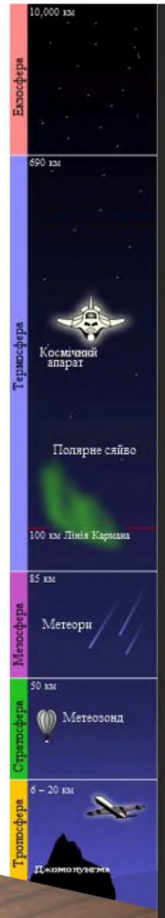
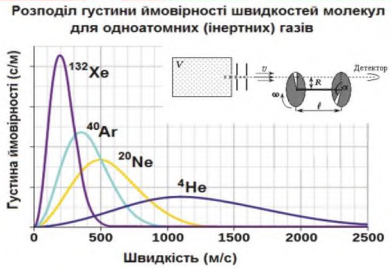
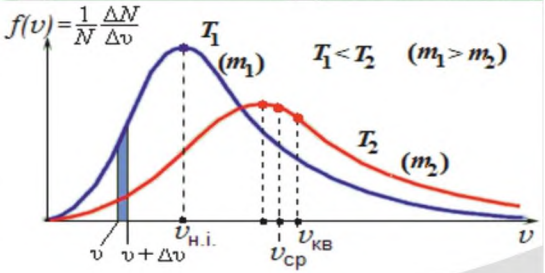


В.М. ЖИХАРЄВ

МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ





НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ МАТЕРІАЛИ ДО ЛЕКЦІЙ
з курсу **Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”
ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ

В.М. Жихарєв

Навчально-методичні матеріали
до курсу лекцій з загальної фізики

Розділ:

Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин

Частина 1
Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу

для студентів 1-го курсу
фізичного факультету
Ужгородського національного університету

Ужгород - 2017

ББК В365я75
Ж 75
УДК 533.7 (075.8)

Жихарєв В.М.
Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин.
Частина 1: Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу.
Навчально-методичний посібник. Ужгород, 2017. – 102 с.

Навчально-методичні матеріали до лекційного курсу "Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин" написані для студентів 1-го курсу фізичного факультету УжНУ спеціальності "Прикладна фізика", але повністю може бути використаний і студентами інших спеціальностей, наприклад, "Освіта", "Фізика і астрономія". У цій 1-й частині викладено у вигляді окремих лекцій основні поняття теорії ймовірності та елементи статистичної теорії системи багатьох частинок, на ґрунті чого розглянута молекулярно-кінетична теорія ідеального газу та виведені і детально описані основні закони ідеального газу.

При написанні посібника враховано специфіку сучасного навчання студентів фізичних спеціальностей, тому матеріал викладений у найбільш доступній для "студентів-початківців" формі, з використанням інформації широко представленої в інтернеті, а питання, що стосуються теорії ймовірності і математичного доведення формул молекулярно-кінетичної теорії і, на їх ґрунті, законів молекулярної фізики, написані досить детально і у дещо спрощеному вигляді. Також приділена велика увага логічному зв'язку законів фізики, фізичній сутті отриманих математичних формул і фізичних констант, які є в тих чи інших газових законах. Описані перші експериментальні підтвердження розглядуваних законів молекулярної фізики і приклади їх практичного використання.

Автор:
Жихарєв Володимир Миколайович, кандидат фізико-математичних наук
доцент кафедри фізики напівпровідників УжНУ

Рецензенти:
Горват А.А., кандидат фізико-математичних наук,
дооцент кафедри фізики напівпровідників УжНУ
Хархаліс Л.Ю., доктор фізико-математичних наук,
професор кафедри фізики напівпровідників УжНУ
Небола И.И., доктор фізико-математичних наук,
професор кафедри прикладної фізики УжНУ

Рекомендовано до друку методичною комісією
фізичного факультету УжНУ (протокол №4 від 14.12.2016 року)

Зміст

Лекція 1. Вступ 2
§1. Предмет молекулярної фізики, основні етапи її розвитку 2
§2. Маси і розміри атомів і молекул 3
§3. Методи опису системи багатьох частинок 5
Лекція 2. Основні поняття теорії ймовірності 8
§1. Ймовірність випадкової події і густина ймовірності 8
§2. Середнє значення та дисперсія випадкової величини 12
§3. Розподіл Гауса 13
Лекція 3. Елементи статистичної теорії ідеальних газів 17
§1. Мікро- і макроскопічні стани статистичної системи 17
§2. Обчислення середніх. Ергодична гіпотеза 18
§3. Ймовірність макростану. Біноміальний розподіл 19
§4. Флуктуації 24
Лекція 4. Молекулярно-кінетична теорія газів (МКТ) 26
§1. Основні положення МКТ. Ідеальний газ 26
§2. Основне рівняння МКТ 27
§3. Середня кінетична енергія молекул та температура газу 29
§3. Газові закони 32
§4. Температурні шкали і термометри 34
Лекція 5. Розподіл енергії між ступенями вільності. Броунівський рух 41
§1. Ступені вільності статистичної системи 41
§2. Теорема про розподіл енергії між ступенями вільності 42
§3. Броунівський рух. Теорія Ейнштейна-Смолуховського 44
Лекція 6.1. Кінематичні характеристики молекулярного руху 51
§1. Ймовірність зіткнень. Переріз взаємодії (зіткнень) 51
§2. Довжина вільного пробігу. Розподіл Клаузіуса 55
§3. Число зіткнень молекул. Обчислення середньої довжини $\overline{\lambda}$ 55
§4. Вимірювання довжини вільного пробігу та розподілу Клаузіуса 57
Лекція 6.ч.2 Розподіли Максвелла і Больцмана та їх перевірка 60
§5. Розподіл молекул за швидкостями (розподіл Максвелла) 60
§6. Експериментальна перевірка закону розподілу Максвелла 65
§7. Розподіл Больцмана та розподіл Максвелла-Больцмана 67
§8. Експериментальна перевірка розподілу Больцмана (дослід Перрена) .. 71
§9. Атмосфера планет 73
Лекція 7. Явища (процеси) перенесення 79
§1. Загальні визначення явищ перенесення та їх рівняння 79
§2. Молекулярно-кінетичні рівняння процесів перенесення. 81
§3. Узагальнене рівняння процесів перенесення 88
§4. Нестаціонарні процеси перенесення. Час релаксації 91
Лекція 8. Фізичні явища в розріджених газах 93
§1. Процеси переносу в ультрарозріджених газах 93
§2. Явища в посудинах, розділених пористою перегородкою 96

"Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин"
Частина 1: Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу

Лекція 1. Вступ

Предмет молекулярної фізики, основні етапи її розвитку. Модель матеріального тіла. Сили взаємодії та агрегатні стани. Ідеальний газ. Маси і розміри атомів і молекул. Кількість речовини. Методи опису системи багатьох частинок. Основні положення МКТ.

§1. Предмет молекулярної фізики, основні етапи її розвитку

У механіці розглядається рух матеріальних тіл, властивості яких можуть бути змодельовані у вигляді понять "матеріальна точка" (не приймається до уваги внутрішня структура і просторова протяжність тіла) і "абсолютно тверде тіло", коли враховується лише розподіл густини (властивості інертності тіла), яка не змінюється з часом. Отже, внутрішня структура, внутрішні властивості тіла і рух його складових частин не враховуються. Але коли у процесі руху суттєво змінюється внутрішня структура тіла, відбувається внутрішній рух частинок цього тіла, то такі моделі вже не придатні для вивчення внутрішніх властивостей матеріальних тіл.

Про атомістичну будову речовини мали уявлення ще древні греки (але на рівні здогаду і логічних висновків). У XVII столітті атомістика знову відроджується, але вже як гіпотеза, якій шукають експериментальне підтвердження. Значний внесок зробив М.В. Ломоносов. На той час існувало дві теорії: теплорода і корпускулярна (молекулярна). Ломоносов ступінь нагрітості тіл вважав як результат тертя молекул (корпускул) при їх швидкому обертанні.

Отже, матеріальне тіло складається з атомів і молекул. Чи можемо ми, в принципі, зробити модель матеріального тіла? Так! Для цього треба знати маси, властивості атомів і молекул, закони їх взаємодії і руху. Квантова механіка дозволяє повністю вивчити структуру атомів і молекул, тому, в принципі, ми можемо вивчити взаємодію і рух атомів і молекул, що складають матеріальне тіло. Тому, моделлю матеріального тіла є сукупність атомів і молекул, властивості, закони руху і взаємодії яких відомі.

Зокрема вивчення сил взаємодії показало, що атоми притягаються на великих відстанях і відштовхуються на малих (є сили притягання і сили відштовхування). Тоді ми повинні говорити про енергію притягання-відштовхування (взаємодії) – потенціальну енергію $E_п$. Але вони ще й рухаються і, отже, мають кінетичну енергію $E_к$.

Конкуренція цих двох енергій приводить до різних агрегатних станів: газ, рідина, тверде тіло. Які основні відмінності? Це – форма тіла і характер руху його складових частин (атомів, молекул).

$E_к >> E_п$ – газ (хаотичний рух); $E_к \approx E_п$ – рідина (тимчасовий коливний рух у "точках осілості" з наступним перестрибуванням у нові такі точки, що хаотично виникають поблизу; $E_к << E_п$ – тверде тіло (стійкий коливний рух навколо фіксованих положень рівноваги).

Молекули можуть об'єднуватися у комплекси, які тривалий час зберігаються, створювати періодичну структуру – рідкі кристали.

У зв'язку з цим модель матеріального тіла можна конкретизувати до різних агрегатних станів. Найбільш простою моделлю багатьох частинок є *ідеальний газ – газ, який складається з великої кількості матеріальних частинок, між якими відсутні сили, що діють на відстані, і які стикаються між собою за законами пружного зіткнення куль.* Або більш конкретно по пунктам:
1) молекули – кульки, діаметр яких набагато менший відстані між ними, $d<<l$; 2) потенціальної енергії взаємодії немає; 3) зіткнення пружні; 4) між зіткненнями рухаються рівномірно і прямолінійно.

§2. Маси і розміри атомів і молекул

В моделі ідеального газу необхідно знати маси і розміри молекул, відстані між ними.

У молекулярній фізиці прийнято користуватися відносними величинами (безрозмірними): відносними атомними A_r і відносними молекулярними M_r масами.

Введемо атомну одиницю маси (а.о.) m_u: за означенням

$$m_u = \frac{m_o(C^{12})}{12} = 1{,}66\cdot10^{-27}\ (\text{кг}), \qquad A_r = \frac{m_{атома}}{m_u},$$

де $m_o(C^{12})$ – маса атома вуглецю (ізотопу C^{12}): $m_o(C^{12}) \equiv m_C = 12\cdot m_u$.

Тоді $M_r = \frac{m_o}{m_u}$ (безрозмірна); $\Rightarrow$ $m_o = m_u \cdot M_r = 1{,}66 \cdot 10^{-27} \cdot M_r$ (кг),

де m_o – маса молекули речовини, M_r – *відносна молекулярна маса* цієї речовини, яка дорівнює сумі відносних атомних мас у даній молекулі.

Взаємодія між речовинами (наприклад, в хімії) відбувається на рівні структурних елементів (молекул, атомів). Не можна очікувати, що коли взяти однакові маси різних речовин, то всі молекули однієї прореагують з усіма молекулами іншої речовини, оскільки прореагують, скоріше за все, однакові кількості молекул. Тому вводиться поняття кількості речовини, яке характеризує кількість структурних елементів в даній речовині. В системі СІ кількість речовини вимірюється у молях:

1 моль – це така кількість речовини даної системи, в якій міститься стільки ж структурних елементів, як атомів в 0,012 кг ізотопу вуглецю C^{12}.

Отже, 1 моль будь-якої речовини містить однакове число структурних елементів, якими зазвичай є атоми або молекули. Ще раз треба підкреслити – поняття моля відноситься до кількості структурних елементів, а не до маси цих елементів. Тому не вірно говорити "1 моль води", а треба – 1 моль молекул (H_2O) води, оскільки там є 2 моля атомів водню (але 1 моль молекул водню H_2) і 1 моль атомів кисню (O).

Яке ж число структурних елементів міститься в 1 молі?
Згідно означення:

$$N_A = \frac{0{,}012 \text{ кг (в 1 молі)}}{m_C \text{ кг}} = \frac{0{,}012}{12 m_u} = \frac{10^{-3}}{m_u} = \frac{10^{-3}}{1{,}66 \cdot 10^{-27}} = 6{,}02 \cdot 10^{23} \ (\frac{1}{моль}).$$

N_A – має назву числа Авогадро. Видно, що добуток

$$m_u \cdot N_A = 10^{-3} \ \text{(кг/моль)}.$$

Молярна маса μ – це маса *одного моля* речовини:

$$\mu = m_o \cdot N_A = (m_u \sum A_r) \cdot N_A = m_u \cdot M_r \cdot N_A = m_u \cdot N_A \cdot M_r = \underline{10^{-3} \cdot M_r} \ \text{(кг/моль)}$$

$$\boxed{\mu = 10^{-3} M_r}.$$

Кількість молів ν:

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{m_o N}{m_o N_A} = \frac{N}{N_A} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{N = \frac{m}{\mu} N_A}.$$

Розміри молекул та їх кількість.

Нехай маємо воду H_2O масою 0,001 кг (1 грам, об'єм 1 см^3).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \rightarrow \quad V = \frac{m}{\rho} = \frac{0{,}001\ \text{кг}}{1000\ \text{кг/м}^3} = 10^{-6}\ \text{м}^3;$$

$$N\text{ - ?}\quad N = \nu \cdot N_A = \frac{m}{\mu} N_A \approx \frac{0{,}001\ \text{кг}}{18 \cdot 10^{-3}\ \text{кг/моль}} \cdot 6 \cdot 10^{23}\ \frac{1}{\text{моль}} \approx 3{,}3 \cdot \underline{10^{22}};$$

$$d\text{ - ?}\quad V_{\text{одної}} = \frac{V}{N} \approx \frac{10^{-6}\ \text{м}^3}{3{,}3 \cdot 10^{22}} \approx 0{,}3 \cdot 10^{-28} = 30 \cdot 10^{-30}\ \text{м}^3 \rightarrow d = \sqrt[3]{V_{\text{одної}}} \approx 3 \cdot \underline{10^{-10}\ \text{м}}.$$

Скільки молекул міститься в 1 см^3 повітря при кімнатній температурі ($T \approx 290$ К) і атмосферному (нормальному, p=101325 Па) тиску? (так зване число Лошмідта; Іоганн Йозеф Лошмідт, 1821-1895 рр, австрійський фізик і хімік)

$\rho_{\text{повітря}} \approx 1{,}3$ кг/м^3, $\mu = 29 \cdot 10^{-3}$ кг/моль;

$$N_L = \frac{m}{\mu} N_A = \frac{\rho V}{\mu} N_A = \frac{1{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{29 \cdot 10^{-3}} (CI) \approx 2{,}7 \cdot 10^{19}\ \text{(молекул/см}^3\text{)}.$$

Якщо вважати, що розміри молекул повітря і води одного порядку, то їх кількість в 1 см^3 повітря в $\approx$1000 разів менша ніж у воді, отже, середня відстань між молекулами повітря в $\approx$10 разів більша. Тому молекули практично не взаємодіють і повітря, навіть за атмосферного тиску, можна вважати ідеальним газом.

Експериментально можна досить просто оцінити, наприклад, діаметр молекули олії. Для цього треба нанести краплю олії на поверхню води, де вона розтечеться у тонку, практично мономолекулярну, пляму. Знаючи (вимірявши) масу цієї краплі, площу плями і густину олії, обчислюють діаметр молекули:

$$m = \rho V \rightarrow V = m/\rho = Sd \rightarrow d = m/(\rho S).$$

Крім того: молекули вже можна бачити в сучасні мікроскопи (електронні, тунельні) і виміряти їх розміри безпосередньо.

