Максвелова расподела брзина

Најједноставнији молекулски систем за проучавање је разређени гас. Он се проучавао у 19 веку, пре него што је било директних експерименталних доказа о постојању молекула. Тада је формулисана молекулска хипотеза која тврди да свака макроскопска запремина садржи огроман број молекула. У разређеном гасу, укупна запремина молекула је много мања од запремине суда. Међумолекулске интеракције су само важне током кратког времена судара и могу се занемарити у осталим тренуцима. Средње време судара је много мање од времена између судара.
Ове претпоставке нам сугеришу да међумолекулске интеракције немају важну улогу у особинама разређених гасова. Зато разређени гас можемо поистоветити са идеалним гасом у коме молекули не интерагују. Судари између молекула доводе до размене кинетичке енергије молекула што је пресудно за успостављање равнотеже. Максвел је био међу првима који је схватио да молекули разређеног гаса немају исте брзине него постоји расподела брзина. Он је први увео статистички модел у физици да би разматрао расподелу брзина. У том моделу, брзина неког молекула је случајни вектор са густином расподеле вероватноће $f(\vec{v})=f(v_x,v_y,v_z)$. Брзина сваког молекула је реализација те случајне промењиве.
Да би одредио $f(\vec{v})$, Максвел је увео у обзир две физичке претпоставке:

1. Молекулске брзине су изотропне у одсуству спољних сила
2. Компоненте брзине су независне случајне промењиве

Прва претпоставка се односи на непостојање преферентног правца брзина а друга претпоставка тврди да вредност брзине дуж једне осе не утиче на вредност брзине дуж друге осе. Из ове две претпоставке произилази да су молекули равнотежног гаса у стању које је најмање организовано, тј. највише хаотично.

Маргиналне густине расподеле вероватноће су $f_x(v_x)$, $f_y(v_y)$ и $f_z(v_z)$. Пошто су оне независне важи $f(v_x,v_y,v_z)=f_x(v_x)f_y(v_y)f_z(v_z)$. Из прве претпоставке следи да су оне међусобно једнаке, тј. да је $f(v_x,v_y,v_z)=f_x(v_x)f_x(v_y)f_x(v_z)$. Такође следи да је $f_x(v_x)=f_x(v_x^2)$ јер расподела не зависи од правца брзине. Из истог разлога важи $f(v_x,v_y,v_z)=f(v_x^2+v_y^2+v_z^2)$, одакле је $f(v_x^2+v_y^2+v_z^2)=f_x(v_x^2)f_x(v_y^2)f_x(v_z^2)$. Парцијални изводи овог израза по v_x^2, v_y^2 и v_z^2 су

$$\frac{\partial f(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{\partial(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}=\frac{\partial f_x(v_x^2)}{\partial v_x^2}f_x(v_y^2)f_x(v_z^2)$$

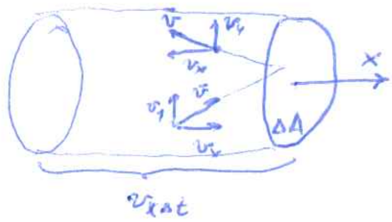
$$\frac{\partial f(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{\partial(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}=\frac{\partial f_x(v_y^2)}{\partial v_y^2}f_x(v_x^2)f_x(v_z^2)$$

$$\frac{\partial f(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{\partial(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}=\frac{\partial f_x(v_z^2)}{\partial v_z^2}f_x(v_x^2)f_x(v_y^2)$$

Све три једначине имају исту леву страну, одакле су њихове десне стране једнаке. Дељењем десних страна са $f_x(v_x^2)f_x(v_y^2)f_x(v_z^2)$ добијамо $\frac{1}{f_x(v_x^2)}\frac{\partial f_x(v_x^2)}{\partial v_x^2}=\frac{1}{f_x(v_y^2)}\frac{\partial f_x(v_y^2)}{\partial v_y^2}=\frac{1}{f_x(v_z^2)}\frac{\partial f_x(v_z^2)}{\partial v_z^2}=B$, где је $B>0$ константа. Решење сваке једначине је $f_x(v_x)=Ae^{\pm Bv_x^2}$, узимамо знак минус

Због тога је потребно да $f(v_x)$ буде нормирана функција: $1=\int_{-\infty}^{\infty} A e^{-Bv_x^2}\,dv_x = A\sqrt{\frac{\pi}{B}} \Rightarrow A=\sqrt{\frac{B}{\pi}}$.
Заменом у f добијамо $f(\vec v) = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-Bv^2}$.

