой частици. В равновесно състояние налягането и температурата на газа също са еднакви в целия обем. Но това е валидно само в случаите, когато на молекулите не действат външни сили.

Да разгледаме вертикален стълб газ (например въздух), намиращ се под действие на силата на тежестта (фиг. 4. 6). Нека на повърхността на Земята, където $x = 0$, налягането да бъде равно на p_0 , а на височина x - да бъде p . При изменение на височината с dx , налягането се изменя с dp . Както е известно, налягането на въздуха на някаква височина е равно на теглото на въздушния стълб, намиращ се над тази височина, и имащ площ 1. Затова dp е равно на разликата от теглата на стълба въздух над площ, равна на единица, на височина x и $x + dx$, т.е. равно е на теглото на стълб въздух с височина dx и площ на основата единица



Фиг. 4.6.

$$dp = -\rho g dx$$

където ρ е плътността на въздуха, а g - земното ускорение. Знакът „-“ означава, че с увеличаване на височината x , налягането намалява.

Плътността ρ на газа е равна на произведението от масата на молекулите m и броят им в единица обем n .

$$\rho = mn$$

От основното уравнение на молекулно-кинетичната теория е известно, че

$$n = \frac{p}{kT}$$

Следователно

$$\rho = \frac{mp}{kT}$$

$$dp = -\frac{mg}{kT} p dx$$

Това уравнение може да се запише във вида:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{kT} dx$$

Ако считаме, че във височина температурата не се изменя (което изобщо е невярно), то интегрирайки това уравнение, получаваме:

$$\ln p = -\frac{mg}{kT} x + \ln C,$$

където C е интеграционна константа. Тогава

$$p = Ce^{-\frac{mg}{kT} x}$$

Константата C се определя от условието, че при $x = 0$, $p = p_0$. Тогава $C = p_0$.

Следователно търсената зависимост на налягането на въздуха от височината над земната повърхност има вида:

$$p = p_0 e^{-\frac{mg}{kT}x}$$

Като отчетем, че $m = \frac{\mu}{N_A}$, получаваме

$$(4.12) \quad p = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT}x}$$

Уравнението показва законът на намаляване на налягането с височината и се нарича *барометрична формула*. Ясно е, че намаляването на налягането става по експоненциален закон. Барометричната формула се използва за определяне на определена височина над Земята чрез измерване на налягането на тази височина и на морското ниво.

Тъй като при постоянна температура налягането и концентрацията на молекулите са пропорционални,

$$(4.13) \quad n = n_0 e^{-\frac{\mu g}{RT}x}$$

От закона се вижда, че:

- при дадена височина h концентрацията намалява с понижаване на температурата, като при $T \rightarrow 0 \Rightarrow n(h) \rightarrow 0$ (молекулите се разполагат близо до земната повърхност)
- при високи температури концентрацията слабо намалява с височината (почти равномерно разпределение).

Тези особености на разпределението (4.13) могат да се обяснят качествено, като се има предвид, че всяко конкретно разпределение на молекулите по височина се установява в резултат на действието на два фактора:

- Силата на тежестта се стреми да разположи молекулите в близост до земната повърхност.
- Топлинното движение (което се характеризира с kT) се стреми да разпредели молекулите равномерно по всички височини

При голяма маса на молекулите и ниска температура преобладава първата тенденция и молекулите се разпределят в близост до земната повърхност. При висока температура преобладава топлинното движение, поради което изменението на концентрацията с височина е много слабо.

8. Опит на Перен

Формула (4.13) е използвана от Перен за опитна проверка на барометричната формула и за определяне на числото на Авогадро. Перен предполага, че не големи браунови частици, намиращи се в течност и подложени на силата на тежестта, ще имат същото разпределение във височина както молекулите на газа. Той подготвил емулсия от частици и приблизително еднакви размери и сферична форма. С помощта на микроскоп с много малка дълбочина на рязкост наблюдавал разпределението на частиците по височина. За тази цел фокусирал микроскопа върху слоеве от емулсията на различна височина (дълбочина). Перен броял частиците в отделните слоеве. Многократните измервания потвърдили, че действително концентрацията на частиците намалява с височината по експоненциален закон, но като се отчита и действащата им архимедова сила.