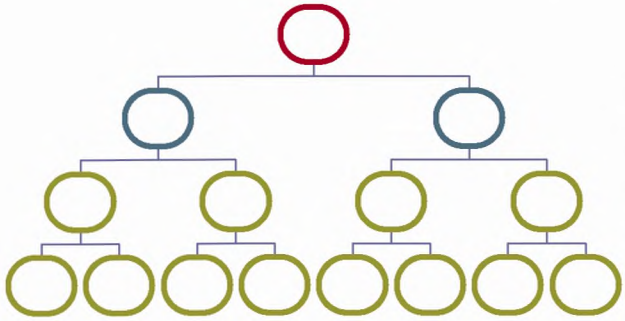
§3. Методи опису системи багатьох частинок

Модель ідеального газу є простою і її можна вивчати різними методами.

1) Динамічний. а) між зіткненнями частинки рухаються рівномірно і прямолінійно; б) зіткнення пружні. Отже, знаючи закони збереження

імпульсу і кінетичної енергії, прямолінійного руху і … місцеположення всіх частинок в певний момент часу та їх швидкості, можна обрахувати швидкості і місцеположення частинок в будь-який інший момент часу (до або після даного). Але математично проста ідея (задача) практично і технічно нездійснена, оскільки маємо справу з дуже великою кількістю частинок (1 см^3 містить $2{,}7\cdot10^{19}$ молекул, отже, щоб тільки записати координати (x,y,z) і швидкості (v_x,v_y,v_z) всіх частинок потрібно сотні мільярдів років! 1 млрд = 10^9 років $\approx3{,}2\cdot10^{16}$ секунд). Крім того, інформація про окрему частинку непридатна для теоретичного аналізу (що нам дасть знання положення і швидкості окремої молекули в даний момент часу!?).

Мало того, ми щось не врахували, або відбулися деякі випадкові малі зміни напряму швидкості нехай 1 частинки з усіх в 1 см^3 : при числі зіткнень однієї молекули 10^9 раз у 1 секунду вже через $t = k\cdot10^{-9}$ секунд (k нс) зміняться швидкості 2^k інших молекул:



$2^0 \rightarrow t = 0$
$2=2^1$ молекули $\rightarrow t = 1\cdot10^{-9}$ с = 1 нс
$4=2^2$ молекул зіткнулось $\rightarrow t = 2\cdot10^{-9}$ с
$8=2^3$ молекул зіткнулось $\rightarrow t = 3\cdot10^{-9}$ с

Якщо k=64, то число молекул, що зазнають зіткнення протягом цих 64 нс, буде $\approx2\cdot10^{19}$ – тобто практично всі молекули 1 см^3 змінять свої швидкості ! (тобто похибка в значенні одної-єдиної молекули вже через 64 нс приведе до невірно розрахованих кінематичних і динамічних результатів всіх молекул). Отже, через деякий час обраховані і реальні дані вже не будуть збігатися.

Таким чином для реальних газів динамічний метод непридатний з теоретичної і некорисний з практичної точок зору.

Крім того, молекули є квантово-механічними частинками, для яких існує невизначеність Гейзенберга ($\Delta x\cdot\Delta p_x \geq h$), тому є і принципова неможливість точного одночасного визначення координати і швидкості молекули.

2) Статистичний метод. Він оперує середніми значеннями мікроскопічних параметрів великої кількості частинок. Закони

поведінки сукупності великого числа частинок називаються статистичними закономірностями. Саме цей метод покладено в основу молекулярно-кінетичної теорії (МКТ) газів. В цій теорії користуються фізичними величинами (параметрами) не окремих частинок (v_i, x_i, m_i, p_i, λ_i – мікроскопічні параметри молекул газу), а середніми значеннями цих параметрів сукупності частинок.

МКТ (або ще називають *статистична фізика*) ставить за мету пояснити ті властивості тіл, які безпосередньо спостерігаються на досліді (для газів – це P, V, T), як сумарний результат дії молекул; тобто, оперуючи мікроскопічними параметрами, а точніше їх середніми значеннями, роблять висновок про поведінку макроскопічних величин P, V, T.

Основні положення МКТ:

1. Тіла складаються з частинок (атомів, молекул);
2. Частинки взаємодіють між собою;
3. Частинки безперервно, хаотично рухаються;
4. Характер руху залежить від агрегатного стану речовини;
5. Інтенсивність руху залежить від ступеня нагрітості тіла (температури).

3) Термодинамічний метод. Систему багатьох частинок можна розглядати, не цікавлячись внутрішньою структурою (тобто мікроскопічними параметрами). Користуються величинами, що характеризують систему в цілому (розміри, m, P, V, T). Експериментальні дослідження встановлюють зв'язок між цими макроскопічними величинами, а теорія повинна їх пояснити. При цьому вона спирається на деякі загальні закони (положеннях) – наприклад, такі як закони збереження у механіці. У термодинаміці такими є 3 принципи – *начала* – термодинаміки. Така теорія називається феноменологічною, а метод – термодинамічний.

Статистичний і термодинамічний методи вивчення системи великої кількості частинок доповнюють один одного. Термодинаміка характеризується загальністю, вивчає явища без знання внутрішніх механізмів їх виникнення. Статистичний метод (МКТ) допомагає зрозуміти суть явищ, встановити зв'язок поведінки системи в цілому з поведінкою і властивостями окремих її частинок.

"Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин"
Частина 1: Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу

Лекція 2. Основні поняття теорії ймовірності

Випадкові події, ймовірність події, густина ймовірності, функція розподілу густини ймовірності. Умова нормування. Додавання і множення ймовірностей. Середнє значення та дисперсія випадкової величини. Розподіл Гауса.

§1. Ймовірність випадкової події і густина ймовірності

Відмова від динамічного методу опису руху частинки, коли можна було б сказати де знаходиться частинка в даний момент часу t, приводить до іншої постановки задачі, а саме: чи буде молекула в даний момент часу t знаходитись у заданій області простору? Конкретну відповідь дати тут неможливо. Знаходження її там носить випадковий характер. Подія, появу якої неможливо точно передбачити, називається випадковою. Фізична величина, значення якої змінюється довільним, випадковим чином, називається випадковою фізичною величиною. Координати і швидкості окремих молекул у газі є випадковими величинами (в результаті непередбачуваних, хаотичних зіткнень).

Випадковість може бути як суб'єктивна (ми недостатньо знаємо), так і об'єктивна в силу принципово неможливого точного опису її руху. В молекулярній фізиці це саме так: по-перше, починає діяти невизначеність Гейзенберга ($\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \hbar$), по-друге, важко обчислити час зустрічі "собаки з котом" у деякій наперед заданій точці.

Для випадкових подій необхідно користуватись спеціальними поняттями і відповідним математичним апаратом – теорією ймовірності.

Ймовірність. Якась подія або відбулась, або ні. Як це описати кількісно? Як ввести кількісну характеристику того, що подія *відбудеться*? (тоді, коли нам це потрібно). *Кількісною характеристикою є ймовірність виникнення події.*

Випадкові події поділяють на: незалежні, рівноможливі (відбуваються з однаковою частотою), взаємно виключаючі (якщо відбулась одна подія, то інша вже не відбудеться).

Нехай маємо об'єм газу, який умовно розділимо на дві рівні частини (ліву і праву). Будемо слідкувати за однією частинкою і

підрахуємо у скількох спостереженнях вона знаходилась у лівій частині об'єму (подія A): всього N дослідів (спостережень), N_A – кількість випадків, що подія A відбулася. Тоді частота настання події A в серії спостережень є відношення N_A/N, а ймовірність того, що подія A відбудеться

$$p(A) = \lim_{N\to\infty} \frac{N_A}{N}, \qquad (1)$$

тобто ймовірність події є границя відношення числа сприятливих подій до загального числа спостережень за умови, що кількість останніх прямує до нескінченності.

Можна взяти ансамбль систем (багато абсолютно однакових статистичних систем, у нашому випадку – об'ємів з газом). Формула для визначення ймовірності – така ж сама, але N – число систем в ансамблі, N_A – число систем, де подія A відбулася.

Формула проста практично (коли є підрахунки), але як обчислити p теоретично? Для цього часто використовується інтуїтивне поняття про *рівноможливі* події. В нашому прикладі частинка однаково часто *повинна* потрапляти в обидві рівні частини нашого об'єму. Тому ми інтуїтивно відчуваємо, що $N_A=N/2$, а отже, $p(A)=1/2$. Аналогічно – "орел-решка": $p(A)=1/2$; пронумеровані грані кубика: $N_A=N/6$, $p(A)=1/6$.

Густина ймовірності.

Випадкові величини ще поділяються на дискретні і неперервні (неперервно змінні).

Якщо подія характеризується неперервною зміною величини, то формула (1) непридатна, оскільки неперервна зміна значень цієї величини на деякому проміжку цих значень має нескінчену кількість можливих точок. Наприклад, яка імовірність того, що відмітивши деякий відрізок довжиною L, ми зможемо навмання потрапити у єдину точку рівно (точно) посередині $(0{,}5L)$? Таке питання немає змісту (як і для будь-якої іншої точки цього відрізку), оскільки інтервал L можна розбити на ∞ кількість точок, а отже ймовірність p=(1 подія)/∞ = 0 ! Тому вводиться поняття густини ймовірності.

Нехай маємо об'єм V і виділимо в ньому деякий малий об'єм ΔV. При N спостереженнях ($N\to\infty$) ΔN раз молекула була в об'ємі ΔV, тоді ймовірність попасти у цей об'єм $p(\Delta V)=\Delta N/N$. Але ця ймовірність залежить від величини об'єму ΔV і є незручною для

користування. Тому саме в таких випадках використовують поняття *густини* ймовірності:

$$f(x,y,z) = \lim_{\Delta V\to 0} \frac{p(\Delta V)}{\Delta V} = \lim_{\substack{\Delta V\to 0 \\ N\to\infty}} \frac{\Delta N}{N\Delta V}, \qquad (2)$$

x, y, z – координати точки, в яку стягується об'єм ΔV. Формула (2) є означенням густини ймовірності, а функція f називається *функцією розподілу густини ймовірності*, вона вказує значення цієї фізичної (статистичної) величини в точці простору з координатами (x,y,z) і чисельно дорівнює ймовірності потратити у одиничний об'єм (1 м^3) в околі цієї точки.

Для нескінченно малого (фізично) об'єму dV і, відповідно, дуже малої кількості dN попадань молекули у цей об'єм, вираз (2) можна записати так:

$$\boxed{f(x,y,z) = \frac{dN}{NdV}} \quad \Rightarrow \quad dN = N\cdot f(x,y,z)dV = N\cdot f(x,y,z)dxdydz$$

$$\frac{dN}{N} = dp = f(x,y,z)dxdydz\,. \qquad (3)$$

Тоді $N(V_1) = N\int_{V_1} f(x,y,z)dxdydz$ і $\boxed{p(V_1) = \frac{N(V_1)}{N} = \int_{V_1} f(x,y,z)dxdydz}$.

Отже, знаючи густину імовірності f, можна знайти p в будь-якій області об'єму (площини, інтервалу).

Якщо V_1 – вся область існування частинки (V_1=V, або $V_1\to\infty$), то частинка в ній безумовно є, тобто така подія є достовірною, тому

$$p(V)=1, \quad \text{тобто} \quad \boxed{\int_V f(x,y,z)dxdydz = 1} \qquad (4)$$

це є умова нормування густини ймовірності.

Як же чисельно визначити ймовірність того, що частинка, рухаючись хаотично в об'ємі V, потрапить в деяку його частину V_1 (при черговому спостереженні ми її там побачимо) ?

При сталому значенні функції f=f_0 в усьому об'ємі V, одержимо

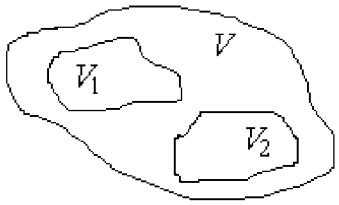
$$\int_V f_0 dV = f_0\int_V dV = f_0 V = 1 \quad \Rightarrow \quad \underline{f_0 = \frac{1}{V}} \quad - \text{ звертаю увагу (!):}$$

використовуючи умову нормування (4), ми знайшли явний вигляд (формулу) функції розподілу густини ймовірності. Тоді

$$N(V_1) = N\int_{V_1} f_0 dV = N\frac{1}{V}\int_{V_1} dV = N\frac{V_1}{V}; \qquad \underline{p(V_1) = \frac{N(V_1)}{N} = \frac{V_1}{V}}\,.$$

Ця формула справедлива лише при $f = const$ в усьому об'ємі (наприклад, не діє сила тяжіння на частинки).

Додавання і множення ймовірностей взаємно виключаючих подій.



Ймовірність того, що частинка буде або в V_1 або в V_2:

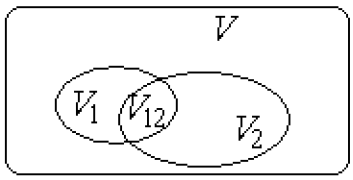
$$p(V_1 + V_2) = \frac{V_1 + V_2}{V} = \frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} = p(V_1) + p(V_2) \qquad (5)$$

це формула додавання ймовірностей.

Нехай маємо N_1, N_2, N_3, …, N_n незалежних взаємно виключаючих випадкових подій; тоді $N_1+N_2+N_3+\ldots+N_n = N \Rightarrow$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^{n} N_i = N \Rightarrow \frac{N}{N} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n} N_i = \sum_{i=1}^{n} \frac{N_i}{N}; \quad \boxed{\sum_{i=1}^{n} p_i = 1}. \qquad (6)$$

Формула (6) є умовою нормування ймовірностей.



N_1, N_2; N_{12} – коли відбулися обидві події (частинка знаходиться **і** в V_1, **і** в V_2). Тоді число подій *тільки* 1 або 2 є

$N_{1+2}=N_1+N_1-N_{12}$, відповідно:

$$p(A+B) = p(A)+p(B)-p(AB), \quad \text{де } p(AB) = \frac{N_{AB}}{N}.$$

Умовна ймовірність $p(A/B)$.

Подія A відбулась за умови, що відбулась подія B: N_B – кількість випадків події B, N_{AB} – кількість подій A тоді, коли була і подія B, отже,

$$p(A/B) = \frac{N_{AB}}{N_B} = \frac{N_{AB}/N}{N_B/N} = \frac{p(AB)}{p(B)}, \qquad (7)$$

тут $p(AB)$ – ймовірність виникнення події A тоді, коли вже відбулася подія B, а $p(B)$ – тільки події B. Наприклад, при киданні кубика поставимо питання: яка ймовірність того, що після випадання "2" (подія B) у наступному киданні кубика випаде "6" (подія A)?

Якщо подія A виникає незалежно від події B, тобто події незалежні, то

$$p(AB) = p(A)\cdot p(B). \qquad (8)$$

Наприклад, при одночасному киданні двох кубиків (або послідовному киданні одного кубика) поставимо питання: яка ймовірність того, що на одному випаде "2" (подія A) на другому випаде "6" (подія A).

§2. Середнє значення та дисперсія випадкової величини

Середнє значення *дискретної* випадкової величини.

Дискретні величини це такі, що змінюють своє числове значення стрибкоподібно, з певним кроком, їх кількість n можна порахувати, тому $\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i$, якщо деякі або кожне з цих значень повторюються, відповідно, n_j разів, їх можна згрупувати і записати суму так:

$$\boxed{\overline{x} = \sum_j \frac{n_j x_j}{n} = \sum_j p_j x_j}. \qquad (9)$$

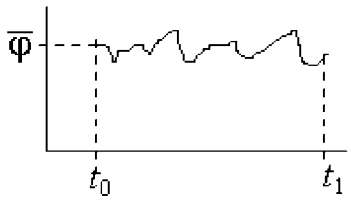
Якщо n дуже велике число ($n \to \infty$), то p_j є ймовірність появи числа x_j. Тоді формула (9) виражає математичне очікування (математичне сподівання) випадкової величини.

Середнє значення *неперервно змінної* випадкової величини.

Така величина має неперервний ряд значень, які плавно змінюються і які можна представити деякою функцією. Їх середнє значення

$\boxed{\overline{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot f(x)dx}$ – по аналогії з (9), врахувавши, що $p(x_j) \equiv dp = f(x)dx$,

$f(x)$ – функція розподілу густини ймовірності значень випадкової величини x.