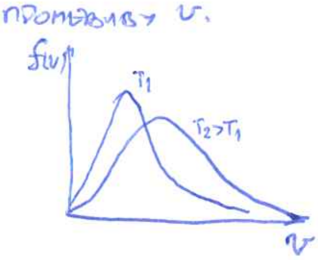
Да би одредили константу B, потребно је да нађемо израз који повезује температуру гаса и средњу квадратну брзину молекула. У вези са тим, размотримо малу површину ΔA на зиду суда у односу од које се еластично рефлектују молекули гаса. Нека је површина ΔA нормална на x осу. Промена импулса услед рефлексије једног молекула је $\Delta p = 2p_x = 2mv_x$. Број молекула који су током времена Δt рефлектовани од те површине једнак је броју молекула који се могу њој приближити током времена Δt. Ако је молекулска густина n, онда је тај број $n\cdot v_x \Delta t \Delta A$. Немају сви молекули исту брзину, него је удео молекула са брзином v_x: $v_x f(\vec v)\,d^3v$, уз услов $v_x>0$ јер нас интересују само молекули који се приближавају површини а не удаљавају. Укупна промена импулса по времену Δt и површини ΔA једнака је притиску гаса на зид суда: $P = \int_{v_x>0} 2m v_x n v_x f(\vec v)\,d^3v = mn\int v_x^2 f(\vec v)\,d^3v = mn\langle v_x^2\rangle = \frac{mn\langle v^2\rangle}{3}$.

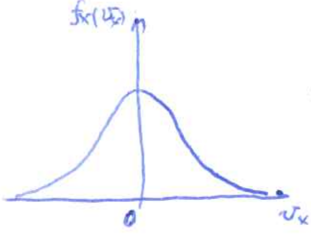


Овде смо искористили да је $f_x(v_x)$ симетрична расподела око нуле и да су густине расподеле вероватноће по компонентама исте. Пошто је за разређен гас $P=nkT$, следи да је $\langle v^2\rangle = \frac{3kT}{m}$.
Искористимо услов за средњу квадратну брзину $\frac{3kT}{m} = \int v^2 f(\vec v)\,d^3v = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\int e^{-Bv^2} v^2\,d^3v$

$$= \left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty e^{-Bv^2} v^4\, 4\pi\, dv = \left\{\begin{array}{l} x = Bv^2 \\ v=\sqrt{\frac{x}{B}} \\ dv = \frac{dx}{2\sqrt{Bx}}\end{array}\right\} = 4\pi\left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty e^{-x}\frac{x^2}{B^2}\frac{dx}{2\sqrt{Bx}} = \frac{2}{\pi^{\frac12}B}\int_0^\infty x^{\frac32}e^{-x}\,dx = \frac{2}{\pi^{\frac12}B}\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\sqrt{\pi} = \frac{3}{2B}$$

Одатле је $B=\frac{m}{2kT}$ а $f(v_x,v_y,v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac32} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}}$. Маргиналне густине расподеле вероватноће су Гаусове расподеле $f_x(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac12} e^{\frac{-mv_x^2}{2kT}}$. Често нас интересује густина расподеле вероватноће интензитета брзине $f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac32} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$. Ова расподела се добија када се изврши трансформација из декартовских v_x, v_y, v_z у сферне v, θ, φ и одреди маргинална расподела за променљиву v.





Зашто расподела сваке компоненте брзине f_x има максимум у нули а расподела $f(v)$ за $v=0$ има вредност нула? То се дешава због Јакобијана $|J| = v^2\sin\theta$, тј. однос елементарних запремина у сферним и декартовским координатама расте као v^2, са увећањем v. Пошто је $v^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2$, што веће v, то постоји више различитих комбинација вредности v_x, v_y, v_z које ће дати v.

Максвелова расподела брзина је експериментално потврђена у експериментима са молекулским сноповима и селекторима брзина. Показано је да она не зависи од врсте молекула коришћених у експериментима.