Ако масата на частицата е m , то отчитайки подемната сила на Архимед, теглото е:

$$mg\left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right),$$

където ρ_0 е плътността на веществото на частицата, а ρ - плътността на течността, в която тя е потопена. Така формула (2) добива вида:

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{mg\left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right)x}{kT}\right]$$

Тогава отношението на концентрациите n_1 и n_2 в два слоя на емулсията, намиращи се на дълбочини x_1 и x_2 ще бъде

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left[-\frac{mg\left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right)(x_1 - x_2)}{kT}\right]$$

От последното отношение може да се определи константата на Болцман, ако се измерят масата на частиците, тяхната плътност, плътността на течността и температурата. След логаритмуване

$$k = \frac{m\left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right)g(x_2 - x_1)}{T \ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right)}$$

9. Разпределение на молекулите по потенциална енергия

Величината mgx в закона (2) представлява стойността на потенциалната енергия на една молекула, която се намира на височина x над земната повърхност (при нормировка $\epsilon_p = 0$ при $x = 0$), т.е. $\epsilon_p = mgx$.

Следователно законът (4.13) за разпределението на молекулите по височина може да се разглежда и като закон за разпределение по стойността на потенциалната им енергия в земното гравитационно поле

$$(4.14) \quad n = n_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_p}{kT}\right)$$

n - концентрацията на молекулите в място, където потенциалната им енергия е ϵ_p , n_0 - концентрацията на молекулите в място, където $\epsilon_p = 0$.

От (4.14) следва, че при фиксирана температура концентрацията на молекулите намалява при нарастване на потенциалната им енергия, а колкото по-ниска е температурата, толкова по-значително е това намаляване.

Болцман е доказал, че разпределението (4.14) е в сила за общия случай на система от множество еднакви частици, които са в състояние на хаотично движение при температура T и се намират в консервативно силово поле. Законът (4.14) изразява баланса между хаотичното топлинно движение на частиците и действието на външните сили върху тях.

10. Обобщен закон на Максвел-Болцман

В класическата теория пълната енергия ϵ на молекулите на газа представлява сума от кинетичната и потенциалната им енергия. Първата се явява функция само на скоростта - $\epsilon_k(\mathbf{v}) = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$, а втората – функция само на координатите - $\epsilon_p(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$. Следователно пълната механична енергия е

$$\epsilon = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + \epsilon_p(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$$

Вероятността молекулата да има скорост в интервала от \mathbf{v} до $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ и в същото време да се намира в обем от пространството $d\mathbf{x}d\mathbf{y}d\mathbf{z}$ може да се представи във вида

$$(4.15) \quad \frac{dn_\epsilon}{n} = f(\mathbf{v}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})d\mathbf{v}d\mathbf{x}d\mathbf{y}d\mathbf{z} = A \exp\left(-\frac{\epsilon_k + \epsilon_p}{kT}\right)d\mathbf{v}d\mathbf{x}d\mathbf{y}d\mathbf{z},$$

където константата A се определя от условието за нормировка. Функцията на разпределение съдържа два множителя - $\exp\left(-\frac{\epsilon_k}{kT}\right)$ и $\exp\left(-\frac{\epsilon_p}{kT}\right)$. Първият характеризира разпределението на молекулите по скорости и се явява разпределението на Максвел, а втория – разпределението по координати във външно силово поле. Зависимостта (4.15) обикновено се нарича *разпределение на Максвел-Болцман*.

Често разпределението на Максвел-Болцман се записва във вида:

$$dn_\epsilon = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m}{2kT}\left(v^2 + \frac{2\epsilon_p}{m}\right)\right] v^2 d\mathbf{v}$$