

2 ОСНОВИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТА СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ

2.1 ТЕРМОДИНАМІЧНА РІВНОВАГА. МАКРОСКОПІЧНА НЕОБОРОТНІСТЬ

Усі термодинамічні системи підкоряються загальному **закону макроскопічної необоротності**, який полягає в наступному: якщо система замкнута, то, з якого б стану вона не виходила, внаслідок внутрішніх процесів через певний час система обов'язково досягне стану макроскопічного спокою, або термодинамічної рівноваги. У **стані термодинамічної рівноваги** будь-які макроскопічні процеси (механічний рух, теплопередача, хімічні реакції і т. ін..) припиняються. Однак при цьому не припиняються мікроскопічні процеси (атоми рухаються, взаємодіють і т. ін..). У системі встановлюється макроскопічна, а не мікроскопічна рівновага. мікроскопічні процеси відбуваються, але у протилежних напрямках.

Якщо система прийшла у стан термодинамічної рівноваги, то вона сама собою не вийде з нього, тобто процес переходу системи у стан рівноваги є необоротним.

Закон макроскопічної необоротності не має виключень. Він стосується всіх без винятку термодинамічних систем, а ці системи є надзвичайно різноманітними. Тому поняття термодинамічної рівноваги в термодинаміці займає центральне місце. Воно є простим за змістом але емним за обсягом, оскільки містить у собі безліч окремих випадків рівноваги. Зупинимось на деяких з них.

Термодинамічна рівновага спостерігається у механічних системах. Наприклад, якщо рідину в посудині змусили рухатися, то через певний час внаслідок в'язкості вона набуде стану механічного спокою за умови припинення зовнішньої дії.

У випадку контакту холодного та гарячого тіл їх температури через певний проміжок часу стануть однаковими – настане теплова рівновага.

Якщо в замкнутій посудині перебуває рідина, яка випаровується, то настане момент, коли випаровування припиниться. У посудині встановиться фазова рівновага між рідиною та її паром.

Якщо в суміші речовин протікають хімічні реакції, то через певний час за незмінних зовнішніх умов (сталі температура та тиск) установецься хімічна рівновага, при якій кількості хімічних реагентів не будуть змінюватися.

Якщо стінки замкнутої порожнини випромінюють світло (всередину порожнини), то у порожнині встановлюється світлова рівновага, при якій стінки порожнини випромінюють за однакові проміжки часу стільки ж світла, скільки його і поглинають.

Як впливає з наведених прикладів, поняття термодинамічної рівноваги містить у собі значну кількість окремих видів рівноваги.

Процес переходу системи з нерівноважного стану в рівноважний називають процесом **релаксації**, а час переходу - **час релаксації**.

2.2 ІДЕАЛЬНИЙ ГАЗ І ЙОГО РІВНЯННЯ СТАНУ

Ідеальним називається газ, молекули якого є матеріальними точками і потенціальна енергія взаємодії яких дорівнює нулю. Таким чином, молекули ідеального газу не мають об'єму і між ними немає притягання і відштовхування, тобто вони не взаємодіють між собою.

Стан системи визначається сукупністю її певних властивостей. Стан ідеального газу, коли немає зовнішніх полів, визначається для даної маси термодинамічними параметрами: об'ємом V , тиском p та температурою T . Рівняння, що пов'язує ці параметри газу при фіксованій масі,

називають **рівнянням стану ідеального газу**. Рівняння стану встановлюють дослідним шляхом або на основі молекулярно-кінетичних уявлень. Прикладом такого рівняння є **рівняння Менделєєва-Клапейрона**:

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad (2.1)$$

де m - маса газу, M - молярна маса, R - універсальна газова стала.

Помножимо і розділимо праву частину рівняння на сталу Авогадро

$$pV = \frac{m}{M} N_A \frac{R}{N_A} T = NkT$$

Розділимо обидві частини отриманого рівняння на об'єм газу V

$$p = \frac{N}{V} kT = nkT .$$
$$p = nkT . \quad (2.2)$$

Ці рівняння є різними формами запису рівняння стану ідеального газу.

2.3 ТИСК ГАЗУ НА СТІНКУ ПОСУДИНИ. ОСНОВНЕ РІВНЯННЯ МКТ

Виведення основного рівняння МКТ ґрунтується на моделі ідеального газу, а також на наступних уявленнях

1 тиск газу на стінку не залежить від форми посудини. Тому для спрощення виведення припустимо, що посудина має форму кубу із сторонами l .

2 зіткнення молекул між собою та зі стінками посудини є абсолютно пружними і симетричними, причому, інтервали часу між зіткненнями значно більші за час самих зіткнень.

