

**§ 3.1 Средняя энергия молекул идеального газа.
Постоянная Больцмана. Основное уравнение МКТ газов для энергии**

Запишем основное уравнение МКТ газов (уравнение Клаузиуса) в виде:

$$P = \frac{2}{3} \cdot n \cdot \langle E_k \rangle \quad (2.16)$$

т. е. давление идеального газа равно $\frac{2}{3}$ (двум третям) средней кинетической энергии поступательного движения молекул, находящихся в единице его объема.

Умножим левую и правую части (2.16) на объем одного моля V_μ газа, получим:

$$PV_\mu = \frac{2}{3} n \cdot V_\mu \langle E_k \rangle, \quad (3.1)$$

В (3.1) $n \cdot V_\mu$ - число молекул в 1 моле газа, равное числу Авогадро, т. е. $n \cdot V_\mu = N_A$. (3.1) будет иметь вид:

$$PV_\mu = \frac{2}{3} N_A \langle E_k \rangle \quad (3.2)$$

Запишем уравнение Менделеева-Клапейрона для 1 моля:

$$PV_\mu = R \cdot T \quad (3.3)$$

Приравняв правые части (3.2) и (3.3), получим:

$$\frac{2}{3} N_A \langle E_k \rangle = R \cdot T \quad (3.4)$$

Из (3.4) имеем, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы:

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \cdot T \quad (3.5)$$

Так как R и N_A постоянные величины, то и отношение $\frac{R}{N_A}$, которое обозначим буквой

$$(3.6)$$

является величиной неизменной и называется *постоянной Больцмана*. Ее значение равно:

Физический смысл следующий: постоянная Больцмана численно равна отношению работы расширения идеального газа при его изобарном нагревании на 1°C к числу молекул в 1 моле.

(3.5) с учетом (3.6) будет иметь вид

$$(3.7)$$

Формула (3.7) выведена для одноатомного идеального газа.

(3.7) – основное уравнение МКТ газов для энергии (*уравнение Больцмана!*)

Из (3.7) следует, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул является функцией только температуры и не зависит от массы молекул:

§ 3.2 Молекулярно-кинетическое толкование температуры и давления. Закон Дальтона.

Из (3.7) можно сделать весьма важный вывод: *абсолютная температура есть скалярная величина, пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа.*

Этот вывод раскрывает смысл молекулярно-кинетического определения *температуры* как *меры* средней кинетической энергии молекул, а абсолютная шкала температур приобретает непосредственный физический смысл.

Согласно формуле (3.7) при абсолютном нуле поступательное движение молекул должно прекратиться (вещество исчезает). Но экспериментальные газовые законы не применимы в области низких температур. Действительно, при низких температурах вещество не может существовать в газообразном состоянии: оно переходит в жидкое или даже в твердое состояние.

Как показал английский физик Томсон в 1852 г., который в области физики был удостоен титула лорда Кельвина, абсолютный нуль – самая низкая из возможных температур вещества. При абсолютном нуле полностью прекращается хаотическое движение молекул в веществе, однако это не значит, что в нем прекращается всякое движение. Сохраняется, например, движение электронов в атоме.

Из формул (2.16) и (3.7) следует, что температура и давление определяются средней кинетической энергией молекул идеального газа.

Если (3.7) подставить в (2.16), то получим

$$P = \frac{2}{3} \cdot n \langle \bar{E} \rangle = \frac{2}{3} \cdot n \cdot \frac{3}{2} kT = nkT \tag{3.8}$$

Выражение (3.8) говорит о том, что в замкнутой системе давление идеального газа прямо пропорционально концентрации молекул и абсолютной температуре.

