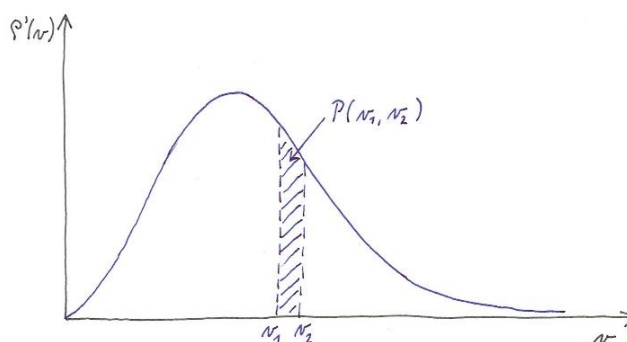


## Poznámky k Maxwellovu rozdělení rychlostí

Odvodili jsme vztah pro hustotu pravděpodobnosti výskytu molekuly s určitou velikostí rychlosti  $v$ :

$$\rho'_v = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (1)$$

Závislost  $\rho'_v$  na rychlosti (při určité teplotě) je načrtnuta na následujícím obrázku:



Obr. 1. Závislost hustoty pravděpodobnosti  $\rho'_v$  na rychlosti.

V klasické fyzice (kam Maxwellovo rozdělení rychlostí patří) není žádné omezení na velikost rychlosti. Rychlost molekul tedy může nabývat libovolných hodnot (když se ale podíváte na obr. 1 vidíte, že pravděpodobnost toho, že molekula bude mít hodně velkou rychlost je velmi malá.

Graf na obrázku ale nemá měřítko na osách a těžko si jenom podle něj uděláme nějakou představu o velikostech rychlostí a pravděpodobnosti jejich výskytu v plynu. Pojďme se tedy na závislost z obr. 1 podívat podrobněji.

Velikost plochy pod křivkou (v obr. 1) udává pravděpodobnost, se kterou je v plynu k nalezení molekula s hledanou rychlostí. V obrázku je zakreslena pravděpodobnost výskytu molekuly s rychlostí z intervalu  $\langle v_1, v_2 \rangle$ . Je zřejmé, že nemá dost dobrý smysl ptát se ne to, jaká je pravděpodobnost, že molekula plynu bude mít rychlost přesně  $v$ . Pravděpodobnost by vyšla nulová. (Tím ale není řečeno, že v plynu molekula s danou rychlostí není, jenom naše teorie neumí pravděpodobnost výskytu molekuly s přesně danou velikostí rychlosti určit.) Musíme se tedy vždy ptát, jaká je pravděpodobnost, že velikost rychlosti padne do určitého intervalu velikostí rychlostí. Plocha pod křivkou v celém rozsahu rychlostí, tedy od nuly až do nekonečna, je rovna jedničce. Význam tohoto tvrzení je takový, že pravděpodobnost toho, že molekula má nějakou (jakkoli velkou) rychlost je 1, tedy molekula s nějakou velikostí rychlosti v plynu s jistotou je.

Maximum závislosti hustoty pravděpodobnosti odpovídá rychlosti, které celkem přirozeně říkáme **nejpravděpodobnější rychlost**. Určíme, jak velká tato rychlost je a tím získáme představu o škále rychlostí na vodorovné ose grafu z obrázku 1.

## Nejpravděpodobnější rychlost

Jak již bylo naznačeno, nejpravděpodobnější rychlost odpovídá maximu závislosti hustoty pravděpodobnosti velikosti rychlosti, která je dána rovnicí (1) (jde o závislost na rychlosti). Maximum určíme jednoduše tak, že (1) zderivujeme podle rychlosti a derivaci položíme rovnu nule:

$$\begin{aligned}\frac{d\rho'_v}{dv} &= 0 \\ 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(2ve^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} - v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \cdot \frac{m}{2k_B T} \cdot 2v\right) &= 0 \\ 1 &= v^2 \cdot \frac{m}{2k_B T} \\ v &= \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}.\end{aligned}$$

Tuto rychlost, která odpovídá námi hledané nejpravděpodobnější rychlosti budeme značit  $v_p$ .

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (2)$$

Vypočítejme velikost nejpravděpodobnější rychlosti pro teplotu 295 K, což odpovídá „pokojové teplotě“ 22 °C. Vybereme si molekulu dusíku – dusík je ve vzduchu nejvíce zastoupeným plynem.

Vztah (2) nejprve převedeme na tvar, který je pro výpočet příjemnější. Využijeme k tomu známý vztah mezi důležitými konstantami:

$$R = k_B \cdot N_A,$$

$k_B$  – Boltzmannova konstanta ( $\doteq 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ),

$N_A$  – Avogadrova konstanta ( $\doteq 6,022 \cdot 10^{23}$ ),

$R$  – plynová konstanta ( $\doteq 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{mN_A}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_m}},$$

kde  $M_m$  je molární hmotnost.