3 якщо газ знаходиться у рівновазі, то всі напрямки руху молекул є рівноймовірними і за відсутності зовнішніх сил молекули газу розподілені рівномірно по всьому об'єму.

Розглянемо тиск газу у стані рівноваги. Тиск визначається силою, з якою газ тисне на одиницю площі стінки посудини

$$p = \frac{F}{S}.$$

У свою чергу сила є імпульсом, який передається від одного тіла до іншого за одиницю часу

$$F = \frac{d(mv)}{dt}.$$

Тиск газу на стінки посудини є наслідком ударів молекул газу при численних зіткненнях їх зі стінками посудини. При кожному ударі молекула газу діє на стінку з певною силою. Тиск ідеального газу можна розглядати як середню силу, що діє на одиницю поверхні посудини в результаті ударів молекул. Нехай N молекул газу знаходиться в кубічній посудині зі стороною ℓ . Імпульс, отри-

маний стінкою посудини при одному пружному ударі молекули, дорівнює $dp = 2mv_x$. Імпульс, отриманий стінкою за одиницю часу: $\frac{dp}{dt} = F_{x_1} = 2mv_x z$, де z – число зіткнень молекули з даною стінкою за 1 секунду. Шлях від однієї

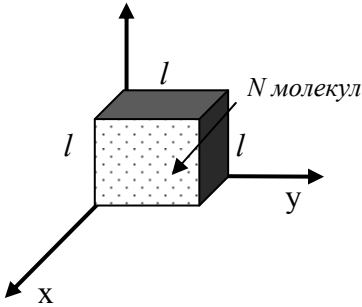


Рисунок 2.1 - До виведення основного рівняння МКТ

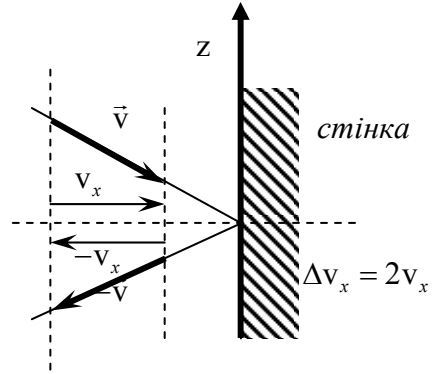


Рисунок 2.2 - Пружне зіткнення молекули зі стінкою

стінки до іншої і назад дорівнює 2ℓ , отже $z = \frac{v_x}{2\ell}$, тоді

$$F_{x_1} = 2mv_x z = \frac{mv_x^2}{\ell}.$$

Сила, що діє на дві стінки об'єму уздовж осі x :

$$F_x = 2F_{x_1} = 2 \frac{mv_x^2}{\ell}.$$

Можна зробити висновок, що величина повної сили, яка діє на всі шість стінок об'єму внаслідок зіткнення всіх молекул

$$F = \sum_{\substack{\text{(за всіма} \\ \text{молекулами)}}} \frac{2m}{\ell} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \\ = \frac{2Nm}{\ell} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle).$$

$$F = \frac{2Nm}{\ell} \langle v^2 \rangle, \quad (2.3)$$

де $\langle v^2 \rangle$ - середня квадратична швидкість молекул.

З іншого боку, величину цієї повної сили знайдемо з визначення тиску: $p = \frac{F}{S} \Rightarrow F = p \cdot S$. Площа грані куба дорівнює $S_1 = \ell^2$, тоді площа всіх стінок куба - $S = 6\ell^2$, отже

$$F = p6\ell^2. \quad (2.4)$$

Порівнюючи (1) і (2), одержимо

$$\frac{2Nm}{\ell} \langle v^2 \rangle = 6p\ell^2,$$

звідки знаходимо, що

$$p = \frac{1}{3} \frac{Nm \langle v^2 \rangle}{\ell^3}. \quad (2.5)$$

Врахуємо, що середня кінетична енергія поступального руху однієї молекули дорівнює

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}, \quad \text{і } V = \ell^3,$$

Одержимо

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle.$$

Використовуючи поняття концентрації молекул $n = \frac{N}{V}$, як кількості молекул в одиниці об'єму, отримаємо **основне рівняння МКТ:**

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle. \quad (2.6)$$

Тиск газу дорівнює $\frac{2}{3}$ середньої кінетичної енергії поступального руху всіх молекул, які містяться в одиниці об'єму газу.