Если в сосуде имеется смесь нескольких газов, причем концентрация молекул смеси

I	газа равна	,
II	газа равна	
.....		
k	газа равна	

то общая концентрация молекул:

$$\tag{3.9}$$

Давление, оказываемое на стенки сосуда смесью газов в этом случае

$$\tag{3.10}$$

или

$$\tag{3.11}$$

Но - давление, которое оказывал бы I газ, будь он один в данном количестве, в котором присутствует в смеси. Такое давление соответствующей компоненты газовой смеси

называется *парциальным*. Очевидно $n_2 kT = P_2$ - парциальное давление P_2 газа, входящего в смесь и т. д.

Тогда

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_k = \sum_{i=1}^k P_i \quad (3.12)$$

(3.12) – закон Дальтона: *общее давление, оказываемое смесью химически не взаимодействующих газов, равно алгебраической сумме парциальных давлений этих газов.*

§ 3.3 Классическая теорема о равномерном распределении энергии молекул по степеням свободы (теорема Больцмана о равномерном распределении энергии)

При рассмотрении вопроса о средней энергии молекул идеального газа учитывалось только лишь поступательное движение молекул. Но сложные молекулы наряду с поступательным движением могут участвовать как в колебательном, так и во вращательном движениях, которые определяют некоторый запас энергии. Учет этой энергии дается теоремой (принципом) Больцмана, которая определяет величину энергии, приходящуюся на одну степень свободы.

Число степеней свободы i называется число независимых координат, которые определяют положение частицы, молекулы, объекта в пространстве.

К примеру, материальная точка A в пространстве может характеризоваться координатами x, y, z , следовательно, она имеет 3 степени свободы.

Разложим вектор скорости \vec{v} некоторой молекулы на 3 составляющие $\vec{v}_x, \vec{v}_y, \vec{v}_z$ (рис. 3.1).

Значение среднего квадрата скорости $\langle v^2 \rangle$

Из-за большого числа молекул и их хаотичности движения, средние значения квадрата скорости по любому направлению одинаковы, т. е.

следовательно,

$$(3.13)$$

Умножим левую и правую часть (3.13) на :

$$(3.14)$$

Так как (из (3.7)), то

$$(3.15)$$

- энергия, приходящаяся на одну степень свободы. Равенство (3.15) говорит

$$\frac{1}{2}kT$$

о том, что на одну степень свободы приходится в среднем энергия, равная $\frac{1}{2}kT$. (3.15) – теорема о равномерном распределении энергии молекул по степеням свободы. Эта теорема характерна для всех молекул, т. к. масса их в данное выражение не входит, и энергия определяется только лишь температурой. Если некоторая частица имеет i степеней свободы, то средняя энергия молекулы

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2}kT$$

т. е. согласно закону распределения среднее значение энергии одной молекулы при одной и той же температуре будет тем больше, чем сложнее молекула, т. е. чем больше у нее степеней свободы.

Число степеней свободы i зависит от строения молекул.

Рассмотрим их различные модели.

1. Одноатомная молекула представляет собой шарик – материальную точку, которая может совершать только поступательное движение, следовательно, $i=3$.

2. Двухатомная молекула

а) с жесткой связью (рис. 3.2)

Расстояние r между атомами не меняется $r=const$.

Наряду с поступательным, такая молекула может участвовать во вращательном

$$E = \frac{J\omega^2}{2}$$

движении. $\frac{J\omega^2}{2}$ - кинетическая энергия вращательного движения.

Всякое вращательное движение можно рассматривать относительно 3-х произвольных осей, которые взаимно перпендикулярны друг другу и проходят через центр масс O (рис. 3.3):

$$\frac{J\omega_x^2}{2} ; \frac{J\omega_y^2}{2} ; \frac{J\omega_z^2}{2}$$

Но момент инерции относительно оси равен нулю (при обычных температурах)

. Следовательно, на вращательное движение приходится только лишь две степени свободы. Таким образом, эта молекула имеет

б) с упругой связью, т. е. (рис. 3.4)

рис. 3.4

Для таких молекул характерно не только поступательное и вращательное, но и колебательное движение.

Но энергоемкость одной степени свободы колебательного движения в 2 раза больше, чем поступательного и вращательного, т. к. при колебательном движении частица обладает не только кинетической, но и потенциальной энергией (в то время как поступательное и вращательное движение молекулы связано с наличием только).