$\overline{\varphi}_t = \frac{1}{t_1 - t_0}\int_{t_0}^{t_1} \varphi(t)dt$ – середнє значення функції, оскільки геометрична інтерпретація інтегрування – це площа під кривою ($S = \overline{\varphi} \cdot \Delta t$).

Дисперсія (розкид випадкової величини навколо її середнього значення): $D = \sigma^2 = \overline{(x - \overline{x})^2}$ – середнє значення квадрата відхилення від середнього арифметичного (σ – *СКВ*: *середнє квадратичне відхилення* від середнього значення).

$$\overline{(x - \overline{x})^2} = \overline{(x^2 - 2x\overline{x} + \overline{x}^2)} = \overline{x^2} - 2\overline{x}^2 + \overline{x}^2 = \underline{\overline{x^2} - \overline{x}^2}; \quad \boxed{D = \overline{x^2} - \overline{x}^2}. \qquad (10)$$

Якщо відомі ймовірності p_i появи i-вих значень x_i випадкової величини x, то дисперсія (або СКВ) обчислюється за формулою:

для дискретної величини – $\sigma^2 = \sum_i (x_i - \overline{x})^2 p_i$; (11)

для неперервної величини – $D = \sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \overline{x})^2 f(x)dx$. (12)

§3. Розподіл Гауса

В усі формули для неперервно змінної випадкової величини входить функція розподілу густини ймовірності $f(x,y,z)$. Згідно означення це є

$f(V)=\frac{dN}{NdV}$ – коли молекула dN раз перебувала в об'ємі dV;

$f(x)=\frac{dN}{Ndx}$ – коли величина x dN раз потрапляла в інтервал $(x; x+dx)$;

$f(v)=\frac{dN}{Ndv}$ – тут dN – число молекул, швидкості яких знаходяться в інтервалі $(v; v+dv)$. Звідси: $\frac{dN}{N}=f(x)dx=dF(x),$ (13)

$F(x)$ – відповідним чином задана функція розподілу ймовірності значення x, яка змінюється в межах від 0 до 1.

Є різні функції розподілу $f(x)$ фізичних величин.

Розглянемо розподіл Гауса, який описує відхилення деякої випадкової величини від її середнього значення, або при стрільбі по мішені – відносне число (див. (13)) відхилень куль на величину dx від центра мішені. Знайдемо вид (формулу) цього розподілу.

Оскільки ми говоримо про випадкові відхилення від центра мішені (в системі координат (x,y) – це початок координат, точка 0), то очевидно, що "плюсові" і "мінусові" кількості і величини відхилень повинні бути однаковими (якщо їх велика кількість і вони є абсолютно випадкові). А це означає, що функція, яку ми шукаємо (її значення), не повинна залежати від знаку (x) або (y), а при довільних значення аргументу це можливо тільки тоді, коли ці величини (x,y) входять у формулу під знаком "квадрату" (тобто як x^2 і y^2, бо тоді $(-x)^2=x^2$, а $f(-x)=f(x)$, *але це тільки тоді, коли значення x і -x рівноймовірні*). Тому далі ми вже будемо використовувати цю властивість шуканої функції і писати її як $f(x^2)$ і $f(y^2)$.

Не коректно говорити про число відхилень від центра мішені, оскільки точно в центр не попаде жодна куля (частинка)! Можна говорити про число частинок, які попали в деякий інтервал або площадку навколо центра чи іншу, зміщену від центра (рис.1).

Нехай маємо $f(x^2)$ і $f(y^2)$. Виберемо на певній віддалі від центра мішені площадку ds з центром (x,y): $ds=dxdy$ (рис. 1). Враховуючи функції розподілу, можна записати відповідні ймовірності попадання частинки в ці інтервали:

$$\left.\begin{aligned}\frac{dN_x}{N} &= f(x^2)dx;\\ \frac{dN_y}{N} &= f(y^2)dy;\end{aligned}\right\} \Rightarrow \frac{dN_s}{N} = f(x^2)f(y^2)ds \qquad (14)$$

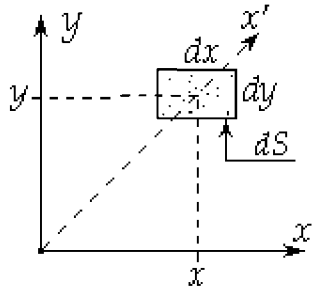


Рис. 1

$$p(s) = p(x)\cdot p(y) -$$

оскільки події (відхилення по x і по y) незалежні.

Змінимо осі координат так, щоб вісь X проходила через площадку ds, яка взагалі то є точковою (така вона мала). Тоді координату Y такої площадки можна вважати рівною 0 і можна ввести нову змінну x' і, відповідно, нову функцію розподілу $\varphi(x'^2)$, в якій вже "y" не буде. Але й ця функція розподілу повинна дати таку ж відносну кількість частинок на площадці ds, тобто ту ж саму ймовірність попадання туди куль, отже $\varphi(x'^2)ds = \frac{dN_s}{N}$, але тоді

$\varphi(x^2)\varphi(y^2)ds = \varphi(x'^2)ds$. Як видно з рис.1, за теоремою Піфагора $x'^2 = x^2+y^2$. Тоді отримуємо: $\varphi(x^2)\varphi(y^2) = \varphi(x^2 + y^2)$

(так би мовити, "проміжкова" властивість функції Гауса).

Візьмемо логарифм (натуральний): $\ln\varphi(x^2) + \ln\varphi(y^2) = \ln\varphi(x^2+y^2)$. Знайдемо від цих "логарифмів" диференціал за змінними (x^2) і (y^2) (але ми можемо зробити заміни змінних, наприклад: $x^2=x_1$, $y^2=y_1$, $x^2+y^2=r^2$, взяти диференціал вже за цими змінними, а потім знову повернутися до попередніх змінних x^2 і y^2 – і це буде те саме):

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)}d(x^2)+\frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)}d(y^2)=\frac{\varphi'(x^2+y^2)}{\varphi(x^2+y^2)}[d(x^2)+d(y^2)];$$

тут "штрих" – це знак похідної по змінній (x^2). Згрупуємо:

$$\left[\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)}-\frac{\varphi'(x^2+y^2)}{\varphi(x^2+y^2)}\right]d(x^2)+\left[\frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)}-\frac{\varphi'(x^2+y^2)}{\varphi(x^2+y^2)}\right]d(y^2)=0.$$

При довільних x і y, і коли диференціали незалежні, це рівняння дорівнює нулю лише тоді, коли вираз в квадратних дужках = 0. Тоді, як видно з формул у квадратних дужках, оскільки другий доданок в них однаковий, то

$$\frac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)}=\frac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)}.$$

Оскільки x і y незалежні, то рівність цих дробів може бути лише тоді, коли ці відношення не залежать ні від x, ні від y, тобто вони є сталими величинами, отже, $\dfrac{\varphi'(x^2)}{\varphi(x^2)} = \pm\alpha$; $\dfrac{\varphi'(y^2)}{\varphi(y^2)} = \pm\alpha$.

Тепер згадаємо, що диференціювання функції $\varphi(x^2)$ було за змінною x^2, (аналогічно $\varphi(y^2)$ – за змінною y^2), тобто

$$\frac{d}{d(x^2)}\left[\varphi(x^2)\right]\cdot\frac{1}{\varphi(x^2)} = \frac{d\varphi(x^2)}{d(x^2)\varphi(x^2)} = \pm\alpha \quad \Rightarrow \quad \frac{d\varphi(x^2)}{\varphi(x^2)} = \pm\alpha\cdot d(x^2).$$

Якщо записати цей вираз без аргументів, то диференціальне рівняння набуде вигляду:

$$\frac{d\varphi}{\varphi} = \pm\alpha\cdot d(x^2); \quad \text{візьмемо інтеграл:}$$

$$\ln\varphi = \pm\alpha x^2 + const \quad \Rightarrow \quad \varphi(x^2) = Ae^{\pm\alpha x^2}.$$

$+\alpha$ немає фізичного змісту, оскільки слідує, що чим далі від центру тим більше попадань (куль). Отже,

$$\left.\begin{aligned}\varphi(x^2) &= Ae^{-\alpha x^2}\\ \varphi(y^2) &= Be^{-\alpha y^2}\end{aligned}\right\} \quad \Rightarrow \quad f(r) = \varphi(x^2)\varphi(y^2) = ABe^{-\alpha(x^2+y^2)} = \underline{Ce^{-\alpha r^2}}. \quad (13)$$

Знайдемо невідому константу C, яка називається "константою нормування", оскільки вона вибирається такою, щоб функція $f(r)$, як функція розподілу густини ймовірності, задовольняла умові нормування, тобто інтеграл цієї функції по всій області існування змінних повинен дорівнювати одиниці. Наші змінні x і y, взагалі кажучи, можуть змінюватися від $-\infty$ до $+\infty$.

З математичного аналізу відомі значення таких інтегралів:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx = \sqrt{\pi}, \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Отже, замінюючи в (13) змінну r на змінну x (що для функції немає абсолютно ніякого значення, писали r – тепер будемо писати x, це ж тільки *літерні* позначення), будемо мати

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = C\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}dx = C\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1 \quad \rightarrow \quad C = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \quad \Rightarrow \quad \underline{f(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}e^{-\alpha x^2}}.$$

При x=0 функція має максимальне значення $f(0)=f_{max}$. Це тому, що в нашій задачі (про мішень) ми потрапляли в центр мішені з координатою (x,y)=0. Іншими словами, сума всіх координат потраплянь куль (з "плюсами" і "мінусами") дорівнювала нулю, або

середнє значення координат всіх куль = 0. Тому в даному випадку *x* є відхилення від середнього значення випадкової величини. Якщо середнє значення випадкової величини не дорівнює 0, а має деяке значення μ, то відхилення від нього буде (*x*-μ); Тому в загальному випадку функцію Гауса потрібно записати так:

$$f(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\, e^{-\alpha(x-\mu)^2}; \qquad (14)$$

величину μ ще називають "математичним сподіванням" випадкової величини. Константа α, як фізична величина, має розмірність обернену до розмірності x^2 (щоб добуток давав безрозмірну величину – показник степеня має бути безрозмірною величиною). Тому часто α замінюють на обернену величину $\sigma'^2=1/\alpha=2\sigma^2$ (2σ – дві симетричні частини кривої Гауса), з тим щоб розмірності *x* і σ були однакові, а формулу Гауса записують у вигляді

$$\boxed{f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma}\, e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}}. \qquad (14a)$$

"Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин"
Частина 1: Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу

Лекція 3. Елементи статистичної теорії ідеальних газів

Мікро- і макроскопічні стани статистичної системи. Ансамбль статсистем, обчислення середніх по ансамблю і за часом. Ергодична гіпотеза. Формули комбінаторики. Ймовірність макростану. Біноміальний розподіл. Найбільш ймовірна концентрація молекул газу. Флуктуації.

§1. Мікро- і макроскопічні стани статистичної системи

Системою називається скінчена область простору, в якій перебувають досліджувані фізичні об'єкти. Границя (межа) системи може бути реальна (стінка посудини) і уявна (подумки проведена в просторі), рухома і нерухома, прозора або ні, тощо. Система характеризується певними фізичними, хімічними та іншими властивостями залежно від задачі розгляду.

Першу статистичну систему, яку ми будемо розглядати – це ідеальний газ: властивості – сукупність точкових (фізично) частинок скінченої маси, зіткнення між якими пружні, інших сил взаємодії немає.

Нехай в деякому об'ємі V перебуває ідеальний газ, він ізольований від зовнішніх впливів. Тоді через деякий час встановиться *стаціонарний* і *рівноважний* стан. Стаціонарним називається незмінний у часі стан системи.

Які параметри характеризують стан системи? Найбільш часто – це *тиск (концентрація, густина)*, *температура*, *об'єм*. Це – макроскопічні параметри, оскільки вони характеризують систему в цілому. Якщо в кожній точці усього об'єму макропараметри є однаковими – то стан системи є рівноважний. Стаціонарним може бути і не рівноважний стан, наприклад, за наявності градієнту температури, концентрації.

Мікроскопічні параметри – це координати (x,y,z) і швидкість $\vec{v}$ (v_x, v_y, v_z) *кожної* частинки (молекули) системи (також, їх маси).

Макроскопічні параметри $(V,p,T)=const$ для даного *макростану*, але мікроскопічні – ні, вони весь час змінюються, оскільки молекули рухаються. Отже, один і той же макростан має (реалізується) через велику кількість мікростанів. *Статистична фізика* досліджує зв'язок між мікро- і макростанами статистичної системи.

Як відрізнити один мікростан від іншого? Коли вважати, що один мікростан зміниться іншим?

Ми розглядаємо ідеальний газ. Розміри молекул ~10^{-10} м, тобто кожна молекула займає простір об'ємом $V_{мол}$~10^{-30} м^3, це означає, що інша молекула вже не може зайняти цей простір (поки вона там). Розіб'ємо весь об'єм на комірки такого ж об'єму: тоді їх кількість в 1 м^3 буде $N \approx 1/d^3 \approx 10^{30}$ комірок. Число молекул в 1 м^3 за нормальних умов $n_L = 2{,}7 \cdot 10^{25}$. Отже, на ~$10^4$ комірок припадає 1 (одна) молекула. Вважатимемо, що мікростан змінився, коли молекула перейшла з одної комірки в іншу.

Розбиття мікростанів за швидкостями складніше, але принципово не відрізняється. Тут можна використати закони квантової механіки, наприклад, принцип Гейзенберга: $\Delta x \cdot \Delta p \geq h$.

§2. Обчислення середніх. Ергодична гіпотеза

Сукупність однакових статистичних систем називається ансамблем (статистичним). Наприклад, багато однакових посудин з однаковим газом. Один і той же макростан реалізується великою кількістю систем ансамбля, що різняться мікростанами.

Нехай всі комірки і всі частинки в системах ансамблю пронумеровані, а також всі комірки і всі місцеположення для кожної частинки рівноможливі. Отже, всі мікростани рівноймовірні – це *постулат рівноймовірності*.

Обчислення середніх за ансамблем.

Обчислимо $\overline{x_a^2}$ – середнє значення квадрата координати деякої конкретної молекули в ансамблі. Вважатимемо, що кількість статистичних систем N_a в ансамблі набагато більше кількості комірок $N_к$ у системі: $N_a >> N_к \approx 10^{30}$. $\overline{x_a^2} = \frac{1}{N_a}\sum_{i=1}^{N_a} x_i^2$, але оскільки $N_a >> N_к$, то деякі з i-тих координат (доданків) будуть повторюватися, тому їх можна згрупувати, записавши

$$\sum_{i=1}^{N_a} x_i^2 = \sum_{j=1}^{N_k} N_j x_j^2, \text{ тоді } \overline{x_a^2} = \frac{1}{N_a}\sum_{j=1}^{N_k} N_j x_j^2 = \sum_{j=1}^{N_k} \frac{N_j}{N_a} x_j^2 = \sum_{j=1}^{N_k} p_j x_j^2, \quad (1)$$

p_j – ймовірність знайти молекулу в j-вій комірці.

Обчислення середніх за часом.

Нехай тепер є тільки одна статистична система молекул. Слідкуємо за переміщенням лише однієї конкретної частинки (з певним "номером") протягом тривалого часу, $T\to\infty$, фіксуючи її координати і час, коли ця молекула потрапляє у відповідні комірки, і також обчислимо середнє квадратичне значення отриманої *неперервної* функції $x(t)$: $\overline{x_t^2} = \frac{1}{T}\int_0^T x^2(t)dt$.

Неперервність часу замінимо на інтервали Δt_i, протягом яких молекула перебувала у відповідних комірках. Тоді інтеграл замінимо на суму: $\int_0^T x^2(t)dt = \sum_{i=1}^{n} x_i^2 \Delta t_i \quad \Rightarrow \quad \overline{x_t^2} = \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \Delta t_i$, n – всі спостереження.