2.4 ГАЗОВИЙ ТЕРМОМЕТР

Середня кінетична енергія молекули при рівновазі ідеального газу має одну важливу особливість: у суміші різних ідеальних газів середня кінетична енергія молекули для різних компонентів суміші – однакова. наприклад, повітря є сумішшю газів. середня енергія молекули повітря для всіх його компонентів за нормальних умов, коли повітря ще можна вважати ідеальним газом, однакова. Цю властивість ідеальних газів можна довести з загальних статистичних міркувань. З вищевикладеного випливає важливий наслідок: якщо два різних газу (у різних посудинах) знаходяться у тепловій рівновазі один з одним, то середні кінетичні енергії їх молекул – однакові. Цей висновок можна використати для визначення універсальної газової температури. візьмемо газовий термометр з ідеальним газом. він являє собою посудину з газом, до якої підключено манометр.

Температурною ознакою у такому термометрі є тиск, який показує манометр. Правда, під газовою температурою розуміють не тиск, а величину йому пропорційну, а саме $\Theta = p/n$ (n - концентрація молекул у газовому термометрі – стала). ця величина має розмірність енергії. що ж визначного є у газовій температурі? по-перше, вона є універсальною температурою, оскільки не залежить від виду газу, який заповнює термометр. По-друге, газова температура має просту фізичну інтерпретацію – вона пропорційна середній кінетичній енергії молекули ідеального газу. По-третє, ця температура має природній нуль. газова температура дорівнює нулю, коли молекули ідеального газу мають мінімальну енергію, тобто не рухаються. Правда, цей стан ідеального газу є практично недосяжним, оскільки за низьких температур жоден газ не можна вважати ідеальним. Але важливим є хоча б теоретичне існування абсолютного

нуля. нарешті, виявляється, що газова температура співпадає з абсолютною температурною шкалою Кельвіна, яку можна увести, виходячи з загальних термодинамічних міркувань.

Таким чином, для ідеального газу має місце співвідношення

$$p = \Theta n. \quad (2.7)$$

Температура вимірюється у джоулях. На практиці абсолютна температура вимірюється у кельвінах (K). Кількість джоулів, яке відповідає одному кельвіну є перехідним множником називається **сталою Больцмана**

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

Таким чином,

$$\Theta = kT. \quad (2.8)$$

Тоді

$$p = kTn. \quad (2.9)$$

А також, згідно з (2.6)

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle \quad (2.10)$$

Звідси

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (2.11)$$

Рівняння (2.10) є **рівнянням стану ідеального газу**. Йому можна надати форму відомого **рівняння Менделєєва - Клапейрона**

$$p = \frac{2}{3}nkT, \quad n = \frac{N}{V} \quad N = \nu N_A$$

Тоді

$$p = \frac{\nu N_A kT}{V} = \frac{\nu RT}{V},$$

де $R = N_A k$ - молярна газова стала,
 $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$.

2.5 ЗАКОН ДАЛЬТОНА

Коли газ є сумішшю газів, рівняння Менделєєва – Клапейрона набуває вигляду

$$p = \sum_i \nu_i \frac{RT}{V}, \quad (2.12)$$

де ν_i - кількість молів i -ої компоненти суміші. Тиск, який створився б у посудині за умови, коли залишити i -у компоненту суміші, а всі інші - видалити, називають **парціальним тиском** p_i

$$p_i = \nu_i \frac{RT}{V}. \quad (2.13)$$

Після додавання тисків різних компонентів суміші отримаємо **закон Дальтона**: тиск суміші ідеальних газів дорівнює сумі парціальних тисків її окремих компонентів

$$p = \sum_i p_i . \quad (2.14)$$

2.6 БАРОМЕТРИЧНА ФОРМУЛА

Під час попереднього розгляду ми вважали, що на молекули газу не діють зовнішні сили. Тому вважалось, що молекули газу рівномірно розподілені по об'єму судини. Але це припущення помилкове. Молекули будь-якого газу знаходяться у полі тяжіння Землі. Якби не було теплового руху молекул, то всі вони внаслідок гравітаційного притягання впали б на Землю.

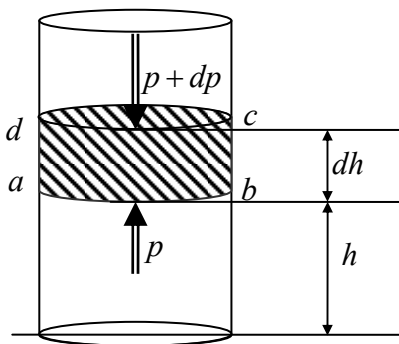


Рисунок 2.3 - До виведення барометричної формули

А якби не було земного тяжіння, то всі молекули повітря розвіялися б по Всесвіту. Спільні дії поля тяжіння і теплового руху призводять до такого стану атмосфери, при якому концентрація і тиск газу зменшуються із збільшенням висоти над Землею.