Среднее значение и одинаково: , поэтому на каждую колебательную степень свободы должно приходиться в среднем по две половинки . Поэтому общее число степеней свободы

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{колеб}}$$

В общем случае двухатомная молекула обладает 6-ю степенями свободы:

$$i = 3_{\text{пост}} + 2_{\text{вращ}} + 1_{\text{колеб}} = 6$$

3. 3-х атомные и многоатомные молекулы представляются в виде несимметричного твердого тела. Они обладают 6-ю степенями свободы

$$i = 6 \begin{cases} 3 - \text{поступательные} \\ 3 - \text{вращательные} \end{cases}$$

§ 3.4 Распределение скоростей молекул газа по Максвеллу, 1859 г. (для молекул, находящихся в состоянии равновесия идеального газа)

При выводе основного уравнения МКТ газов было достаточно использовать среднюю кинетическую энергию молекул. Однако многие свойства газа зависят не только от средних энергий молекул, но и от распределения энергии, т. е. от энергетического спектра. Энергетический спектр, в свою очередь, зависит от спектра скоростей, или иначе говоря, от распределения молекул газа по скоростям.

Таким образом, для того, чтобы составить полную картину движения молекул, надо установить, какая часть из общего числа молекул движется с той или иной скоростью, т. е. установить распределение молекул газа по скоростям.

Пусть данная масса газа содержит N молекул, тогда число молекул dN , скорости которых имеют значения от v до $v + dv$ (т. е. заключены внутри интервала dv), очевидно, прямо пропорционально рассматриваемому количеству молекул N , величине заданного интервала dv и, конечно, будет зависеть от самого значения скорости v , т. е. является функцией $f(v)$. Тогда

$$dN = N f(v) dv \quad (3.16)$$

где $f(v)$ - функция, характеризующая распределение молекул газа по скоростям:

$$f(v) = \frac{dN}{N dv} \quad (3.17)$$

Иначе говоря, функция $f(v)$ определяет долю числа молекул с тем или иным значением скорости и носит название *функции распределения*.

Если проинтегрировать $f(v)$ по всем интервалам dv , на которые разбиты возможные значения скорости v , то очевидно, можно получить *полное число молекул* N :

Отсюда вытекает следующее свойство функции распределения:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad (3.18)$$

Его называют условием нормировки функции

$$\int_0^{\infty} F(v) dv$$

Выражение $\int_0^{\infty} F(v) dv$ - представляет вероятность того, молекула имеет одно из значений скорости в пределах от 0 до ∞ . Так как скорость молекулы, несомненно, имеет какое-то значение, то указанная вероятность есть вероятность достоверного события, и, следовательно, равна 1.

Вид функции распределения впервые определил английский физик Максвелл теоретическим путем – на основе теории вероятностей (1859 г.), и называется распределением Максвелла:

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \cdot v^2 \quad (3.19)$$

где m_0 - масса молекулы

k - постоянная Больцмана

T - абсолютная температура.

Зная эту функцию, можно найти dN :

$$dN = N \cdot \underbrace{4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \cdot v^2}_{F(v)} \cdot dv \quad (3.20)$$

Функция распределения $F(v)$ - такая функция, которая, будучи, умноженной на интервал скоростей, дает среднее значение числа молекул, обладающих скоростями, лежащими в определенном интервале от v до $(v + dv)$.

Кривую распределения молекул по скоростям представим графически (рис. 3.5)

То, что кривая распределения Максвелла проходит через *начало* координат, означает, что *неподвижных молекул в газе нет*. А из того, что кривая асимптотически приближается к оси абсцисс при бесконечно больших скоростях, следует, что очень большие скорости молекул

маловероятны. Асимметричность кривой есть результат того, что множитель при возрастании скорости убывает быстрее, чем возрастает множитель .