Знову ж таки, оскільки час T дуже великий, в деякі j-ті комірки молекула буде потрапляти декілька (n_j) разів і сумарний час перебування в комірці є $n_j \cdot \Delta t_j = T_j$. Тоді суму можна записати так:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^2 \Delta t_i = \sum_{j=1}^{N_k} x_j^2 T_j, \quad \text{а середнє квадратичне значення:}$$

$$\overline{x_t^2} = \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{N_k} x_j^2 T_j = \sum_{j=1}^{N_k} \frac{T_j}{T} x_j^2 = \sum_{j=1}^{N_k} p_j' x_j^2 \quad . \qquad (2)$$

Чи рівні ймовірності p_j і p_j' ?

Ергодична гіпотеза: $p_j = p_j'$ або $\overline{x_a^2} = \overline{x_t^2}$ – середнє за ансамблем дорівнює середньому за часом.

§3. Ймовірність макростану. Біноміальний розподіл

Формули елементарної комбінаторики. (Матвєєв, с.44-48)

1. Існує N місць і є стільки ж (N) *різних* частинок. Скількома способами ці N частинок можна розмістити по N місцях?
$$C(N,N) = N! \qquad (3а)$$
2. Є n різних частинок і N місць ($n<N$). Яка кількість перестановок (варіантів розміщень) можлива? $C(n,N) = \frac{N!}{(N-n)!}$. (3б)
3. Є m *однакових* частинок і N місць, то (перестановка *однакових* частинок не змінює мікростан): $C(m,N) = \frac{N!}{m!(N-m)!}$. (3в)

4. Є n різних частинок. Скількома способами з них можна вибрати групу з m частинок (порядок розташування цих m частинок не грає ролі, такі комбінації вважаються однаковими)?

$$C(m,n)=\frac{n!}{m!(n-m)!}. \qquad (3г)$$

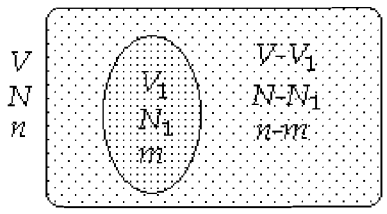
Розрахунок ймовірності макростану.

Кожний макростан реалізується великою кількістю мікростанів – Γ_α (α – індекс макростану). Якщо Γ_0 – всі можливі мікростани розглядуваної системи частинок, то відношення $p_\alpha=\frac{\Gamma_\alpha}{\Gamma_0}$ (4)

є ймовірність реалізації (появи) даного макростану. Величина Γ_α називається термодинамічною ймовірністю макростану, $\Gamma_\alpha>>1$.

Як обчислити це число Γ_α? Підрахувати його практично неможливо (наприклад, для газу, коли в 1 м^3 міститься ~10^{25} молекул і є ~10^{30} комірок, тобто місць, по яких розміщуються частинки). Тому необхідно обчислювати це число теоретично, або відразу знаходити p_α. Для цього використовують формули теорії розміщень (комбінаторики), оскільки частинки (молекули) за різними варіантами можуть бути розташованими по просторових комірках, реалізуючи даний (один і той же) макростан.

Постановка задачі: *Знайти ймовірність реалізації такого макростану, коли у виділеному об'ємі V_1 буде знаходитись m частинок.*



$m << n$; $n << N$; N і N_1 – число комірок в усьому об'ємі (V) і у виділеній частині (V_1), n і m – кількість молекул у цих об'ємах, відповідно.

У відповідності із формулою (4) необхідно знайти:

1) загальне число можливих мікростанів Γ_0;

2) число мікростанів, які реалізують даний макростан Γ_α, тобто такий, коли в об'ємі V_1 буде знаходитись m частинок.

Γ_0 – це є кількість способів розташування n частинок (різних) по N комірках (див. формулу 3б):

$$\Gamma_0=\frac{N!}{(N-n)!}. \qquad (5)$$

Знайдемо Γ_α. Підрахуємо число мікростанів, що реалізують макростан з параметрами (V_1,N_1,m – це виділений об'єм), а також з параметрами (V-V_1, N-N_1, n-m – це об'єм, що залишився) – це таж сама формула перестановки

$$\gamma(V_1,m)=\frac{N_1!}{(N_1-m)!};\qquad \gamma(V-V_1,n-m)=\frac{(N-N_1)!}{[(N-N_1)-(n-m)]!}. \qquad (6)$$

Оскільки переміщення частинок в об'ємі V_1 ніяк не впливає на переміщення інших частинок в іншій частині об'єму (V-V_1), ці <u>події незалежні</u>, то з кожним із мікростанів у об'ємі V_1 комбінують всі мікростани в об'ємі (V-V_1). Отже, число мікростанів, які реалізують розглядуваний макростан з <u>деяким набором m</u> частинок в V_1 є добуток $\gamma(V_1,m)\cdot\gamma(V\text{-}V_1,n\text{-}m)$. Але m частинок з сукупності n можуть бути вибрані (вилучені) – дивись формулу (3г) – $\frac{n!}{m!(n-m)!}$ різними способами. Отже, кінцеве число мікростанів для шуканого макростану є

$$\Gamma_\alpha=\frac{n!}{m!(n-m)!}\cdot\frac{N_1!}{(N_1-m)!}\cdot\frac{(N-N_1)!}{(N-N_1-n+m)!}. \qquad (7)$$

Тоді ймовірність реалізації такого макростану є

$$p(V_1,m)=\frac{\Gamma_\alpha}{\Gamma_0}=\frac{n!}{m!(n-m)!}\frac{N_1!(N-N_1)!(N-n)!}{(N_1-m)!(N-N_1-n+m)!}. \qquad (8)$$

Задача, в принципі, вирішена, але цю формулу можна привести до більш зручного вигляду, враховуючи те, що в неї входять *порівняно* дуже великі і порівняно дуже малі числа. Так, в 1 см^3 за нормальних умов міститься ~10^{19} частинок, $N\approx10^{24}$, $N_1\approx10^{24}(V_1/V)$ – це з одного боку. З іншого: вважаємо, що об'єм V_1 малий, тим не менше число молекул в ньому $m << N_1$, а також $n << N$ і $(n\text{-}m)<<(N\text{-}N_1)$.

<u>Формула Стірлінга</u>: для великих чисел $n!\approx\left(\frac{n}{e}\right)^n$ $(n!=1\cdot2\cdot3\cdot\ldots)$.

Відомо, що $\ln(a\cdot b)=\ln a+\ln b$ ➡ $\ln(1\cdot2\cdot3\cdot\ldots)=\ln1+\ln2+\ln3+\ldots$, то $\ln n!=\sum_{n=1}^{n}(\ln n\cdot\Delta n)$, оскільки $\Delta n=1$. Для великого числа $n>>\Delta n=1$ цю формулу можна записати через інтеграл:

$$\ln n!\approx\int_1^n\ln n dn=(n\ln n-n)\big|_1^n=(n\ln n-n)-(1\ln1-1)=n\ln n-n+1\approx n\ln n-n;$$

$$\ln n! \approx \ln n^n - n \qquad \Rightarrow \qquad n! \approx e^{(\ln n^n - n)} = e^{\ln n^n} e^{-n} = n^n e^{-n} = \frac{n^n}{e^n} = \left(\frac{n}{e}\right)^n .$$

Згідно цієї формули, факторіали у (8) можна виразити через степені. Крім того, врахуємо ще дві граничні формули:

якщо значення $x \ll N$, то $\lim\limits_{N\to\infty}\left(1-\frac{x}{N}\right)^N = e^{-x}$; $\lim\limits_{N\to\infty}\left(1-\frac{x}{N}\right)^x \approx 1$.

$$(N-N_1)! = \left(\frac{N-N_1}{e}\right)^{N-N_1};$$

$$(N_1-m)! = \left(\frac{N_1-m}{e}\right)^{(N_1-m)} = \left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1-m}\left(1-\frac{m}{N_1}\right)^{N_1-m} = \left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1-m} e^{-m};$$

$$(N-n)! = \left(\frac{N}{e}\right)^{N-n} e^{-n} = \frac{N^N N^{-n}}{e^N e^{-n}} e^{-n} = \frac{N^N N^{-n}}{e^N};$$

$$[(N-N_1)-(n-m)]! = \left(\frac{N-N_1}{e}\right)^{N-N_1}\left(\frac{N-N_1}{e}\right)^{-(n-m)} e^{-(n-m)}.$$

Підставимо в (8) і після розкриття дужок і скорочення матимемо:

$$p(V_1,m) = \frac{n!}{m!(n-m)!}\cdot\frac{N_1^m (N-N_1)^n}{N^n (N-N_1)^m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}\cdot\frac{N_1^m N^n \left(1-\frac{N_1}{N}\right)^n}{N^n N^m \left(1-\frac{N_1}{N}\right)^m} =$$

$$= \frac{n!}{m!(n-m)!}\cdot\left(\frac{N_1}{N}\right)^m\left(1-\frac{N_1}{N}\right)^{n-m};$$ комірки однакові, тому $\frac{N_1}{N} = \frac{V_1}{V} = p$;

$$\boxed{p(V_1,m) = \frac{n!}{m!(n-m)!}\cdot p^m (1-p)^{n-m}}, \qquad (9)$$

це – *біноміальний розподіл*, дає ймовірність того, що у виділеному об'ємі V_1 буде знаходитись m молекул (при їх загальній кількості n в об'ємі V); p – ймовірність знаходження однієї молекули в об'ємі V_1.

Якщо об'єм V_1 не дуже малий і там може міститися велика кількість молекул (m), то при $m\to 0$ і при $m\to n$ ймовірність, за логікою і "повсякденними" практичними спостереженнями, повинна прямувати до нуля, функція $p(V_1,m)\to 0$.

При якому числі частинок m_0 у виділеному об'ємі V_1 функція буде мати максимум (яке найбільш імовірне число m) ?

Візьмемо похідну від $p(V_1,m)$ по змінній m і прирівняємо її до нуля (так знаходиться екстремальна точка функції). Але спочатку в біноміальному розподілі позбудемося факторіалів, використавши формулу Стірлінга.

$$\frac{n!}{m!(n-m)!}=\frac{n^n e^m e^{(n-m)}}{e^n m^m (n-m)^{(n-m)}}=\frac{n^n(n-m)^m}{m^m(n-m)^n}=\frac{n^n n^m(1-\frac{m}{n})^m}{m^m n^n(1-\frac{m}{n})^n}\approx\frac{n^m\cdot 1}{m^m e^{-m}}=\left(\frac{ne}{m}\right)^m;$$

$$p(V_1,m)=\left(\frac{ne}{m}\right)^m p^m q^{n-m}=\left(\frac{npe}{mq}\right)^m q^n. \qquad (10)$$

Візьмемо логарифм, а потім похідну по змінній m від логарифма:

$\ln p(V_1,m)=m\ln\left(\frac{npe}{mq}\right)+\ln q^n$; позначимо праву частину як "Π"; (10а)

похідна від лівої частини: $\frac{\partial}{\partial m}\left(\ln p(V_1,m)\right)=\frac{1}{p(V_1,m)}\cdot\frac{\partial}{\partial m}\left(p(V_1,m)\right)$,

похідна від правої частини: $\frac{\partial\Pi}{\partial m}=m\cdot\frac{\partial}{\partial m}\ln\left(\frac{npe}{mq}\right)+\frac{\partial m}{\partial m}\cdot\ln\left(\frac{npe}{mq}\right)+0$;

згідно (10) і (10а) прирівняємо ці похідні: $\frac{1}{p(V_1,m)}\cdot\frac{\partial}{\partial m}\left(p(V_1,m)\right)=\frac{\partial\Pi}{\partial m}$.

Тепер врахуємо, що похідна від імовірності має дорівнювати нулю,

$\frac{\partial}{\partial m}\left(p(V_1,m)\right)=0$, отже $\frac{\partial\Pi}{\partial m}=0 \Rightarrow \left[m\cdot\frac{\partial}{\partial m}\ln\left(\frac{npe}{mq}\right)+\frac{\partial m}{\partial m}\cdot\ln\left(\frac{npe}{mq}\right)\right]_{m=m_0}=0$

$$\Rightarrow\quad m_0\cdot\frac{-\frac{npe}{qm_0^2}}{\frac{npe}{m_0 q}}+\ln\left(\frac{npe}{qm_0}\right)=\ln\left(\frac{npe}{qm_0}\right)-1=0\quad\Rightarrow\quad\frac{npe}{qm_0}=e^1\quad\Rightarrow\quad\underline{\frac{np}{q}=m_0}.$$

Оскільки об'єм $V_1<<V$, то $q\approx 1$ (ймовірність, що молекула **не** потрапить в V_1). Отже,

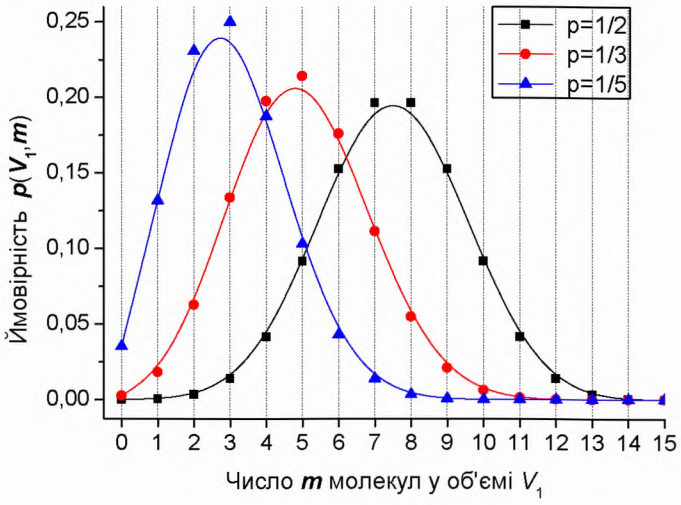
$m_0\approx np=n\frac{V_1}{V}=V_1\frac{n}{V}=V_1\cdot n_0$ або $\boxed{\frac{m_0}{V_1}=\frac{n}{V}=n_0}$; n_0 – концентрація.

n – всі молекули в об'ємі V, m_0 – найбільш імовірне число молекул в об'ємі V_0.

Бачимо, що найбільш імовірне таке число частинок в об'ємі V_1, коли їх концентрація дорівнює концентрації n_0 в усьому об'ємі – **найбільш імовірним є рівноважний стан**.