Знайдемо закон зміни тиску ідеального газу з висотою в однорідному полі тяжіння. Будемо вважати, що газ знаходиться в стані термодинамічної рівноваги, так що його температура всюди однакова. Виділимо на висоті h стовп $abcd$ газу висотою dh і площею основи, яка дорівнює одиниці. Різниця тисків p і $p + dp$ на нижню і верхню основи виділеного

стовпа $abcd$, тобто на висотах h і $h + dh$, дорівнює гідростатичному тиску $\rho g dh$ стовпа $abcd$

$$-dp = \rho g dh. \quad (2.15)$$

Замінімо в цьому рівнянні густину із рівняння Менделєєва – Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow p = \frac{m}{VM} RT = \frac{\rho}{M} RT \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT}.$$
$$dp = -\frac{pM}{RT} g dh, \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{gM}{RT} dh. \quad (2.16)$$

Інтегруємо цей вираз за висотою від 0 до h і по тиску від p_0 до p :

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{gMh}{RT}, \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{gMh}{RT},$$

тоді

$$p = p_0 e^{-\frac{gMh}{RT}}, \quad (2.17)$$

де p_0 - тиск газу на висоті $h = 0$.

Таким чином, ми отримали **барометричну формулу**: тиск в ізотермічній атмосфері падає з висотою за експонентою.

Барометр спеціально градуйований для вимірювання висоти над рівнем моря, називається **альтиметром**. Він використовується в авіації, під час підйомів на гори і т.ін.

2.7 ЗАКОН БОЛЬЦМАНА ДЛЯ РОЗПОДІЛУ ЧАСТИНОК У ЗОВНІШНЬОМУ ПОТЕНЦІАЛЬНОМУ ПОЛІ

Барометрична формула дозволяє отримати співвідношення між концентраціями газу на різній висоті. Візьмемо рівняння стану ідеального газу у вигляді

$$p = nkT ,$$

тоді

$$n = n_0 e^{-\frac{gMh}{RT}} , \quad (2.18)$$

враховуючи, що

$$\frac{R}{M} = \frac{k}{m_0} ,$$

отримаємо

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}} , \quad (2.19)$$

де m_0 - маса молекули.

Якщо врахувати, що $m_0gh = W_{\Pi}$ - потенціальна енергія молекули в однорідному полі тяжіння поблизу поверхні Землі, тоді

$$n = n_0 e^{-\frac{W_{\Pi}}{kT}} . \quad (2.20)$$

Ця формула є математичним виразом дуже важливого загального закону, який є основою усієї теорії ідеально-

го газу - **закону Больцмана**. Він дозволяє вирішити усі питання, що мають відношення до рівноваги газу. наприклад, від дозволяє визначити енергію газу, її залежність від різних параметрів: як вона залежить від температури газу та від об'єму, який внесок в енергію дає той чи інший параметр, який описує стан молекули.

Закон Больцмана є справедливим для будь-якого потенціального поля незалежно від його фізичної природи.

2.8 СЕРЕДНЯ ЕНЕРГІЯ МОЛЕКУЛ

Якщо ми порівняємо вирази $p = nkT$ і $p = \frac{2}{3}n \langle \varepsilon_{\text{ном}} \rangle$, то отримаємо

$$\langle \varepsilon_{\text{ном}} \rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (2.21)$$

Таким чином, **термодинамічна температура** є мірою середньої енергії поступального руху молекул. Істотним є факт, що середня енергія молекул залежить тільки від температури і не залежить від маси молекули. Порівняємо отриману формулу з виразом

$$\langle \varepsilon_{\text{ном}} \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}.$$

Звідси випливає, що

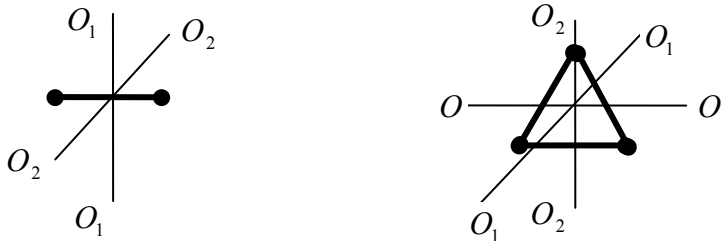


Рисунок 2.4 - Кількість ступенів вільності двохатомної (праворуч) та трьохатомної молекул (ліворуч)

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}.$$

Тоді **середня квадратична швидкість** молекул:

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (2.22)$$

Лише одноатомні молекули рухаються тільки поступально. Двох і трьохатомні молекули можуть виконувати обертальні і коливальні рухи. Ці види руху пов'язані з певним запасом енергії, визначити який дозволяє статистичний закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності молекули.