С ростом температуры или уменьшении массы молекул максимум функции распределения молекул по скоростям сдвигается вправо и становится ниже (график более пологий) (рис. 3.6).

Однако, площадь, ограниченная кривой, должна оставаться неизменной, т. к. общее число молекул газа не зависит от температуры.

При неравновесном состоянии газа распределение в нем молекул по скоростям будет отличаться от максвелловского. При переходе же газа к равновесному состоянию благодаря столкновениям между молекулами в нем устанавливается максвелловское распределение.

Движение молекул газа всегда хаотичное. Отсюда следует точное определение хаотичности тепловых движений: *движение молекул полностью хаотично, если скорости молекул распределены по Максвеллу*. Из этого утверждения следует, что температура определяется средней кинетической энергией именно хаотичных движений.

Как бы ни велика была скорость сильного ветра, она не сделает его "горячим". Ветер даже самый сильный, может быть и холодным и теплым, т. к. температура газа определяется не направленной скоростью ветра, а скоростью хаотического движения молекул.

§ 3.5 Скорости молекул и методы их определения

Из графика функции $F(v)$ (рис. 3.5) следует, что количество молекул, обладающих малыми скоростями и очень большими, мало.

Скорость, при которой максвелловское распределение (функция распределения $F(v)$) имеет максимум, называется наиболее вероятной скоростью v_n . v_n - скорость, которой обладает наибольшее число молекул. Чтобы найти ее выражение, необходимо взять первую производную от $F(v)$ и приравнять к нулю:

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0$$

Тогда наивероятнейшая скорость v_n определится следующим образом:

$$v_n = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \quad (3.21)$$

или

$$v_n = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (3.21')$$

Средняя арифметическая скорость определяется по правилу нахождения среднего арифметического:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv$$

и выражение для $\langle v \rangle$ будет:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \quad (3.22)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \quad (3.22')$$

Средняя квадратичная скорость $v_{\text{кв}}$ определяется с учетом того, что

. Тогда

$$(3.23)$$

$$(3.23')$$

Все три скорости отличаются друг от друга только коэффициентом, большим единицы и

Существует несколько способов определения скоростей молекул.

I. Опыт Штерна (1920 г.)

Установка: 2 коаксиальных цилиндра, (рис. 3.7). Во внутреннем цилиндре имеется щель. По оси натянута платиновая проволока, покрытая серебром. По ней протекает электрический ток и при серебро начинает испаряться с поверхности

проволоки. Установка помещается в вакуумную камеру $P=10^{-6}-10^{-5}$ мм.ртст. Молекулы серебра попадают в щель A и оседают на внешнем цилиндре в точке C . Внешний цилиндр

$$\omega = 1500 - 2500 \frac{\text{об}}{\text{мин}}$$

может вращаться со скоростью ω . Если цилиндр неподвижен, атомы серебра попадают в т. C , если вращается – в точке D . Это происходит потому, что за время пролета молекулой серебра расстояния $L=R-r=v \cdot \tau$ каждая точка внешнего цилиндра пройдет расстояние $\delta=CD=\omega \cdot R \cdot \tau$, т. е.

$$\frac{R-r}{v} = \frac{\delta}{\omega R} \Rightarrow v = \frac{(R-r)\omega R}{\delta} \quad (3.24)$$

Изменяя силу тока в проволоке, можно определить скорость атомов серебра $v \approx 500$ м/с и температурную зависимость.

Оказалось, что на внутренней стороне внешнего цилиндра атомы серебра оседают неравномерно. Это говорит о том, что максвелловское распределение выполняется. Те молекулы, которые имеют большие скорости v , оседают до точки D , а которые меньше – после точки D . В точке D - оседают те молекулы, которые имеют наиболее вероятную скорость.