Molární hmotnost dusíku je přibližně  $14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . vezmeme v úvahu, že dusík ve vzduchu je tvořen dvouatomovými molekulami a dostaneme:

$$v_p = \sqrt{\frac{2 \cdot 8,314 \cdot 295}{28 \cdot 10^{-3}}} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \doteq 419 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}.$$

Nejpravděpodobnější rychlost molekuly dusík ve vzduchu při pokojové teplotě je srovnatelná s rychlostí projektilu vystřeleného ze samopalu (což je zhruba  $490 \text{ ms}^{-1}$ ).

Získali jsme tedy druhou rychlost, kterou je možné charakterizovat pohyb molekul plynu (první takovou rychlostí, s níž jsme se setkali, byla střední kvadratická rychlost).

Pohyb molekul plynu je možné charakterizovat také střední rychlostí molekuly.

### **Střední rychlost molekul plynu**

Tuto hodnotu rovněž určíme pomocí vztahu pro hustotu pravděpodobnosti velikosti rychlosti. Konkrétně takto (výpočet střední hodnoty veličiny s použitím hustoty pravděpodobnosti této veličiny jsme si už objasnili dříve):

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot \rho(v) dv \quad (3)$$

(Pro jistotu připomínám, že čárka u  $\rho$  označuje, že jde o hustotu pravděpodobnosti velikosti rychlosti. Písmenko  $\rho$  bez čárky jsme při odvozování Maxwellova rozdělení použili pro hustotu pravděpodobnosti rychlosti, kde byl důležitý i směr vektoru rychlosti.)

Po dosazení do (3) dostaneme:

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

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

Jistě jste poznali, že zde vystupuje Poissonův integrál („ $I_3$ “). O Poissonově integrálu byla v přednášce řeč.

Po dosazení hodnoty pro  $I_3$  a úpravě dostaneme:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{k_B T}{m}} \quad (4)$$

### **Charakteristické rychlosti molekul plynu**

Pohyb molekul plynu lze popsat třemi charakteristickými rychlostmi: nejpravděpodobnější rychlostí  $v_p$ , střední rychlostí  $\langle v \rangle$  a střední kvadratickou rychlostí  $v_k$ . Platí pro ně:

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_m}}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}}$$

$$v_k = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}$$

Velikosti těchto rychlostí (při dané teplotě) se trochu liší. Pokud je seřadíme podle velikosti (od nejmenší k největší), platí:

$$v_p < \langle v \rangle < v_k .$$

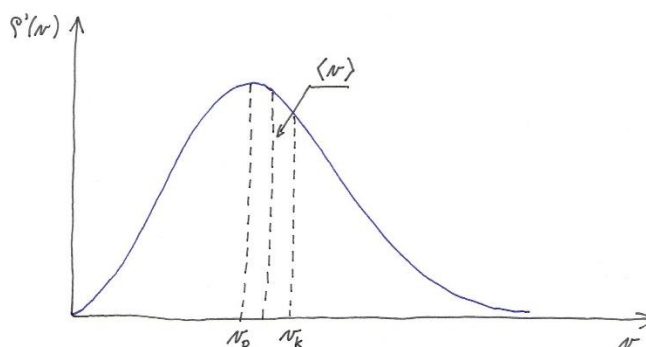
Připomeňme si ještě jejich fyzikální význam:

**Nejpravděpodobnější rychlost  $v_p$**  je rychlost, kterou molekula plynu má s největší pravděpodobností. (Zkuste si sami vypočítat, jaká část molekul plynu má při pokojové teplotě velikost rychlosti např.  $v_p \pm 5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , abyste si udělali představu, co to znamená, když řekneme, že molekula má s největší pravděpodobností právě tuto rychlost, výsledek vás možná překvapí.)

**Střední rychlost  $\langle v \rangle$**  představuje průměrnou velikost rychlosti, kterou molekuly v plynu při dané teplotě mají.

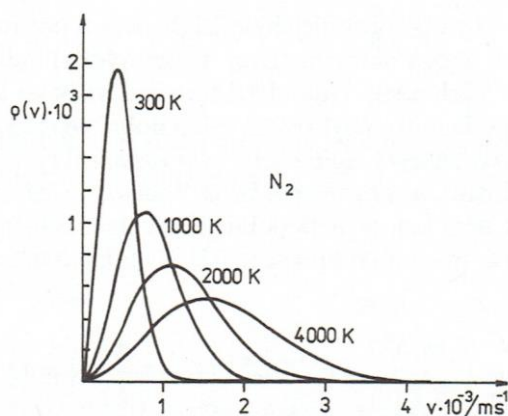
**Střední kvadratická rychlost  $v_k$**  – tuto rychlost by musela mít každá molekula v plynu, aby celková kinetická energie plynu (v našem případě je to zároveň vnitřní energie plynu) byla stejná, jako je tomu při rozdělení rychlostí molekul, kterou popisuje Maxwellovo rozdělení rychlostí.