Числом ступенів вільності (i) механічної системи називають кількість незалежних величин (координат), за допомогою яких можна однозначно визначити положення системи у просторі.

Наприклад, точка у просторі має три поступальні ступені вільності, які відповідають трьом незалежним видам руху по осям координат x , y , z . Абсолютно тверде тіло має шість ступенів вільності: потрібно задати шість координат, щоб визначити положення тіла у просторі. Цим ше-

сти координатам відповідає шість незалежних видів руху тіла: три поступальних і три обертальних (враховуючи три виміри простору).

У випадку, коли тіло не є абсолютно твердим і його частини можуть зміщуватись одна відносно одної, то таке тіло буде мати ще додаткові коливальні ступені вільності.

Молекулу **одноатомного** ідеального газу можна розглядати, як матеріальну точку. Тоді така молекула має **три поступальні ступені вільності**.

Двох і трьохатомні молекули не можна розглядати як матеріальні точки. Двохатомна молекула ідеального газу нагадує гантель: крім поступального руху, вона може обертатися навколо однієї з осей, зображених на рисунку. Таким чином, **двохатомна** молекула має три поступальні ступеня вільності і два обертальні, тобто всього **п'ять**. Аналогічно, **трьохатомна (і більш складна) молекула** має три поступальні ступеня вільності і три обертальні – всього шість. Ідеальні гази при температурах менших 2000К мають жорсткий зв'язок і тому коливальних ступенів вільності не мають.

2.9 РОЗПОДІЛ ЕНЕРГІЇ ЗА СТУПЕНЯМИ ВІЛЬНОСТІ

Співвідношення (2.11) між температурою та середньою кінетичною енергією молекули є підґрунтям для механічної інтерпретації температури. внаслідок ізотропності швидкостей природно вважати, що

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle ,$$

звідки випливає, що

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2}, \quad \langle \varepsilon_y \rangle = \frac{m \langle v_y^2 \rangle}{2}, \quad \langle \varepsilon_z \rangle = \frac{m \langle v_z^2 \rangle}{2},$$

тоді

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_x \rangle + \langle \varepsilon_y \rangle + \langle \varepsilon_z \rangle = 3 \langle \varepsilon_x \rangle = \frac{3}{2} kT$$

і

$$\langle \varepsilon_x \rangle = \langle \varepsilon_y \rangle = \langle \varepsilon_z \rangle = \frac{1}{2} kT .$$

Оскільки кожна з трьох осей відповідає одному ступеню вільності, то можна зробити висновок, що на кожному ступені вільності (поступальну, обертальну, коливальну) припадає в середньому однакова кінетична енергія, яка дорівнює $\frac{1}{2} kT$.

Цей результат є правильним не тільки для газів. Больцман показав, що він є загальним і застосовним до більшості систем, які знаходяться у рівновазі. Звідси можна сформулювати **закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності:**

На кожен ступінь вільності системи, що знаходиться у тепловій рівновазі, припадає в середньому однакова кінетична енергія, яка дорівнює $\frac{1}{2}kT$.

Цей закон діє для звичайних та більш високих температур, для низьких температур він не підтверджується експериментально. Змінений згідно до квантової теорії **закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності** виявився застосовним і для низьких температур.

Із закону **рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності** випливає, що середня кінетична енергія молекули визначається формулою

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2}kT, \quad (2.23)$$

де i - сума чисел поступальних та обертальних ступенів вільності молекули.

Закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності у вигляді (2.23) діє для звичайних та більш високих температур, для низьких температур він не підтверджується експериментально. Змінений згідно до квантової теорії **закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності** виявився застосовним і для низьких температур.

Із закону **рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності** випливає, що середня кінетична енергія молекули визначається формулою

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2}kT, \quad (2.24)$$

де i - сума числа поступальних і обертальних ступенів вільності молекули.

Модель молекули у вигляді жорстко зв'язаних атомів є дуже спрощеним. В багатьох випадках потрібно враховувати можливість відносних зміщень атомів у молекулі, тобто враховувати коливальні ступені вільності. Наприклад, нежорстка двохатомна молекула (див. рис. 2.4) має одну коливальну ступінь вільності, а нежорстка трьохатомна молекула – три коливальні ступені вільності. При коливальному русі молекула має, як кінетичну W_K , так і потенціальну енергію W_{II} . За умови, що коливання – гармонічні, ці енергії є однаковими.

Таким чином, відповідно до закону рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності, середня повна енергія $\langle W_{кол} \rangle$, яка припадає на одну коливальну ступінь вільності молекули дорівнює

$$\langle W_{кол} \rangle = \langle W_K \rangle + \langle W_{II} \rangle = 2 \langle W_K \rangle = kT. \quad (2.25)$$

Вона вдвічі більша за середню енергію, яка припадає на одну ступінь вільності поступального чи обертального руху молекули.