II. Метод Ламмерта (1929 г.)

В разреженном пространстве вращаются насаженные на общую ось два круглых диска с радиальными прорезями, смещенными друг относительно друга на угол φ (рис. 3.8). На диски из источника Π через диафрагму K направляется молекулярный пучок, часть которого достигает экрана Σ . Очевидно, что только те молекулы, пролетевшие первый диск, смогут проникнуть к экрану Σ через прорезь второго диска, перед которыми окажется щель, когда они подлетят ко второму диску. Более быстрые частицы достигнут диска слишком рано, а более медленные – слишком поздно, чтобы пройти через щель. Небольшая ширина щели позволяет выделить пучок молекул, скорости которых находятся в пределах некоторого интервала скоростей v .

Время перемещения их между дисками t должно совпадать со временем поворота

дисков на угол φ , т. е.

$$(3.25)$$

Меняя скорость вращения прибора или угол между щелями, можно выделять молекулы с различными скоростями, а также проверить закон распределения Максвелла.

III. Опыт Эльдридга

На общей оси находятся два колеса с прорезями, смещенными на расстояние δ .

Перед первым колесом установлена диафрагма B_1 и печь Π , которая создает молекулярный пучок (рис. 3.9). За вторым колесом установлена диафрагма B_2 и прибор (C), фиксирующий атомы и молекулы. Вся установка помещена в вакуумную камеру. Оба диска могут вращаться с угловой скоростью ω .

Молекулы вылетают из печи Π , фиксируются диафрагмой B_1 и попадают в прорезь диска D_1 в тот момент, когда она находится против диафрагмы B_1 . Пролетая расстояние L между дисками и попадая в прорезь D_2 , атомы проходят фокусирующую диафрагму B_2 и попадают в приемник C .

В том случае, если за время пролета между дисками $\tau = \frac{L}{v}$ диски повернутся на величину δ , а значит время $\tau = \frac{\delta}{\omega R}$, то

$$\frac{L}{v} = \frac{\delta}{\omega R} \Rightarrow v = \frac{L\omega R}{\delta} \quad (3.26)$$

В зависимости от скорости вращения диска в приемник будут попадать молекулы, обладающие различными скоростями. Если увеличивать, то будут попадать молекулы, обладающие большими скоростями, если уменьшать – с малыми скоростями. То есть этот опыт дает также возможность получить распределение молекул по скоростям. В (3.26)

- расстояние от оси до центра прорези,
- линейная скорость.

IV. Опыт Цартмана

Цилиндр радиусом R имеет щель δ и вращается с угловой скоростью ω (рис. 3.10).

Молекулы, атомы вылетают из печи Π , фокусируются диафрагмами B_1 и B_2 и попадают в щель δ в тот момент, когда она находится против диафрагм. Те атомы, которые имеют большие скорости, попадают в точку A , а имеющие меньшие скорости - в точку B . За это время, когда молекулы пролетают расстояние L , смещение δ соответствует $\delta = \omega R \tau$, где

, тогда

$$(3.27)$$

§ 3.6 Барометрическая формула

При рассмотрении вопроса о максвелловском распределении мы не учитывали влияния *внешних силовых полей на молекулы*. Но реально существующие газы испытывают *действие силовых полей*. К таким газам относится *воздух земной атмосферы*. На его молекулы действует сила притяжения. И если бы не было теплового движения молекул, они все должны были упасть на поверхность Земли. Но из-за действия этих двух факторов (*притяжение и тепловое движение*) молекулы распределяются в земной атмосфере таким образом, что их концентрация с увеличением высоты уменьшается.

Рассмотрим (рис. 3.11) некоторый воздушный столб *единичной площади сечения*. Обозначим на некоторой высоте h_0 давление P_0 , на высоте h - P , а на высоте $h+dh$ - $P+dP$. Приращение давления dP является отрицательным и равно

$$dP = -\rho g dh, \quad (3.28)$$

так как $P = \rho gh$.