Отже, (біноміальна) функція розподілу ймовірності має форму гострого піку навколо значення $m_0=n_0$ – концентрації. В таблиці і на рисунку представлені дані і графіки цієї функції для числа частинок n=15. Ймовірність p=1/2 означає, що об'єм V поділений навпіл і V_1=(1/2)V (аналогічно p=1/3 і p=1/5).

n=15	p=0,5	p=0,33	p=0,20
m=0	3,0E-05	0,00246	0,03518
1	0,00046	0,01818	0,13194
2	0,00320	0,06269	0,23090
3	0,01389	0,13380	0,25014
4	0,04166	0,19770	0,18760
5	0,09164	0,21423	0,10318
6	0,15274	0,17586	0,04299
7	0,19638	0,11136	0,01382
8	0,19638	0,05485	0,00345
9	0,15274	0,02101	0,00067
10	0,09164	0,00621	0,00010
11	0,04166	0,00139	1,1E-05
12	0,01389	0,00023	9,5E-07
13	0,00320	2,6E-05	5,5E-08
14	0,00046	1,8E-06	2,0E-09
15	3,1E-05	6,0E-08	3,3E-11



§4. Флуктуації

Як випливає з даних у таблиці і графіків, функція $p(V_1,m) \neq 0$ і кількість молекул $m \neq m_0$, тобто *в об'ємі V_1 можуть відбуватися відхилення числа молекул від їх рівноважної кількості (концентрації) як в більшу, так і в меншу сторону* – такі відхилення називаються флуктуаціями. Кількісною мірою величини флуктуації є середньоквадратичне відхилення (від $\overline{m} \equiv m_0$)

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(m_i - m_0)^2} \equiv \sqrt{\overline{\Delta m^2}}\,. \qquad (11)$$

Відхилення числа частинок в результаті флуктуацій або інших випадкових причин від їх середнього значення описується формулою (розподілом ймовірності) Пуассона, яка виводиться з біноміального розподілу і є її граничним випадком:

$$p(m) = \frac{\overline{m}^m}{m!}e^{-\overline{m}}, \qquad (12)$$

визначає ймовірність одержати значення m замість $\overline{m}$. Виведемо цю формулу. Розпишемо факторіали у біноміальній формулі (8):

$$\frac{n!}{m!(n-m)!} = \frac{1}{m!}\cdot\left(\frac{n}{e}\right)^n\left(\frac{e}{n-m}\right)^{(n-m)} = \frac{1}{m!}\cdot\frac{n^n}{e^n}\frac{e^n e^{-m}(n-m)^m}{(n-m)^n} =$$

$$= \frac{1}{m!}\cdot\frac{n^n}{e^m}\frac{n^m\left(1-\frac{m}{n}\right)^m}{n^n\left(1-\frac{m}{n}\right)^n} = \frac{1}{m!}\cdot\frac{n^m}{e^m}\frac{1}{e^{-m}} = \frac{n^m}{m!};$$

ймовірність $\boldsymbol{p}$ у (8) запишемо так:

$$p=\frac{V_1}{V}=\frac{m_0}{n}\equiv\frac{\overline{m}}{n}\quad\Rightarrow\quad\left(\frac{\overline{m}}{n}\right)^m\left(1-\frac{\overline{m}}{n}\right)^{n-m}=\left(\frac{\overline{m}}{n}\right)^m\frac{\left(1-\frac{\overline{m}}{n}\right)^n}{\left(1-\frac{\overline{m}}{n}\right)^m}=\frac{\overline{m}^m}{n^m}\frac{e^{-\overline{m}}}{1}.$$

Після об'єднання цих виразів отримуємо *розподіл Пуассона*:

$$p(m)=\frac{n^m}{m!}\frac{\overline{m}^m}{n^m}e^{-\overline{m}}=\frac{\overline{m}^m}{m!}e^{-\overline{m}}.$$

Ми вже казали, що мірою флуктуації частинок в деякому об'ємі є σ (10). Знайдемо, чому дорівнює дисперсія $D=\overline{\Delta m^2}$ для великої кількості частинок, використовуючи розподіл Пуассона.

Оскільки $\overline{\Delta m^2}=\overline{m^2}-\overline{m}^2$ (див. попередню лекцію), то знайдемо $\overline{m^2}$, маючи на увазі відому формулу, що $\overline{x}=\sum_i p_i x_i$, де p_i у даному випадку є наша формула Пуассона:

$$\overline{m^2}=\sum_{m=0}^{\infty}m^2\frac{\overline{m}^m}{m!}e^{-\overline{m}}=\{m^2=m(m\text{-}1)+m\}=\sum_{m=0}^{\infty}m(m-1)\frac{\overline{m}^m}{m!}e^{-\overline{m}}+\sum_{m=0}^{\infty}m\frac{\overline{m}^m}{m!}e^{-\overline{m}}=$$

{$m!=m\cdot(m\text{-}1)\cdot(m\text{-}2)\cdots2\cdot1$ – тому у першому доданку скорочуємо в чисельнику і знаменнику перші два добутки}

{другий доданок – сума добутків чисел m на ймовірність їх появи, $m\cdot p(m)$, яка $=\overline{m}$, тобто це відома формула $\overline{x}=\sum_i x_i p_i$ }

$$=\sum_{m=2}^{\infty}\frac{\overline{m}^m e^{-\overline{m}}}{(m-2)!}+\overline{m}=\sum_{m=2}^{\infty}\frac{\overline{m}^2\cdot\overline{m}^{(m-2)}\cdot e^{-\overline{m}}}{(m-2)!}+\overline{m}=\overline{m}^2\sum_m p(m)+\overline{m}=\underline{\overline{m}^2+\overline{m}}\ ;$$

Тут використано те, що сталий множник $\overline{m}^2$ можна винести за знак суми, а за умовою нормування сума всіх ймовірностей $\sum_m p(m)=1$.

Отже, $\overline{\Delta m^2}=\overline{m^2}-\overline{m}^2=(\overline{m}^2+\overline{m})-\overline{m}^2=\overline{m}\quad\Rightarrow\quad\underline{\sqrt{\overline{\Delta m^2}}=\sqrt{\overline{m}}}$.

Відхилення від середнього становить корінь з середнього.

<u>Відносна</u> величина середньоквадратичного (стандартного) відхилення:

$$\frac{\sqrt{\overline{\Delta m^2}}}{\overline{m}}=\frac{1}{\sqrt{\overline{m}}}.\qquad(13)$$

Для 10 частинок ця величина = 1/3, тобто досить велика (число частинок в об'ємі коливається від 7 до 13, що є помітним), але для об'єму 1 мм^3 де міститься за нормальних умов $\approx 2{,}7\cdot10^{16}$ частинок відносне стандартне відхилення (відносна флуктуація числа частинок) є $\le 10^{-8}$ – це практично непомітна величина – <u>у макроскопічних системах статистичні флуктуації дуже незначні</u>.

"Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин"
Частина 1: Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу

Лекція 4. Молекулярно-кінетична теорія газів (МКТ)

Основні положення МКТ. Ідеальний газ. Основне рівняння МКТ. Температура і теплова рівновага. Середня кінетична енергія молекул газу та температура газу. Газові закони. Рівняння Клапейрона-Менделєєва. Термометри і температурні шкали.

§1. Основні положення МКТ. Ідеальний газ

Молекулярно-кінетична теорія газів (статистична теорія – як теорія сукупності дуже великої кількості частинок) опирається на такі дослідні факти, основні положення:

1) всі речовини складаються з окремих частинок – молекул і атомів;
2) частинки взаємодіють між собою (стикаються пружно або непружно, притягаються-відштовхуються);
3) частинки безперервно, хаотично (невпорядковано) рухаються;
4) інтенсивність руху частинок залежить від ступеня нагрітості тіла;
5) характер руху визначається агрегатним станом речовини.

Побудувати логічно стрункy теорію, врахувавши в ній одночасно всі вище перераховані положення, всі взаємодії і зв'язки між фізичними величинами та параметрами, є задачею надзвичайно складною. Тому для спрощення застосовують відомий метод створення фізичної моделі явища та ідеалізації, коли розглядаються тільки основні зв'язки між величинами, що описують дане явище, відкидаючи вторинні, маловпливові. В молекулярній фізиці такою моделлю є *ідеальний газ*.

Ідеальний газ – це газ, який **1**) складається з великої кількості частинок-кульок, діаметр яких набагато менший за відстань між ними, $d << l$ (тому сумарним власним об'ємом всіх молекул можна знехтувати в порівнянні з об'ємом, який займає газ); **2**) потенціальна енергія взаємодії між частинками відсутня, $E_{пот}=0$ (отже молекули не взаємодіють одна з одною на відстані більшій за її діаметр); **3**) зіткнення між частинками пружні; **4**) між зіткненнями рух рівномірний і прямолінійний.

Модель ідеального газу, використовуючи математичний апарат статистичної фізики і теорією ймовірності, дає змогу теоретично

описати і пояснити спостережувані на експерименті закони *не дуже щільних* реальних газів, багато фізичних явищ, процесів, що в них протікають (взаємозв'язок між тиском, температурою та об'ємом; дифузію, теплопровідність, в'язкість). Це і дістало назву молекулярно-кінетична теорія (ідеальних) газів.

§2. Основне рівняння МКТ

Найбільших успіхів МКТ досягла в поясненні найбільш простого – газоподібного стану речовини. Навіть у своєму найбільш елементарному вигляді, з використанням цілого ряду спрощених припущень, кінетичній теорії вдається не тільки якісне, але й кількісне (з точністю до чисельного множника порядку одиниці) пояснення основних властивостей газоподібного стану і явищ, що в ньому відбуваються.

На попередніх лекціях були визначені основні кінематичні параметри газу і молекулярного руху. Тепер розглянемо, як МКТ пояснює тиск газу на стінки посудини і обчислимо величину цього тиску. Розв'язок цієї задачі в певній мірі дасть відповідь на фізичну природу абсолютної температури.

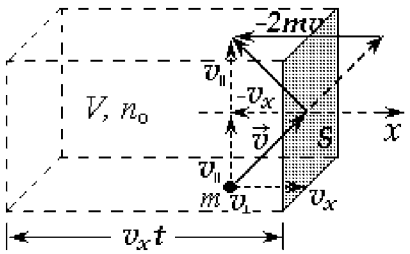


Рис. 1

Скористуємося моделлю ідеального газу – реальний газ при певному розрідженні близький до ідеального (як ми переконаємося пізніше, газ при атмосферному тиску, і навіть більше, практично, має властивості ідеального газу). Виділимо у газі прямокутний елемент об'ємом V, що опирається на площу S стінки посудини (рис. 1). При ударі у стінку молекула надає їй імпульс, чисельно рівний зміні імпульсу молекули. Елемент поверхні S неперервно "бомбардується" великою кількістю молекул, в результаті чого за час Δt отримує сумарний імпульс ΔK. Відношення ΔK до Δt дає, як відомо з механіки, силу, що діє на S, а відношення перпендикулярної складової цієї сили до S дасть тиск p:

$$p = \frac{F_\perp}{S} = \frac{\Delta K_\perp}{\Delta t \cdot S}. \qquad (1)$$

Оскільки молекули зазнають пружні зіткнення, в тому числі і зі стінками посудини, то молекула при ударі у S змінює тільки

перпендикулярну складову імпульсу $K_\perp$, а так звана тангенціальна складова, паралельна поверхні, $K_\parallel$ не змінюється ($\Delta K \equiv \Delta K_\perp$).

Обчислимо імпульс, який надає стінці посудини молекула при зіткненні. Спрямуємо вісь x перпендикулярно до S. До зіткнення імпульс молекули дорівнює $m\boldsymbol{v}$. В результаті зіткнення проекція швидкості на вісь x, отже і імпульсу, змінюють знак (рис. 1). Таким чином, приріст (зміна) імпульсу молекули виявляється рівним

$$\Delta\boldsymbol{K} = (-m\boldsymbol{v}) - (m\boldsymbol{v}) = -2m\boldsymbol{v}; \quad |\Delta\boldsymbol{K}| = \Delta K_x = -2mv_x.$$

За третім законом Ньютона стінка при ударі отримує імпульс $+2mv_x$, який має напрям осі x (нормалі до S).

Молекули рухаються абсолютно невпорядковано, хаотично; всі напрямки руху рівноймовірні, ні одному з них не може бути надана перевага над іншими. Підставою для такого твердження є те, що тиск газу на стінки посудини всюди однаковий. Якби рух молекул в деякому напрямку переважав, тиск газу на ділянку стінки, розташованій в цьому напрямку, був би, звісно, більшим.

Швидкості молекул можуть бути надзвичайно різними за величиною. Більше того, швидкість окремої молекули повинна змінюватися, взагалі кажучи, при кожному співударі (нагадаємо, що при пружному центральному зіткненні двох куль рівної маси кулі обмінюються швидкостями), причому з однаковою ймовірністю вона може як зрости, так і зменшитися. Це випливає з того, що сумарна кінетична енергія двох молекул до і після їх пружного зіткнення залишається однаковою.

Отже, напрямки ударів молекул у ділянку S стінки різні, швидкості $\boldsymbol{v}$ (імпульси передані молекулою стінці) різні. Але, як ми з'ясували вище, стінці передається лише нормальна складова імпульсу молекули, зв'язана з проекцією v_x вектора швидкості на вісь x. Тому у виділеному нами об'ємі газу V (рис. 1) ми будемо розглядати тільки проекції швидкостей v_x *кожної* молекули.

Нехай частина молекул має швидкості v_{xi}, а їх концентрація в цьому об'ємі n_i (звісно, що $\sum n_i = n_0$),. За час Δt у додатному напрямку x до стінки долетить і зіткнеться з ділянкою S кількість молекул

$$\Delta N_i = \frac{1}{2}(n_i V) = \frac{1}{2} n_i \cdot v_{xi}\Delta t \cdot S.$$

(інша половина молекул летить до протилежної стінки)

Вони передадуть стінці імпульс $\Delta K_i = 2m_0 v_{xi} \cdot \Delta N_i$, а загальний імпульс

$$\Delta K = \sum_i (\frac{1}{2} S\Delta t \cdot n_i \cdot 2m_0 v_{xi}^2) =$$

$$= S\Delta t \cdot m_0 \sum_i n_i v_{xi}^2 = S\Delta t \cdot m_0 n_0 \overline{v_x^2} .$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{n_0} \sum_i n_i v_{xi}^2 ;$$

$$n_0 \overline{v_x^2} = \sum_i n_i v_{xi}^2$$

Тоді тиск (див. формулу 1) $p = n_0 m_0 \overline{v_x^2}$. (1а)

Перейдемо від проекцій швидкості до модуля швидкості: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Подібну формулу ми можемо записати і для квадрату модуля середньої швидкості. Оскільки всі напрямки рівноймовірні і виділеного немає, то середні значення проекцій швидкостей на координатні осі повинні бути однакові, тому

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3 \cdot \overline{v_x^2} \quad \rightarrow \quad \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} .$$

Підставивши цей результат у (1а), отримаємо кінцевий вираз:

$$\boxed{p = \frac{1}{3} n_0 m_0 \overline{v^2}}$$ або (врахувавши, що $\overline{E}_к = \frac{m_0 \overline{v^2}}{2}$) $$\boxed{p = \frac{2}{3} n_0 \overline{E}_к}$$. (2)

Ці формули дістали назву основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії.

Запишемо цей вираз в іншій формі врахувавши, що $n_0 = N/V$:

$$\frac{pV}{N} = \frac{1}{3} m_0 \overline{v^2} = \frac{2}{3} \overline{E}_к \quad \text{або} \quad \frac{pV}{N} = \frac{1}{3} m_0 \frac{\sum_{i=1}^{N} v_i^2}{N} \quad \rightarrow \quad pV = \frac{1}{3} m_0 \sum_{i=1}^{N} v_i^2 .$$

Що ми одержали? – зв'язок макроскопічних параметрів (p, V) з мікроскопічними параметрами (m_0, v_i)!

§3. Середня кінетична енергія молекул та температура газу

Одне з положень МКТ твердить, що *інтенсивність теплового руху залежить від ступеня нагрітості тіла*. Інтенсивність руху молекул газу або їх швидкість зв'язана з їх кінетичною енергією $E_к$, а отже і з $\overline{E}_к$. Кількісно ступінь нагрітості тіла (гаряче, тепле, холодне) характеризується таким поняттям як *температура* T. Для її вимірювання були створені (існують) *термометри*.

При взаємодії двох по-різному нагрітих тіл (наприклад, в результаті дотику) через деякий час їх температури вирівнюються (це експериментальний факт!) – встановлюється *теплова рівновага*. Будь-яке макроскопічне тіло (або система макроскопічних тіл) при незмінних зовнішніх умовах самочинно переходить у стан теплової

рівноваги з іншими тілами (або одне з одним). Макроскопічне тіло характеризується макропараметрами – p, V, T, теплообміном Q.

Тепловою рівновагою називається такий стан, коли всі макроскопічні параметри весь час залишаються незмінними. Це значить, якщо $p=const$, $V=const$, $Q=0$ (теплообмін відсутній), то і $T=const$ – температура системи (тіла) не змінюється з часом (не змінюється, наприклад, висота, об'єм стовпчика ртуті в термометрі).

Розглянемо знову співвідношення $\frac{pV}{N}=\frac{2}{3}\overline{E}_к$. Якщо газ перебуває в стані теплової рівноваги, то p, V, N не змінюються, отже незмінною весь час залишається і $\overline{E}_к$ – значення середньої кінетичної енергії *одної* (*кожної*) *молекули* цього газу, одержане як усередненням за всіма молекулами газу, так і при усередненні для кожної окремої молекули за часом (згадаємо ергодичну гіпотезу), тобто $\overline{E}_{кі}=\overline{E}_{кj}$, при цьому і температура (стан нагрітості) газу не змінюється: бачимо, що наявний певний зв'язок між T і $\overline{E}_к$. Мало того, у *стані теплової рівноваги різних газів між ними не проходить обмін енергією* (теплом, $Q=0$ – це експериментально доведено!), а *це можливо, коли* $\overline{E}_к$ *молекул цих газів однакові*, інакше при зіткненні молекул енергія передавалася б.