Внутрішня енергія ідеального газу є кінетичною енергією його молекул. Тоді для одного моля

$$W_M = \langle \varepsilon \rangle N_A = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T. \quad (2.26)$$

З виразу (2.26) випливає, що внутрішня енергія ідеального газу прямо пропорційна як термодинамічній температурі, так і числу ступенів вільності його молекул.

В реальних газах внутрішня енергія крім кінетичної містить потенціальну енергію молекул, обумовлену між-

молекулярною взаємодією між ними. Потенціальна енергія залежить від середньої відстані між молекулами, тобто від густини газу, і від характеру сил міжмолекулярної взаємодії. Тому внутрішню енергію реального газу не можна визначити на основі тільки одного закону рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності молекул.

2.10 КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ ГАЗІВ

Теорія, яка ґрунтується на статистичному методі дослідження називається **кінетичною теорією**.

Кінетична теорія ґрунтується на наступних загальних положеннях класичної статистичної фізики:

а) В системі частинок виконуються закони збереження імпульсу, моменту імпульсу, енергії, електричного заряду (для систем заряджених частинок) і числа частинок;

б) Всі частинки системи вважаються міченими, тобто передбачається можливість відрізнити одну від одної тотожні частинки;

в) Всі фізичні процеси в системі плінуть у просторі і часі неперервно;

г) Кожна частинка системи може мати довільні значення координат (в межах об'єму системи) та компонент швидкості незалежно від того, які значення цих характеристик є у інших частинок системи.

2.10.1 ЗАКОН РОЗПОДІЛУ МОЛЕКУЛ ЗА ШВИДКОСТЯМИ І ЕНЕРГІЯМИ

Закон розподілу за швидкостями теплового руху молекул газу у стані термодинамічної рівноваги був знайдений Максвелом у 1859 р.

Хід розрахунків Максвела є досить складним. Зупинимося тільки на тлумаченні отриманих результатів.

Швидкості молекул зручно зображувати у вигляді полярних векторів у трьохвимірному просторі швидкостей, в якому по взаємно ортогональним осям координат відкладені компоненти U_x, U_y, U_z швидкостей молекул

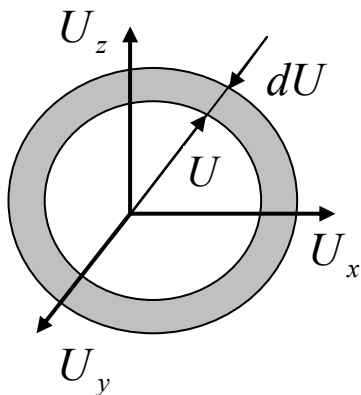


Рисунок 2.5 – До пояснення закону розподілу за швидкостями теплового руху молекул газу

Нехай dn - кількість молекул в одиниці об'єму газу, модулі швидкостей яких знаходяться в межах від U до $U + dU$. Очевидно, що кінці векторів швидкостей цих молекул мають лежати у просторі швидкостей всередині колового шару. Об'єм цього шару $d\omega = 4\pi u^2 du$. Під час теплового руху з причини його хаотичності всі напрямки швидкостей молекул є рівновірогідними. Тому dn має бути пропорційним як кількості n_0 молекул

в одиниці об'єму, так і об'єму $d\omega$ колового шару. Крім того, dn має залежати від модуля швидкості U . Таким чином,

$$dn = n_0 f(u) \cdot 4\pi u^2 du = n_0 F(u) du, \quad (2.27)$$

де $F(u) = f(u) \cdot 4\pi u^2$ - функція розподілу.
Функція розподілу

$$F(u) = \frac{dn}{n_0 du} \quad (2.28)$$

це частка молекул, модулі швидкостей яких знаходяться в коловому шарі одиничної товщини. Добуток

$$F(u)du = \frac{dn}{n_0}$$

визначає вірогідність того, що модуль швидкості молекули знаходиться в інтервалі від u до $u + du$. Функція $F(u)$ називається функцією розподілу молекул за модулями швидкостей. З фізичного змісту функції розподілу випливає, що

$$\int_0^{\infty} F(u)du = 1. \quad (2.29)$$

Функція $f(u)$ має такий самий зміст, як і $F(u)$, але є функцією розподілу відносно одиничного інтервалу об'ємів $d\omega = 4\pi u^2 du$.