Charakteristické rychlosti můžeme načrtnout do grafu hustoty pravděpodobnosti velikosti rychlosti:



Obr. 2. Charakteristické rychlosti

Položme si ještě otázku, jak se mění graf hustoty pravděpodobnosti při změně teploty.



Obr. 3. Teplotní závislost rozdělení rychlostí pro molekuly dusíku.

Na obr. 3 jsou znázorněny grafy průběhu hustoty pravděpodobnosti při čtyřech teplotách pro dusík. Platí, že plochy pod všemi křivkami jsou stejně veliké a je vidět, že s rostoucí teplotou jsou křivky „širší“ a „nižší“. (V obrázku 3, který je převzat z knihy Svoboda, E., Bakule, R.: *Molekulová fyzika*. Academia, Praha 1992, je hustota pravděpodobnosti značena „bez čárky“, tedy  $\rho(v)$ .)

Snadno můžeme zjistit, jak se mění „výška“ pravděpodobnostní funkce s hodnotou nejpravděpodobnější rychlosti. Dosadíme-li ze (2) do (1), dostaneme závislost maximální hodnoty hustoty pravděpodobnosti na nejpravděpodobnější rychlosti:

$$\rho'_{v_p} = \frac{4}{e\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{v_p} \quad (5)$$

Pokud bychom tedy do grafu vynesli pouze hodnoty maxim křivek hustoty pravděpodobnosti v závislosti na velikosti nejpravděpodobnější rychlosti, zjistili bychom, že výška křivek hustoty pravděpodobnosti se snižuje hyperbolicky s rostoucí nejpravděpodobnější rychlostí.

### Rozdělení složek rychlosti (molekul ideálního plynu)

Na závěr se ještě podíváme na to, jak jsou rozděleny složky rychlostí molekul. Vrátime se ke vztahu pro hustotu pravděpodobnosti rychlosti, který jsme odvodili ještě před tím, než jsme se začali zajímat o rozdělení molekul podle velikosti rychlosti:

$$\rho(v) = A \cdot e^{-\alpha v^2} \quad (6)$$

Pro konstanty  $A$ ,  $\alpha$  jsme našli vztahy:

$$A = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2},$$

$$\alpha = \frac{m}{2k_B T}.$$

Po dosazení těchto vztahů do (6) dostaneme:

$$\rho(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (7)$$

Pomocí tohoto vztahu pro hustotu pravděpodobnosti rychlosti můžeme určit pravděpodobnost s jakou budou složky rychlostí současně nabývat hodnot z intervalů  $v_x$  až  $v_x+dv_x$ ,  $v_y$  až  $v_y+dv_y$ ,  $v_z$  až  $v_z+dv_z$ :

$$P(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z$$

a s využitím vztahu  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  můžeme předchozí rovnici přepsat:

$$P(\dots) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2\pi k_B T}} dv_x dv_y dv_z.$$

Předchozí rovnici upravíme do užitečného a názorného tvaru:

$$P(\dots) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_B T}} dv_y \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_B T}} dv_z \quad (8)$$

V tomto výrazu je první součinitel (na pravé straně) funkcí pouze x-ové složky rychlosti, druhý y-ové složky a třetí z-ové složky. Pravděpodobnost toho, že molekula má rychlost s předepsanými hodnotami složek rychlostí je tedy dána součinem tří součinitelů, z nichž každý je funkcí jiné proměnné.

Předpokládáme, že u náhodně vybrané molekuly je pravděpodobnost toho, že libovolná složka rychlosti má hodnotu v předepsaném intervalu **nezávislá** na tom, s jakou pravděpodobností padnou velikosti druhých dvou složek rychlosti do libovolných intervalů. Každý ze součinitelů v rovnici (8) vyjadřuje pravděpodobnost výskytu složky rychlosti z předepsaného intervalu. Neexistuje přitom souvislost mezi výskytem hodnot jednotlivých složek a jde o nezávislé jevy. Využijeme toho, že pravděpodobnost současného výskytu několika předem zvolených výsledků na sobě nezávislých jevů je rovna součinu pravděpodobností výsledků jednotlivých jevů. (Toto bylo i výchozím Maxwellovým předpokladem při hledání výrazu pro rozdělení rychlostí.)