Плотность воздуха на некоторой высоте найдем из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{P\mu}{RT} \quad (3.29)$$

Подставим (3.29) в (3.28), получим

$$dP = -\frac{P\mu}{R \cdot T} g \cdot dh \quad (3.30)$$

Разделим левую и правую часть (3.30) на P , получим:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{R \cdot T} dh \quad (3.31)$$

Считая температуру , проинтегрируем (3.31). Тогда имеем

или

$$(3.32)$$

Из (3.32) давление

$$(3.33)$$

где - средняя молекулярная масса воздуха, ,

или, учитывая, что , получим выражение

$$(3.33')$$

(3.33) и (3.33') – барометрическая формула Лапласа, согласно которой давление с увеличением высоты уменьшается по экспоненциальному закону (рис. 3.12).

При выводе барометрической формулы были сделаны следующие допущения

1. Ускорение свободного падения g не зависит от высоты h , т. е. она применима только для нижнего слоя атмосферы (тропосферы), имеющего толщину $10-11 \text{ км}$, в пределах которого изменением ускорения силы тяжести с высотой можно пренебречь;

2. Масса всех молекул одинакова;

3. Реальный газ – воздух – является идеальным газом;

4. Атмосферу рассматриваем как изотермическую систему ($T = const$).

Используя основное уравнение МКТ газов в виде (3.8) $P = nkT$, можно получить формулу

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{m_0 g}{RT}(h-h_0)} \quad (3.34)$$

или

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{m_0 g}{kT}(h-h_0)} \quad (3.34')$$

Из формул (3.34) и (3.34') следует, что $n \rightarrow n_0$ при $T \rightarrow \infty$, т. е. при повышении температуры молекулы газа стремятся равномерно распределиться по высоте; а $n \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, т. е. при абсолютном нуле все молекулы должны были бы расположиться на поверхности Земли.

В формуле (3.34') величина $m_0 g h = E_n$ – потенциальная энергия молекулы на высоте h над Землей. То есть (3.34') можно записать следующим образом:

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}(h-h_0)} \quad (3.35)$$

(3.35) – распределение Больцмана, где

- число молекул в единице объема в том месте, где потенциальная энергия принята равной нулю (например, поверхность Земли);

- число молекул в единице объема в той части пространства, где потенциальная энергия равна E_n .

Формулу (3.33) называют законом Больцмана, а распределение молекул по значениям потенциальной энергии – распределением Больцмана.

Распределение Максвелла и Больцмана можно объединить в *один закон Максвелла-Больцмана*. Для этого нужно в формулу

подставить значение n из формулы (3.34'), описывающей распределение Больцмана и учесть,

что $n = \frac{N}{V}$; $V = V_0 e^{-\frac{m_0 g}{RT}(h-h_0)}$. Тогда

$$(3.36)$$

Это и есть распределение Максвелла-Больцмана. Оно одновременно учитывает как вероятность данного значения энергии молекулы, так и вероятность данного положения ее во внешнем потенциальном поле сил.

Для *реальных газов* закон Максвелла-Больцмана применим до тех пор, пока взаимодействием его молекул на расстоянии можно пренебречь, т. е. для *разреженных газов*.

Кроме того, при температуре, близкой к абсолютному нулю, движение молекул идеального газа происходит уже не по законам классической механики, а подчиняется законам квантовой механики.

§ 3.7 Статистическое толкование температуры и давления

Для количественной характеристики интенсивности теплового движения было введено понятие температуры тела.

Абсолютная температура является мерой кинетической энергии поступательного движения молекул (для газа)!

Мы получили основное уравнение МКТ в виде $P = \frac{2}{3} n \langle E \rangle$ и выражение для средней

кинетической энергии $\langle E \rangle = \frac{2}{3} kT$. Из этих формул следует, что абсолютная температура и давление *определяются средней кинетической энергией* молекул. Но понятие средней кинетической энергии применимо не к одной молекуле, а к их совокупности – системе молекул.

Следовательно, говорить о температуре и давлении одной молекулы не имеет смысла. Так, о температуре и давлении газа в космическом пространстве (вакуум; там, где мало молекул) никогда не говорят. Поэтому те величины, которые определяются средними значениями других величин, характеризующих состояние системы, носят статистический характер.