Розрахунки дають

$$f(u) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m_0 u^2 / (2kT)}. \quad (2.30)$$

Тоді

$$F(u) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m_0 u^2 / (2kT)} \cdot 4\pi u^2. \quad (2.31)$$

На рисунку 2.6 наведено графік функції $F(u)$. З фізичного змісту інтегралу випливає, що вся площа, обмежена

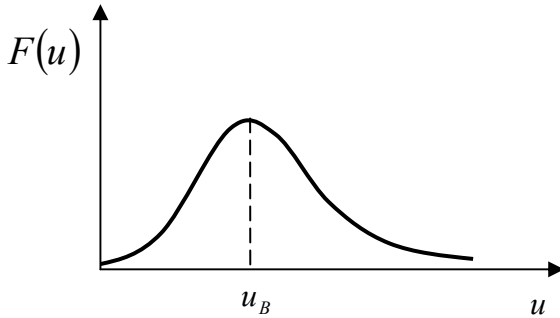


Рисунок 2.6 - Закон розподілу молекул за швидкостями

кривою і віссю абсцис дорівнює одиниці.

Об'єднуючи (2.27) і (2.30) отримаємо **закон розподілу молекул за швидкостями (закон Максвелла)**

$$dn = n_0 \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m_0 u^2 / (2kT)} 4\pi u^2 du . \quad (2.32)$$

З закону (2.31) можна визначити найбільш вірогідну швидкість u_B , яка відповідає максимуму функції розподілу (рис. 2.6). Запишемо умову максимуму функції

$$\left[\frac{d}{du} \left(e^{-m_0 u^2 / (2kT)} u^2 \right) \right]_{u=u_B} = 0 .$$

Розв'язання цього рівняння дає

$$u_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}, \quad (2.33)$$

де $\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$ - середня квадратична швидкість.

Обидві швидкості залежать тільки від температури газу та його молярної маси.

Функції розподілу для різних температур мають вигляд, зображений на рисунку 2.7. Із збільшенням темпера-

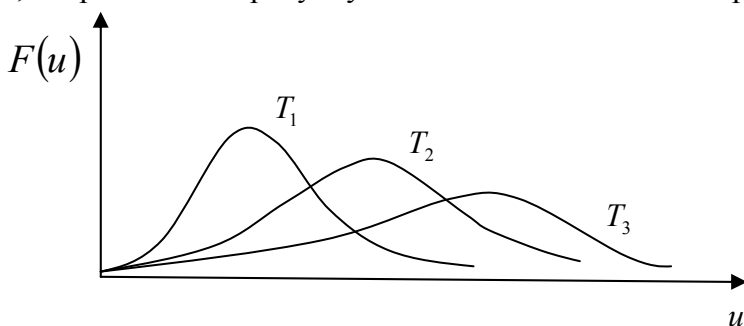


Рисунок 2.7 – Розподіл Максвелла за швидкостями молекул газу залежно від температури $T_3 > T_2 > T_1$

тури газу максимум кривої зміщується в бік більших швидкостей, а його абсолютна величина зменшується. Таким чином, при нагрівання газу частка молекул, які мають невеликі швидкості, зменшується, а частка молекул з більшими швидкостями збільшується. З рисунку 2.7, можна зробити висновок, що зі збільшенням температури крива "розпливається": її ширина збільшується, тобто розподіл стає більш рівномірним.

Закон розподілу молекул за швидкостями дозволяє визначити **середню арифметичну швидкість** $\langle u \rangle$ поступального руху молекул ідеального газу. Для цього необ-

хідно частку молекул $F(u)du = \frac{dn}{n_0}$, які мають певну швидкість u , помножити на цю швидкість і додати за всіма швидкостями. Оскільки швидкість змінюється безперервно, то додавання можна замінити інтегруванням. Внаслідок отримаємо

$$\langle u \rangle = \int_0^{n_0} u \frac{dn}{n_0}, \quad (2.34)$$

або

$$\langle u \rangle = \int_0^{n_0} uF(u)du. \quad (2.35)$$

Цей результат має загальне значення. **Середнє значення будь-якої фізичної величини x** з урахуванням закону розподілу молекул за швидкостями в класичній статистичній фізиці визначається за формулою

$$\langle x \rangle = \int_0^{n_0} xF(x)dx. \quad (2.36)$$

Підставимо в формулу (2.34) вираз для $F(u)$ із співвідношення 2.31. Тоді

$$\langle u \rangle = n_0 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^3 e^{-m_0 u^2 / (2kT)} u^2 du.$$

Після інтегрування отримаємо

$$\langle u \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = u_B = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \langle v_{\text{кв}} \rangle > \sqrt{\frac{8}{3\pi}}. \quad (2.37)$$

Усі три швидкості відрізняються одна від одної чисельними множниками, причому

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle > \langle u \rangle > u_B. \quad (2.38)$$