Můžeme tedy napsat:

$$\begin{aligned} P(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z) &= \\ &= P(v_x, v_x + dv_x) \cdot P(v_y, v_y + dv_y) \cdot P(v_z, v_z + dv_z) \end{aligned}$$

Jinak řečeno, pravděpodobnost toho, že současně bude složka  $v_x$  z intervalu  $(v_x, v_x+dv_x)$ , složka  $v_y$  z intervalu  $(v_y, v_y+dv_y)$  a složka  $v_z$  z intervalu  $(v_z, v_z+dv_z)$  je rovna součinu pravděpodobností, že  $v_x$  je z intervalu  $(v_x, v_x+dv_x)$ ,  $v_y$  z intervalu  $(v_y, v_y+dv_y)$  a  $v_z$  z intervalu  $(v_z, v_z+dv_z)$ .

Po dosazení:

$$\begin{aligned} P(v_x, v_x + dv_x) \cdot P(v_y, v_y + dv_y) \cdot P(v_z, v_z + dv_z) &= \\ = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_B T}} dv_y \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_B T}} dv_z, \end{aligned}$$

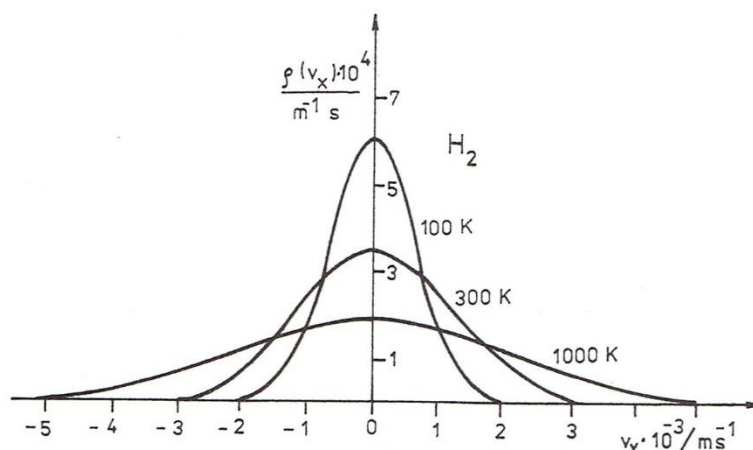
což lze napsat jako

$$P(v_x, v_x + dv_x) \cdot P(v_y, v_y + dv_y) \cdot P(v_z, v_z + dv_z) = \rho(v_x) \cdot \rho(v_y) \cdot \rho(v_z).$$

Pro hustotu pravděpodobnosti i-té složky rychlosti tedy můžeme napsat:

$$\rho(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{mv_i^2}{2k_B T}}. \quad (9)$$

Vztah (9) nazýváme Gaussovou hustotní funkcí. Její průběh při několika teplotách pro molekuly vodíku je načrtnut na obr. 4.



Obr. 4. Gaussova rozdělovací funkce pro tři různé teploty (vodík).  
(Převzato z Svoboda, M., Bakule, R.: *Molekulová fyzika*. Academia, Praha 1992.)

Funkce (9) je symetrická kolem počátku. Tím je vyjádřen fakt, že pravděpodobnost pohybu molekuly opačnými směry je stejná. Nejpravděpodobnější hodnotou složky rychlosti je podle obr. 4 nula. Díky symetrii hustoty pravděpodobnosti je nulová i střední hodnota složky rychlosti.

Nakonec najdeme ještě vztah pro **střední hodnotu kvadrátu složky rychlosti**:

$$\langle v_i^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_i^2 \cdot \rho(v_i^2) dv_i$$

složka rychlosti může (v klasické fyzice) nabývat libovolné hodnoty od  $-\infty$  až do  $+\infty$ . Proto také integrujeme v těchto mezích (u velikosti rychlosti přicházely v úvahu pouze kladné hodnoty, těžko si představit rychlost se zápornou velikostí...)

Po dosazení a úpravě dostaneme:

$$\langle v_i^2 \rangle = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} v_i^2 \cdot e^{-\frac{mv_i^2}{2k_B T}} dv_i,$$

$$\langle v_i^2 \rangle = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \cdot 2 \int_0^{+\infty} v_i^2 \cdot e^{-\frac{mv_i^2}{2k_B T}} dv_i.$$

Tady jistě poznáváte Poissonův integrál ( $I_2$ ). Po úpravě dostaneme:

$$\langle v_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}.$$

Umíme tedy vyjádřit střední hodnotu kvadrátu složky rychlosti a to znamená, že také dokážeme napsat vztah pro kinetickou energii, která v průměru připadá na jeden stupeň volnosti molekuly plynu:

$$\langle \varepsilon_k \rangle_i = \frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{k_B T}{m} = \frac{1}{2} k_B T.$$

Na jeden stupeň volnosti translačního pohybu molekuly plynu v průměru připadá energie  $\frac{1}{2}k_B T$ . No, a to není nic jiného než nám již známý ekvipartiční princip odvozený dříve jiným způsobem.

**Jednotlivá kolečka teorie do sebe tedy krásně zapadají!**