Висновок: в стані теплової рівноваги середні кінетичні енергії (окремих) молекул всіх газів однакові. (Відмітимо, що сумарна енергія всіх молекул різних газів може відрізнятися, оскільки вони можуть мати різну кількість молекул, $E_\Sigma=\overline{E}_к\cdot N$).

Це підтверджено на досліді шляхом обчислення значення дробу $\frac{pV}{N}$ для різних газів, що знаходилися в стані теплової рівноваги один з одним (p і V вимірюється безпосередньо, а $N=\frac{m}{\mu}N_A$, де m і μ – маса і молярна маса газу). Також, нагрівання або охолодження газу відповідно змінювало значення цього дробу, яке пропорційне енергії і отже якому можна приписати певну енергетичну температуру θ. Але оскільки історично на час проведення цих і подібних досліджень для вимірювання температури використовувались термометри градуйовані в *градусах* (Цельсія, Фаренгейта, Реомюра), то зручно було і цю енергетичну температуру θ зіставити з температурою, яка б вимірювалася у градусах. Цю температуру було вирішено називати *абсолютною* (або *термодинамічною* – вона також випливала із

законів термодинаміки) температурою, позначати великою літерою T і вимірювати у градусах кельвіна (T, К). Отже: $\frac{pV}{N} = \theta = kT$, де k – *коефіцієнт пропорційності, що зв'язує температуру в енергетичних одиницях з температурою у градусах кельвіна.*

Визначення чисельного значення коефіцієнта k обумовлено вибором шкали температури, яка була широко розповсюджена на той час у Європі, – це шкала Цельсія. За нею температура плавлення чистого льоду (водяного) вважалася рівною t=0 °С, а температура кипіння чистої води – t=100 °С. Тому прийняли, що інтервал температури в 1 К такий же, як і в 1 °С ($\Delta t = \Delta T$). Виходячи з цих міркувань (див. §4) було експериментально визначено значення коефіцієнта k=1,38·10^{-23} Дж/К, який відомий як *стала Больцмана*, і встановлено зв'язок між значеннями температури у градусах Цельсія (t) і Кельвіна (T): $T = t + 273{,}15$.

Ввівши так температуру, з основного рівняння МКТ для ідеального газу одержуємо співвідношення:

$$\frac{pV}{N} = \frac{2}{3}\overline{E}_к = kT \quad (3а) \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\overline{E}_к = \frac{3}{2}kT}\,. \qquad (3б)$$

В ньому закладений молекулярно-кінетичний зміст температури: **температура є мірою середньо-кінетичної енергії** молекул газу.

З фізичного змісту формули (3) випливає і наступне важливе твердження: оскільки матерія, як узагальнене філософське і фізичне поняття, завжди перебуває в безперервному, невпинному русі, отже молекули, атоми, як їх складові, нуклони й електрони, як складові атомів, і навіть далі, вглиб матеріальної структури, всі елементарні частинки можуть існувати тільки рухаючись і тому завжди мають деяку кінетичну енергію, $E_к \neq 0$, то ніколи не може бути досягнуто нульової абсолютної температури, завжди $T>0$. Можливо як завгодно близько наближатися до "абсолютного нуля" (і зараз вже експериментально досягнуті значення T~10^{-6} К), але ніколи його не досягнути.

Квантова механіка, як механіка елементарних частинок, теорія, що виникла для пояснення експериментально встановлених фактів мікросвіту, своїми законами безпосередньо підтверджує це твердження: а) для атомів у твердому тілі існують "нульові коливання" (у вузлах кристалічної гратки) з енергією E_0, менше якої атом не може мати; б) елементарні частинки підкоряються

"невизначеності Гейзенберга": $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h$ – добуток невизначеностей імпульсу і координати частинки (можна сказати, що це добуток похибок одночасного визначення координати і імпульсу) не може бути меншим за сталу Планка: якщо з великою точністю ($\Delta x \to 0$) відома координата частинки ($x=x_0$), то невідомий її імпульс $p_x=m_0 v_x$ ($\Delta p_x \to \infty$, яка швидкість v або маса m ? – гратки немає), або якщо $\Delta p \to 0$, то невизначеність координати атома, $\Delta x \to \infty$ – тіла не існує.

§3. Газові закони

Із рівнянь (3) випливає $pV = NkT \quad \to \quad \boxed{N = \frac{pV}{kT}}$, (4)

якщо маємо різного сорту ідеальні гази, але в них однакові значення p, V, T, то кількість молекул N (атомів, частинок) буде також однакова – це закон Авогадро (встановлений у 1811 році):

за однакових температур і тисків у рівних об'ємах міститься однакова кількість молекул.

Для одного моля речовини маємо $pV_\mu = N_A kT = RT$, де $R=k \cdot N_A$ – універсальна газова стала (R=8,314 Дж/(моль·К)). Звідси отримуємо: $V_\mu = \frac{RT}{p}$ – один моль будь-якого (ідеального) газу при фіксованих (однакових) p і T займає однаковий об'єм. Зокрема, *за нормальних умов* (T=273,15 К, p=101,325 кПа $\approx 10^5$ Па) $V_\mu = 22{,}413 \cdot 10^{-3}$ м^3/моль. Оскільки один моль має N_A молекул (атомів, частинок), то концентрація їх за нормальних умов для будь-якого газу однакова:

$n_L = N_A / V_\mu \approx 2{,}69 \cdot 10^{25}$ м$^{-3}$ – це число Лошмідта.

Із (3а), а також із (2), якщо в нього підставити (3б), для тиску отримуємо: $p = \frac{N}{V} kT = \underline{nkT}.$ (5)

Якщо ідеальний газ є суміщу молекул різного сорту з концентраціями n_1, n_2, n_3,…, n_N $\left(n = \sum_{i=1}^{N} n_i\right)$, які хімічно не взаємодіють, то з (5) випливає закон Д. Дальтона [(1766-1844 рр.) відкритий ним у 1801 р. і пояснений з атомістичних уявлень (за великих тисків є відхилення від нього)]:

$$p = n_1 kT + n_2 kT + n_3 kT + \ldots + n_N kT \quad \to \quad \boxed{p = \sum_i p_i} \qquad (6)$$

– тиск суміші газів дорівнює сумі їх парціальних тисків;

p_i – *парціальний тиск*, тиск, який створювала би у даному об'ємі компонента суміші, якби інших молекул (компонент газу) не було.

Закон Клапейрона-Мендєлєєва:

$$pV = NkT = (\frac{m}{\mu}N_A)kT \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{pV = \frac{m}{\mu}RT}, \qquad (7)$$

m і μ – маса і молярна маса газу,
$m/\mu = \nu$ – кількість молів газу.

Використовуючи закон Дальтона, запишемо рівняння (7) для суміші газів:

$$pV = (\sum_i p_i)\cdot V = \sum_i p_i V = \sum_i (\nu_i RT) =$$

$$= \frac{m}{m}\cdot(\sum_i \frac{m_i}{\mu_i})\cdot RT = \frac{m}{\bar{\mu}}RT, \qquad (7\mathbf{a})$$

Для присвоєння рівнянню (7) імені Б.П.Е.Клапейрона і Д.І.Мендєлєєва були такі обставини. Оскільки історично першими були винайдені газові закони (див. нижче), то спочатку Клапейрон записав закон Бойля–Маріотта у вигляді $pV=A(267+t)$, де A – стала для даної маси газу; $267=1/\alpha$, бо Клапейрон вважав, що $\alpha=1/267$, а не $1/273$. Пізніше цей запис вдосконалив Мендєлєєв, ввівши молярну газову сталу R і кількість молів $\nu=m/\mu$.

де m – маса всієї суміші ($m = \sum m_i$), а також прийнято, що $\frac{1}{\bar{\mu}} = \frac{1}{m}\sum_i \frac{m_i}{\mu_i}$,

тобто $\boxed{\bar{\mu} = \frac{m}{\sum \nu_i} = \frac{m_1 + m_2 + \ldots}{\nu_1 + \nu_2 + \ldots}}$ – середня молярна маса газу, (8)

ν_i – кількість молів кожної компоненти суміші газу.

З рівняння Клапейрона-Мендєлєєва випливають ще три газові закони, якщо зафіксувати параметр p або V, або T (при цьому m, μ і R також сталі):

p=*const* $\rightarrow$ $\frac{V}{T} = (\frac{1}{p}\frac{m}{\mu}R) = const$ або $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ – *ізобаричний*;

V=*const* $\rightarrow$ $\frac{p}{T} = (\frac{1}{V}\frac{m}{\mu}R) = const$ або $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$ – *ізохоричний*;

T=*const* $\rightarrow$ $pV = (\frac{m}{\mu}RT) = const$ або $p_1V_1 = p_2V_2$ – *ізотермічний*;

тут індексами 1 і 2 позначені два стани одного і того ж газу.

Відраховуючи температуру в градусах Цельсія (t °C), а параметри (p,V,T) від їх значень за нормальних умов (p_0, V_0, t=0 °C), ці закони можна записати у вигляді таких залежностей і їх графіків:

p=*const*, закон Гей-Люсака: $V = V_0(1+\alpha t)$;

$V=const$, закон Шарля: $p = p_0(1+\beta t)$, $\alpha=\beta= 1/273$, $(^{\circ}C)^{-1}$;

$T=const$, закон Бойля–Маріота: $p = \dfrac{p_0 V_0}{V}$ або $p = (\dfrac{m}{\mu} RT)\cdot\dfrac{1}{V}$.

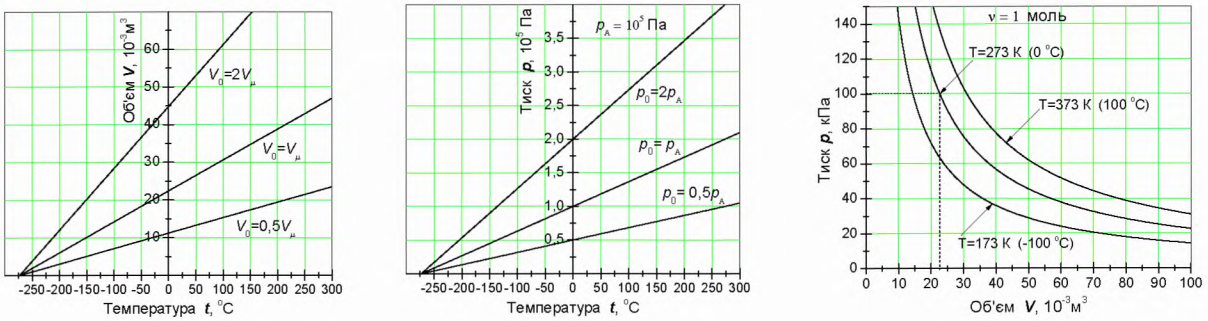


Рис. 2. Графіки ізопроцесів при одному фіксованому параметрі: V, p або T

У загальному випадку в рівнянні Клапейрона-Мендєлєєва сталою для будь-якого стану даного газу залишається величина R, тому можна записати рівняння стану трохи в іншому вигляді або об'єднаний газовий закон, в який інші газові закони входитимуть як частинні випадки:

$$\frac{\mu p V}{m T} = R = const \quad \text{або для двох довільних станів газу} \quad \boxed{\frac{\mu_1 p_1 V_1}{m_1 T_1} = \frac{\mu_2 p_2 V_2}{m_2 T_2}}. \quad (9)$$

Це рівняння є вірним навіть тоді, коли маса газу змінилася (наприклад, він витік з даного об'єму) або змінилася молярна маса внаслідок зміни атомарного складу молекул газу (наприклад, в результаті нагрівання або хімічної реакції).

§4. Температурні шкали і термометри

Загальний принцип побудови термометрів може бути таким: беремо *термометричне тіло* (тіло, яке може змінювати свої властивості при нагріванні) і визначаємо *термометричну величину* (ту властивість тіла, що найкраще відчуває зміну стану його нагрітості тіла, і її зручно вимірювати та встановити відповідну залежність), визначаємо і фіксуємо *реперні точки* (зручні для практичного використання фізичні явища, які завжди проявляються при досягненні певного ступеня нагрівання і на появу та хід протікання яких дуже слабо впливають зовнішні фактори).

При одних і тих же температурах (ступеня нагрітості) тіла, зміна властивостей різних термометричних тіл різна, тому температурний градус також буде різним, отже кількісне визначення температури

залежить від термометричного тіла, тому для кожного тіла, за яким буде визначатися температура, повинно бути проведено своє градуювання (навіть для кожного *спиртового* термометра вона буде різна, оскільки *спирт*, як термометричне тіло, може мати різні температурні властивості).

Оптимальні характеристики термометричного тіла: зручність у використанні і висока точність, тривала збереженість властивостей і висока чутливість термометричної величини до зміни температури, відтворюваність термометричного тіла і результатів вимірювань, великий інтервал "нагрітості" і зручний закон зміни термометричної величини (краще – лінійний).

Якщо зробити такий аналіз для багатьох тіл, ми прийдемо до розуміння, що таким тілом найкраще може бути ідеальний газ. Його в природі не існує, але розріджені гази дуже близькі за властивостями до ідеального газу (а при необхідності можна внести певні поправки). *Термометрична величина* тут – тиск p або об'єм V, оскільки вони суттєво змінюються при нагрівання. За *реперні точки* зручно взяти точки (стан, температуру) замерзання води і температуру її кипіння, як достатньо стабільні для практичного використання фізичні явища (процеси) цієї широко розповсюдженої речовини, на появу та хід протікання яких дуже слабо впливають зовнішні фактори, наприклад, атмосферний тиск або незначна кількість домішок (для більшості практичних випадків такими впливами можна знехтувати).

Зробимо градуювання такого термометра. Позначимо температурами T_1 і T_2 (поки що невідомими) стани нагрітості ідеального газу, що відповідають стану замерзання води і стану її кипіння, відповідно. Приймемо, що температурний інтервал між цими станами $T_2–T_1=100$ градусів. Виміряємо тиск деякої маси газу (або, наприклад, одного моля) в цих станах (p_2 і p_1), не змінюючи його об'єм ($V=const$) та визначимо відношення отриманих значень, використовуючи газові закони, наприклад, $p=nkT$ ($V=const$, то і $n=const$). Згідно експерименту $p_2/p_1=1,3661$. Тоді ми маємо таку систему рівнянь:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{p_2}{p_1}=\frac{T_2}{T_1}=1,3661 \\ &T_2-T_1=100 \end{aligned}\right\} \Rightarrow 1,3661\cdot T_1-T_1=100 \Rightarrow \begin{cases} T_1=\dfrac{100}{0,3661}=273,15; \\ T_2=100+T_1=373,15. \end{cases}$$

Отже, ми зробили газову (ідеальну) шкалу температур. Ця шкала лінійна, інтервал градусу такий же, як у шкали Цельсія (між точкою

замерзання води, t=0°С, і точкою її кипіння також 100°), але між чисельними значеннями цих шкал ступеня нагрітості тіла є зв'язок: $T=t+273{,}15°$.

Практично, за міжнародною угодою, за термометричне тіло, близьке до ідеального газу, береться водень. Встановлена за воднем з використанням рівняння (7) шкала називається емпіричною шкалою температур.