За допомогою закону розподілу молекул за швидкостями можна **знайти розподіл молекул ідеального газу за кінетичними енергіями їх теплового руху**. Цей розподіл встановлює долю $\frac{dn_{W_K}}{n_0}$, кінетичні енергії $W_K = \frac{1}{2} m_0 u^2$ яких знаходяться в інтервалі від W_K до $W_K + dW_K$. Щоб отримати такий розподіл, необхідно в законі (2.32) перейти від швидкості до енергії W_K за формулами

$$u = \sqrt{\frac{2W_K}{m_0}} \quad \text{і} \quad du = W_K^{-1/2} \frac{dW_K}{m_0}.$$

Внаслідок отримаємо

$$dn_{W_K} = n_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} e^{-W_K/kT} \sqrt{W_K} dW_K. \quad (2.38)$$

тут

$$\frac{dn_{W_K}}{n_0} = F_2(W_K) dW_K,$$

де $F_2(W_K) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} e^{-W_K/kT} \sqrt{W_K}$ - функція розпо-

ділу молекул ідеального газу за кінетичними енергіями.

Використовуючи цю функцію і формулу (2.36), знайдемо середню кінетичну енергію $\langle W_K \rangle$ молекули ідеального газу:

$$\begin{aligned} \langle W_K \rangle &= \int_0^{\infty} W_K F_2(W_K) dW_K = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} \times \int_0^{\infty} W_K e^{-W_K/kT} \sqrt{W_K} dW_K = \frac{3}{2} kT. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Як і очікувалося, ми отримали формулу, яка співпадає з формулою для середньої кінетичної енергії поступального руху молекул.

2.10.2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПЕРЕВІРКА ЗАКОНУ РОЗПОДІЛУ МОЛЕКУЛ ЗА ШВИДКОСТЯМИ

Експериментальна перевірка закону розподілу молекул за швидкостями була виконана через 60 років після встановлення цього закону Максвелом.

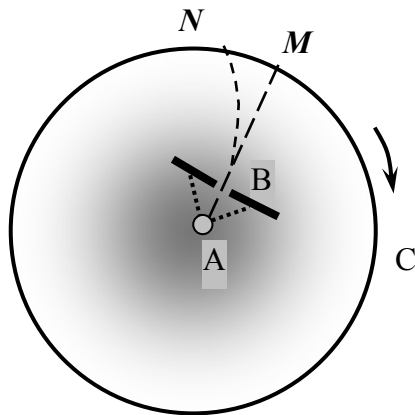


Рисунок 2.8- Схема приладу Штерна для визначення швидкості молекул парів металу. Якщо прилад обертається за годинниковою стрілкою, то наліт срібла буде спостерігатися в точці N

Штерн використав метод молекулярних і атомних пучків(1920р.)для визначення середніх швидкостей атомів в таких пучках. Будову приладу Штерна схематично зображено на рисунку 2.8. Прилад складається з двох концентричних циліндрів A і C . Повітря з циліндрів відкачане. У циліндрі A є вузька щілина B . Вздовж осі натягнуто платинову дротину, вкриту шаром срібла, по якій пропускають електричний струм. Циліндр C можна швидко обертати навколо осі. При нагріванні дротини електричним струмом срібло випаровується і атоми срібла вилітають зі швидкіс-

тю, що відповідає їх температурі. Щілина B виділяє спрямований пучок молекул (пічка A і щілина B утворюють так звану “молекулярну рушницю”). Стінка циліндра спеціально охолоджується, щоб молекули, які попадають на неї, “прилипали” до неї, утворюючи наліт срібла. Спершу прилад не обертається і наліт срібла утворюється в точці M . Тепер припустимо, що вся система почала обертатися. Тоді, хоча приціл «молекулярної рушниці» AB спрямований у ту саму точку M , але ціль рухається і кулі (молекули) будуть попадати не в точку M , а в точку N , що лежить за нею. Таким чином, при обертанні приладу Штерна зі сталою швидкістю наліт срібла буде утворюватися в точці N . Обчислимо довжину s дуги MN . Вона дорівнює шляху, який проходить точка циліндру за час t польоту молекули від B до циліндра, тобто $s = ut$, де u - швидкість руху точок циліндра. З іншого боку, якщо позначити швидкість молекул через v , а відстань BM через l , то $t = l/v$, так що $s = \frac{ul}{v}$ або $v = \frac{ul}{s}$. Виміряти експериментально $s = MN$, швидкість u обертання циліндра C і відстань l є нескладно. За формулою $v = \frac{ul}{s}$ під час дослідів було визначено, що швидкість атомів срібла дорівнює 650 м/с . У такий спосіб були також визначені швидкості молекул пари деяких інших металів.