Взявши за основу співвідношення (3) $pV=NkT$ і наведені вище експериментальні дані, знайдемо формулу для обчислення коефіцієнта пропорційності між енергетичними одиницями температури θ і градусами кельвіна (тобто сталої Больцмана k):

$$\left.\begin{aligned} p_1V &= NkT_1 \\ p_2V &= NkT_2 \end{aligned}\right\} - \Rightarrow k = \frac{(p_2-p_1)V}{(T_2-T_1)N} = \frac{(1{,}3661p_1-p_1)V}{100N} = \frac{0{,}3661}{100}\frac{p_aV_\mu}{N_A} =$$

$$= \frac{0{,}3661\cdot 101325\ \text{Па}\cdot 22{,}4\cdot 10^{3}\ \text{м}^3\text{моль}^{-1}}{100\ \text{К}\cdot 6{,}02\cdot 10^{23}\ \text{моль}^{-1}} = 1{,}38\cdot 10^{-23}\ \frac{\text{Н}\cdot\text{м}}{\text{К}}.$$

Існує ще так звана *термодинамічна шкала* температур, де T_1=0 К, а за T_2 взято температуру потрійної точки води: T_2=273,16 К – температура, за якої у термодинамічній рівновазі знаходяться одночасно три фази води H_2O. Температура за цією шкалою розраховується за формулою (при $V=const$):

$$T = \frac{273{,}16}{p_0}p,$$

де p_0 – тиск газу за температури потрійної точки води (273,16 К), p – його тиск при даній температурі T (К).

До визначення поняття температури можна прийти на грунті наступних міркувань. Якщо декілька тіл, що дотикаються, знаходяться в стані теплової рівноваги, тобто не обмінюються енергією шляхом теплопередачі, то цим тілам приписується однакова температура. Якщо при встановленні теплового контакту між тілами одно з них передає енергію другому за допомогою теплопередачі, то першому тілу приписується більша температура, ніж другому. Ряд властивостей тіл – об'єм, електричний опір і т.п. – залежить від температури. Будь-яке з цих властивостей може бути використане для кількісного визначення температури.

Приведемо тіло, вибране нами для вимірювання температури (*термометричне тіло*), у теплову рівновагу з тануччим льодом, припишемо тілу в цьому випадку температуру 0^o і кількісно відзначимо ту властивість тіла (*термометричну величину*), яку ми маємо намір використовувати для вимірювання температури. Нехай в якості такої властивості вибрана довжина тіла – стовпчика рідини (спирту, ртуті) в скляній трубці – і значення її при цій температурі $t_0=0^o$ дорівнює h_0. Потім приведемо це ж тіло у теплову рівновагу з водою, що кипить при атмосферному тиску, припишемо йому в цьому стані значення температури, рівне $t_{100}=100^o$, і відзначимо відповідну довжину h_{100}. Приймаючи, що вибрана нами термометрична величина (в даному випадку – довжина) змінюється з температурою лінійно, визначимо інтервал одного градуса температури

$$\Delta t = 1^o = \frac{h_{100} - h_0}{t_{100} - t_0} = \frac{h_{100} - h_0}{100},$$

тоді стану, в якому термометричне тіло (стовпчик рідини) має довжину h, необхідно приписати температуру

$$t - t_0 = t = \frac{h_t - h_0}{1^o} = \frac{h_t - h_0}{h_{100} - h_0} 100^o. \qquad (10)$$

Встановлена таким чином температурна шкала (рівняння температурної шкали) називається, як відомо, шкалою Цельсія. В загальному випадку, позначаючи початковий і кінцевий температурні стани, відповідно, t_1 і t_2, а значення термометричної величини в них h_1 і h_2, рівняння температурної шкали (10) набуде вигляду:

$$t = t_1 + \frac{t_2 - t_1}{h_2 - h_1}(h_t - h_1). \qquad (11)$$

Як з нього випливає, кількісне значення температура t має лише при фіксованих термометричному тілі і термометричній величині (оскільки від них залежить значення h_1 і h_2) і залежить від вибору *реперних точок* t_1 і t_2.

В якості прикладу шкал температур можна вказати шкали Цельсія, Реомюра і Фаренгейта, які відрізняються значеннями температур, приписаними реперним точкам. В шкалі Цельсія $t_2=100$, $t_1=0$; в шкалі Реомюра $t_2=80$, $t_1=0$; в шкалі Фаренгейта $t_2=212$, $t_1=32$. Відповідно, одній і тій же "нагрітості" приписується в цих шкалах *різне кількісне значення температури* (*різні числа*):

$$t_C = \frac{100}{h_2 - h_1}(h_t - h_1), \qquad t_R = \frac{80}{h_2 - h_1}(h_t - h_1), \qquad t_F = 32 + \frac{180}{h_2 - h_1}(h_t - h_1).$$

В цих формулах мається на увазі, що береться одне і те ж термометричне тіло і одна і та же термометрична величина. Із наведених формул легко знайти формули перерахунку температур від однієї шкали до іншої:

$$t_R = 0{,}8t_C, \quad t_F = 32 + 1{,}8t_C; \qquad t_C = 1{,}25t_R = \frac{5}{9}(t_F - 32).$$

Величина температурного інтервалу в 1° також в цих шкалах різна:

Δt = 1 R = 0,8 °C, Δt = 1 F = 1,8 °C; Δt = 1 °C = 1,25 R = (5/9) F.

Не всі ці шкали були встановлені, виходячи з точок танення льоду і кипіння води. Голландський майстер-склодув Д. Фаренгейт (1686-1736 рр.) за першу реперну точку (t_1) прийняв точку танення льоду в суміші з сіллю NaCl. Їй була приписана температура 0° (Ф). В якості другої реперної точки (t_2) ним була взята точка танення чистого льоду, якій була приписана температура 32° (Ф). При цих умовах і лінійності шкали температура кипіння води при нормальному атмосферному тиску виявлялася рівною 212° (Ф). Термометричним тілом був стовпчик ртуті або спирту.

Французький вчений Р.А. Реомюр (1683-1757 рр.) запропонував в 1730 р. свою шкалу. Він вибрав в якості вихідної реперної точки температуру танення льоду (t_1=0), а в якості одного градуса – таке збільшення температури, при якому спирт розширюється на 0,001 свого об'єму. При цьому температура кипіння води фіксувалася при t_2=80° (Р).

Шведський астроном А. Цельсій (1701-1744 рр.) запропонував свою шкалу в 1742 р. За реперні точки він прийняв точки танення льоду і кипіння води, але приписавши їм значення 100° і 0°, а не сучасні значення 0° і 100°, які були введені трохи пізніше.

Міжнародна практична шкала температур. Вона утворена таким чином, щоб з її допомогою можна було порівняно просто калібрувати наукові і технічні прилади і в той же час відтворювати з технічно максимальною точністю термодинамічну шкалу температур. Одиницями температури є кельвін і градус Цельсія в залежності від початку відліку. Шкала температур постійно уточнюється у відповідності з результатами наукових досліджень і досягненнями вимірювальної техніки. В якості первинних реперних точок вибрані добре відтворювані точки, яким приписана відповідна температура.

За цими точками градуюють стандартні термометри, які за своїми фізичними характеристиками найбільше підходять для вимірювання температури у відповідних інтервалах. Між реперними точками температурна шкала встановлюється за допомогою інтерполяційних формул, за якими температура обчислюється за показами термометрів, прийнятих за стандартні. Температура деяких первинних реперних точок Міжнародної температурної шкали приведена в таблиці 1.

Таблиця 1. Реперні температурні точки Міжнародної температурної шкали (за нормального тиску p=101325 Па, за виключенням потрійних точок)

Фіксовані (реперні) точки	***T*, К**	***t*, °С**
Потрійна водню (H_2)	13,81	-259,34
Кипіння кисню (O_2)	90,188	-182,962
Потрійна води (H_2O)	273,16	0,01
Кипіння води (H_2O)	373,15	100,0
Плавлення цинку (Zn)	692,73	419,58
Плавлення срібла (Ag)	1235,08	961,93
Плавлення золота (Au)	1337,58	1064,43

Термометри.

Газовий термометр, побудований на основі трохи розрідженого водню, як найбільш близький до ідеального, здатен вимірювати температуру від декількох кельвінів до температур вище 1000 кельвінів. Тому в цьому інтервалі температур в Бюро стандартів користуються газовими термометрами як первинними стандартами (еталонами). В них термометричною величиною є тиск. Самі термометри громіздкі і складні у використанні. Тому вони служать лише для калібрування вторинних термометрів, які вже використовуються в наукових дослідженнях, промисловості і т.п. Із вторинних термометрів найбільш розповсюдженими є рідинні (спиртові, ртутні), термометри опору, термоелементи (термопари). Рідинні термометри використовуються від -200 до 600 °С. Зокрема, в термометрах на пентані область температур від -200 до 20 °С, а у ртутних – від -38,87 до 600 °С.

В *термометрах опору* використовується залежність омічного опору провідника від температури. Найбільш широкий діапазон доступних для вимірювання температур мають платинові термометри: від -200 до 1100 °С. Міжнародним комітетом мір і ваги

платиновий термометр рекомендовано в якості еталона для відтворення температур в інтервалі від -190 до 660 °С. Термометр опору із міді має найкращі характеристики в інтервалі -20–100 °С. Термометри опору придатні також для вимірювання низьких температур (бронзові і графітові термометри). Матеріалом для термометрів опору можуть бути напівпровідники. У них з підвищенням температури опір не росте, а зменшується, а швидкість зміни опору з температурою на порядок величини більша, ніж у металів. Це дозволяє виготовлювати дуже чутливі термометри на напівпровідниках, які називаються термісторами.

Термоелектрична пара – це щільний контакт (спай) двох різних металевих провідників, при якому на вільних кінцях провідників виникає різниця потенціалів, яка залежить від температури спаю. Зробивши градуювання цієї залежності, за допомогою *термопари* можна вимірювати температуру в широкому інтервалі її зміни. Наприклад, термопара із платино-платинородія використовується в інтервалі від 0 °С до 1600 °С, а із хромель-алюмеля – (-200–1350) °С, вольфрам-вольфрамренієва – до 2100 °С.

При дуже високих температурах метали плавляться. В цьому випадку за термометричне тіло береться саме тіло, температуру якого треба виміряти, а за термометричну величину – випромінювана тілом електромагнітна енергія. Закони випромінювання добре вивчені і дозволяють по випромінюванню тіла зробити висновок про його температуру. Міжнародний комітет з мір і ваг термодинамічну шкалу вище 1063 °С встановив саме за законами випромінювання. Прилади, за допомогою яких вимірюється енергія випромінювання (отже і відповідна температура), називаються *пірометрами*.

За дуже низьких температур (≈1 К) також не вдається застосовувати звичні методи вимірювання температур (тиск стає дуже малим, опір практично не залежить від T). В цих умовах також в якості термометричного тіла береться саме тіло, а за термометричну величини – характеристики його властивостей, наприклад магнітних. Задача вимірювання температури тісно змикається з дослідженнями зміни властивостей речовин з температурою.

В цілому розробка термометрів для різних інтервалів температур і їх калібрування є складною науковою і технічною задачею. При цьому використовуються закони фізики, встановлені експериментально або теоретично у відповідній області температур.

"Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин"
Частина 1: Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу

Лекція 5. Розподіл енергії між ступенями вільності. Броунівський рух

Ступені вільності механічної системи. Теорема про розподіл середньої енергії між ступенями вільності молекули. Броунівський рух. Опис руху броунівської частинки. Експериментальні підтвердження молекулярно-кінетичних уявлень.

§1. Ступені вільності статистичної системи

Що таке ступень вільності системи частинок і як підрахувати їх число? Число ступенів вільності – це кількість *незалежних* змінних, якими визначається (описується) стан системи довільних частинок.

Для механічної системи частинок число ступенів вільності – це кількість незалежних змінних, якими задається як положення системи в просторі (координати), так і кінематичні характеристики системи (швидкість, імпульс).

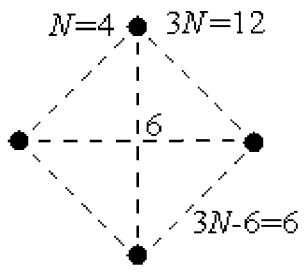
Підрахуємо число незалежних *просторових* змінних – число координат, – необхідних для того, щоб точно задати положення (розташування) певної кількості атомів у просторі:

а) для точки (одного атома): це координати x, y, z – 3 ступеня вільності;

б) для твердого тіла: це $x_{\text{ц.м.}}$, $y_{\text{ц.м.}}$, $z_{\text{ц.м.}}$ – *поступальні ступеня вільності* центра мас і кути повороту тіла навколо трьох координатних осей θ, φ, ψ – *обертові ступеня вільності* – всього 6 ступенів вільності;

в) система із N незалежних матеріальних точок – $3N$ поступальні ступеня вільності, по 3 координати для кожної точки (атома); для двох атомів – це 6 координат x_1, y_1, z_1 і x_2, y_2, z_2 , але якщо атоми жорстко зв'язані, а відстань між ними l відома і вона не змінюється, тоді можна написати рівність

$$(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 = l^2$$



і при відомих будь-яких 5 координатах шукається шоста, отже *незалежними* виявляються тільки 5 координат, тому така система має 5 ступенів вільності; будь-який зв'язок (співвідношення, рівняння) між координатами зменшує кількість

цих ступенів вільності на кількість таких зв'язків, тому кількість ступенів вільності стає $3N–n$ (n – кількість просторових зв'язків);

г) пружні зв'язки:

для двох атомів (N=2) існують 3 поступальні ступеня вільності центра мас $x_{\text{ц.м.}}$, $y_{\text{ц.м.}}$, $z_{\text{ц.м.}}$ і два обертові (два кути), але тут ще змінюється відстань між атомами на (амплітуду) Δr, оскільки вони коливаються навколо положення рівноважної відстані r, отже є ще *один коливний ступень вільності* (їх $n_{\text{кол}}$=6-5);

для N атомів існує певна рівноважна конфігурація, положення якої в просторі задається координатами її центра мас ($x_{\text{ц.м.}}$, $y_{\text{ц.м.}}$, $z_{\text{ц.м.}}$) і трьома кутами (θ, φ, ψ) (наприклад, кутами Ейлера), тобто 6 ступенями вільності описується положення рівноважної системи атомів; $3N$ чисел характеризують зміщення з положення рівноваги цих N атомів, але незалежними є $3N$-6 – це коливні ступеня вільності (якщо атоми розташовані вздовж одної прямої, то коливних ступенів вільності буде $3N$-5).

§2. Теорема про розподіл енергії між ступенями вільності

Для ідеального газу нами була виведена формула зв'язку середньої кінетичної енергії кожної молекул газу з температурою всього газу $\overline{E}_{\text{к}} = 3kT/2$. Ідеальний газ – це практично точкові частинки-кульки, що мають масу і рухаються, згадаємо механіку, тільки поступально, тобто для таких точкових частинок немає змісту говорити про їх обертання навколо власної осі, отже, їх енергія – це кінетична енергія поступального руху. Експеримент це дійсно підтверджує для атомарного (одноатомного) газу. Але для багатоатомного, молекулярного газу при високих температурах спостерігаються відхилення від такої моделі ідеального газу, які вимагають врахування обертового руху реальних молекул, відповідно наявність енергії обертання $E_{\text{об}}$. Крім того, в твердому тілі атоми у вузлах кристалічної гратки не стоять на місці, а здійснюють коливні рухи навколо положення рівноваги, зумовлені силами притягання та відштовхування між сусідніми атомами, отже мають енергію коливного руху $E_{\text{кол}}$, яка складається з кінетичної енергії (оскільки атоми, коливаючись, мають швидкість v) і потенціальної енергії (бо знаходяться в силовому потенціальному полі один одного). Теж саме відбувається при взаємодії атомів у межах однієї молекули: кожний

атом молекули здійснює коливні рухи один відносно одного біля їх спільного центра мас (згадаймо механіку). Ці енергії в класичному випадку визначаються за формулами:

$$E_{\text{об}} = \frac{J_1\omega_1^2}{2} + \frac{J_2\omega_2^2}{2} + \frac{J_3\omega_3^2}{2}; \qquad E_{\text{кол}} = E_{\text{к}} + E_{\text{пот}} = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} + \sum_i \frac{k_i x_i^2}{2}, \quad (1)$$

де $J_{1,2,3}$ і $\omega_{1,2,3}$ – моменти інерції і кутові швидкості обертання молекули навколо трьох головних осей; x_i – величина зміщення атома відносно його положення рівноваги в молекулі, k_i – коефіцієнт сили зв'язку між парами атомів в молекулі (коефіцієнт "жорсткості"), сума береться по всіх атомах напрямках взаємодії.

Постає питання: *яка доля від загальної енергії молекули припадає на кожну з цих енергій* ? Відповідь на нього дає теорема про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності сукупності частинок (у нас – атомів, що входять до складу молекули):

на кожний ступінь вільності статистичної системи із n частинок, незалежно від їх маси, припадає одна й та сама енергія – $\frac{1}{2}kT$.

Згідно цієї теореми (яку ми доводити не будемо), кожний поступальний і обертовий ступінь вільності має енергію рівну $kT/2$. Так, один атом має тільки 3 ступеня вільності (поступальні), тому його енергія $3kT/2$, що і було раніше нами знайдено для середньої кінетичної енергії молекули ідеального газу. Що стосується коливного ступеня вільності, то на нього припадає два види енергії – кінетична і потенціальна – і кожна з них також дорівнює $kT/2$, тому коливний ступінь вільності має "енергетичну ємність" kT.

Отже, щоб знайти середню кінетичну енергію деякої *багатоатомної молекули ідеального газу*, треба підрахувати кількість ступенів вільності (n) і кількість "половинок kT" (i), а формулу для її обчислення слід записати так:

$$\boxed{\overline{E}_{\text{к}} = \frac{i}{2}kT}, \quad \text{де} \quad i = n_{\text{пост.}} + n_{\text{оберт.}} + 2n_{\text{кол.}}. \qquad (2)$$

Для прикладу візьмемо 3-х атомну молекулу води H_2O: її можна записати як H-O-H, але кут між зв'язками O-H становить 104°. Вона має такі ступені вільності: 3 поступальні (рух її центра мас), 3 обертальні (навколо осей x,y,z) і коливні (коливання пар атомів по їх лініям зв'язку O-H, O-H і H-H) – їх тут теж три, тоді $i=3+3+(2\cdot3)=12$, а $\overline{E}_{\text{к}} = 12(kT/2) = 6kT$. Ця енергія не залежить від маси молекули.

§3. Броунівський рух. Теорія Ейнштейна-Смолуховського

Безпосереднім доказом існування хаотичного руху молекул є броунівський рух. Це явище полягає в тому, що дуже малі (видимі тільки у мікроскоп) тверді частинки, що знаходяться на поверхні або завислі всередині рідини (газу), завжди перебувають у стані неперервного невпорядкованого руху, який не залежить від зовнішніх причин і є проявом внутрішнього руху молекул речовини. Такі частинки (що дістали назву броунівські, на честь шотландського ботаніка Роберта Броуна, 21.12.1773-10.06.1858 рр., який вперше спостерігав і описав це явище у 1827 р.) здійснюють рух під впливом невпорядкованих ударів молекул рідини.

Причиною такого руху є те, що при малих розмірах частинок імпульси, які надаються частинці молекулами, що вдаряються в неї з різних сторін, стають некомпенсованими. У частинку помітних розмірів вдаряється одночасно велика кількість молекул, так що сумарний результат ударів достатньо добре усереднюється, вирівнюючись з усіх сторін. При малих розмірах частинки починають проявлятися відхилення швидкостей окремих молекул і числа їх ударів від середніх значень (тобто виникають помітні флуктуації цих величин). Якщо швидкість або число молекул, які вдаряються у частинку з одної сторони, виявляється інакшою, ніж удари з іншої сторони, наданий частинці результуючий імпульс буде відмінний від нуля і вона почне рухатися у відповідному напрямку. В наступний момент імпульс матиме інший напрямок, тому частинка буде постійно невпорядковано переміщуватися.

Рух частинки, завислої в рідині або газі, явище настільки відоме кожному, що навіть дивно, що воно стало головним аргументом у доведенні існування атомів. Ще римський філософ і поет Тіт Лукрецій Кар (I ст. до н.е.) у свої знаменитій поемі "Про природу речей" пов'язував "танець" пилинок у сонячних променях з невидимим рухом деяких первинних частинок матерії (хоча видимі оком частинки є завеликі для цього).

> "Першоначала речей спочатку самі є рухомі,
> Слідом за ними тіла з найдрібнішого їх поєднання
> (Близькі по силам своїм до первинних начал)
> Скрито від них отримавши поштовхи, прагнуть до руху,
> Самі потім до руху більш крупні тіла спонукають.
> Так, виходячи з першоначал, рух мало-помалу
> Наших торкнеться чуттів, і видимим також стає
> Нам він в пилинках, що рухаються в сонячнім світлі,
> Хоч не помітні товчки, від яких цей рух відбувається..."

Не тільки ботанік Р. Броун зацікавився рухом таких частинок. Так, у своїй статті "Додаткові нотатки про активні молекули" (1829 р.) він, крім опису своїх подальших досліджень, посилається на роботи деякого Байуотера із Ліверпуля, який ще у 1819 році опублікував свої спостереження де встановив "... що не лише органічні тканини, а й неорганічні речовини складаються із того, що я називаю збудженими чи нервовими частинками". Спочатку це явище було віднесено на рахунок різноманітних впливів: неоднорідності температури в дуже освітленій речовині під мікроскопом, випаровуванню, руху повітря, теплових потоків і т.п. Але коли всі ці можливі причини були відхилені, то причину руху приписували навіть деякій живій силі (до такої думки, правда як попередньої гіпотези, схилявся навіть шотландський фізик-оптик Дейвід Брюстер, 1781-1868 рр.). В середині XIX ст. почала розвиватися атомістична гіпотези теплового руху, що викликало нову зацікавленість до броунівських частинок і появу нових гіпотез щодо їх руху. Так, професор фізики фармацевтичної школи в Парижі Жіль Реньо після ряду експериментів у 1858 році висловив гіпотезу, що броунівський рух обумовлений тепловою дією сонячних променів, що падають на суспензію: завислі частинки поглинають тепло і передають його оточуючій речовині, створюючи потоки, які і викликають рух частинки. У 1863 році викладач геометрії і геодезії Людвіг Крістіан Вінер (1826-1896 рр.) з університету Карлсруе (Німеччина) висловив думку, що броунівський рух має не зовнішню, а внутрішню причину, пов'язану з невидимими коливаннями атомів і навколишнього ефіру, навіть намагався виміряти швидкість руху частинок і її залежність від їх маси, а також від довжини хвилі світла, коливання якого, на його думку, могли збігатися з коливаннями ефіру (пізніше, у 1894 р., цю гіпотезу спростував американський фізик Р. Мід-Бейг, не помітивши ніяких змін у русі частинок при дії на них монохроматичного світла різної частоти). Але у 1868 році італійський фізик Джованні Кантоні (Giovanni Cantoni, 1818-1897 рр.), спостерігаючи у суспензії незмінний вже протягом року рух броунівських частинок, мабуть вперше, висловив молекулярне тлумачення цього руху оголосивши, що це явище "... красиво і наочно демонструє фундаментальні принципи механічної теорії теплоти...". Відомо, що подібні тривалі спостереження вели і інші вчені. Доцільно згадати французького вченого Луі Жорж Гуі (Louis Georges Gouy, 1854-1926 рр.), який

своїми експериментами 1888 року довів незалежність броунівського руху від зовнішніх умов. Він розміщував свої об'єкти у термостати, електромагнітні поля, затемнені і дуже сильно освітлені камери, захищенні від будь-яких струсів приміщення, але не зміг виявити хоча б сповільнення чи пришвидшення руху частинок.

Отже, броунівський рух вказує на те, що достатньо малі частинки втягуються у тепловий рух молекул. Приймаючи в ньому участь, такі частинки повинні вести себе подібно гігантським молекулам, і на них повинні розповсюджуватися закономірності кінетичної теорії, зокрема теорема про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності. Використовуючи статистичні закони поведінки системи великої кількості частинок, розглянемо теорію броунівського руху, відому як теорія Ейнштейна–Смолуховського; молекулярно-кінетичне пояснення цього явища було запропоновано фізиком-теоретиком Альбертом Ейнштейном (Albert Einstein, 1879-1955 рр.,) у статтях "Про рух завислих у спокійній рідині частинок, що вимагає молекулярно-кінетична теорія теплоти" (1905 р.), "До теорії броунівського руху" (1906 р.) і незалежно від нього польським фізиком, українського походження, Маріаном Смолуховським (1872-1917 рр.), стаття "До кінетичної теорії броунівського молекулярного руху і суспензії" (1906 р.).

Нехай ми маємо велику кількість (N) дослідів за спостереженням переміщень $\boldsymbol{r}_i$ частинки протягом тривалого часу t з фіксацією її траєкторії (рис.1). Нехай в кожному досліді траєкторія складається з n кроків, часовий інтервал яких Δt. Сумарне зміщення за весь час t в першому досліді позначимо радіус-вектором R_{n1}, у другому R_{n2} і так далі, $R_{ni},\ldots R_{nN}$, по всіх дослідах. Далі піднесемо ці значення (ці суми) кожне до квадрату і усереднимо їх доданки:

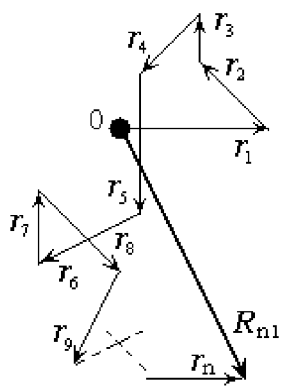


Рис. 1

$$\vec{R}_{n1}=\sum_{i=1}^{n}\vec{r}_i \quad\Rightarrow\quad R_{n1}^2=\left(\sum_{i=1}^{n}\vec{r}_{i1}\right)^2=\sum_{i=1}^{n}r_{i1}^2+\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{n}\vec{r}_{i1}\vec{r}_{j1};$$

$$\vec{R}_{n2}=\sum_{i=1}^{n}\vec{r}_i \quad\Rightarrow\quad R_{n2}^2=\left(\sum_{i=1}^{n}\vec{r}_{i2}\right)^2=\sum_{i=1}^{n}r_{i2}^2+\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{n}\vec{r}_{i2}\vec{r}_{j2}; \qquad (3)$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$\vec{R}_{nN}=\sum_{i=1}^{n}\vec{r}_i \quad\Rightarrow\quad R_{nN}^2=\left(\sum_{i=1}^{n}\vec{r}_{iN}\right)^2=\sum_{i=1}^{n}r_{iN}^2+\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{n}\vec{r}_{iN}\vec{r}_{jN};$$

тепер знайдемо середнє значення зміщення частинки за час t (за всіма N дослідами):

$$\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} R_{ni}^2 = \overline{R_n^2} = \sum_{i=1}^{n}\overline{r_i^2} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{n}\overline{r_i r_j} = \sum_{i=1}^{n}\overline{r_i^2} + 0 = n\cdot\lambda^2, \qquad (4)$$

величина $\overline{r_i^2}$ в першій сумі – це середній квадрат зміщення броунівської частинки на i-вому кроці по всій серії дослідів (в усіх N дослідах беремо 1-й, або 2-й, або i-й крок переміщення, підносимо кожний до квадрату, додаємо і ділимо на N, іншими словами, в формулах системи (3) додаємо числа в стовпчиках, як в матриці, і ділимо результат на N); i-й крок переміщення за своєю величиною (модулем) нічим не відрізняється від j-го кроку (1-й від 2-го, 9-й від 3-го і так далі, оскільки на то немає причин), крім напрямку, як в даному досліді, так і у всій їх серії, тому можна написати $\overline{r_i^2} = \overline{r_j^2} = \lambda^2$ – деяка стала додатна величина; величина $\overline{r_i r_j}$ у другій сумі в (4) – це значення скалярного добутку векторів переміщення при i-му кроці на переміщення при j-му кроці в даному досліді усереднене по всіх N дослідах. Ці величини незалежні одна від одної, однаково часто зустрічаються як додатні, так і від'ємні (частинка змістилася в цих дослідах, на цих кроках, i-му і j-му, в протилежних напрямках) значення цього добутку, тому всі ці доданки в другій сумі дорівнюють нулю. Враховуючи все це, а також ергодичну гіпотезу, вираз (4) можемо записати так:

$$\overline{R_n^2} = \lambda^2 n = \lambda^2\frac{t}{\Delta t} = \beta\cdot t \qquad \text{або} \qquad \overline{R_t^2} = \beta\cdot t, \qquad (5)$$

де Δt – проміжок часу між спостереженнями положення частинки, $t=n\cdot\Delta t$ – час, протягом якого середній квадрат віддалення частинки від початкового положення (0) став рівний $\overline{R_t^2}$. Тому, не дивлячись на те що напрямки, в яких переміщується частинка при кожному кроці, рівноймовірні, в середньому частинка буде віддалятися від початку. Це особливо видно, якщо замість послідовності багатьох дослідів з одною частинкою (або їх ансамблю з багатьма частинками) уявити собі один дослід з багатьма однаковими броунівськими частинками, розташованими в початку координат. Зрозуміло, що "пляма" цих частинок повинна "розповзатися" від початку координат. А це означає збільшення середньоквадратичного відхилення з часом. Суттєво в (5) те, що ця величина зростає пропорційно часу.

Опис руху броунівської частинки. Для того, щоб описати рух броунівської частинки необхідно у формулі (5) визначити величину β. Її можна знайти експериментально, вимірюючи $\overline{R_t^2}$, але можна знайти і теоретично.

Частинка рухається під дією випадкової сили $\boldsymbol{F}$, яка виникає за рахунок невпорядкованих ударів молекул рідини у частинку. Крім того, *під час руху у в'язкому середовищі* виникає сила тертя (опору) $\boldsymbol{F}_{\text{оп}}$ пропорційна швидкості і спрямована проти руху (швидкості). Коефіцієнт (пропорційності) тертя частинки у *в'язкій рідині* позначимо b. Тоді рівняння руху ($\boldsymbol{F}_{\text{рез}}=m\boldsymbol{a}$) набуде вигляду в проекції, наприклад, на вісь x

$$ma = -bv + F_x \quad \text{або через похідні} \quad m\ddot{x} = -b\dot{x} + F_x \qquad (6)$$

де m – маса частинки, $F_{\text{оп}}=-bv$ – сила в'язкості (опору). Аналогічний вид мають рівняння руху для величин, що відносяться до інших координатних осей. Помножимо обидві частини (6) на x :

$$m\ddot{x} = -b\dot{x} + F_x \;\Big|\times x \quad \Rightarrow \quad m\ddot{x}x = -b\dot{x}x + F_x x \qquad (7)$$

і зробимо перетворення:

$$\dot{x}x = \frac{d}{dt}\left(\frac{x^2}{2}\right) \equiv (x^2/2)^{\cdot}; \quad \frac{d^2}{dt^2}\left(\frac{x^2}{2}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{2x\dot{x}}{2}\right) = x\ddot{x} + \dot{x}\dot{x} \quad \Rightarrow \quad \ddot{x}x = (x^2/2)^{\cdot\cdot} - (\dot{x})^2,$$

які підставимо в (7)

$$m\cdot\frac{d^2}{dt^2}\left(\frac{x^2}{2}\right) - m\cdot\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = -b\cdot\frac{d}{dt}\left(\frac{x^2}{2}\right) + F_x\cdot x; \qquad \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = v_x^2.$$

Усереднимо обидві частини цього рівняння по всьому ансамблю броунівських частинок, взявши до уваги, що середнє похідних (за часом) величин дорівнює похідної (за часом) від середньої величини: $\overline{(\dot{x})} = \dot{\bar{x}}$. В результаті отримуємо:

$$\frac{m}{2}\cdot\frac{d^2}{dt^2}\left(\overline{x^2}\right) - \overline{mv_x^2} = -\frac{b}{2}\cdot\frac{d}{dt}\left(\overline{x^2}\right) + \overline{F_x x}. \qquad (8)$$

Раніше для квадрата радіус-вектора зміщення частинки за час t ми отримали формулу (5), де його можна розписати через проекції на координатні осі: $R^2=x^2+y^2+z^2$. Відхилення частинки в будь-якому напрямку рівноймовірні (якогось *виділеного* напрямку не існує), тому повинні бути однакові середні значення квадратів відхилень вздовж осей: $\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2}$. Отже,

$$\overline{R^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 3\cdot\overline{x^2} = \beta t \quad \Rightarrow \quad \overline{x^2} = \beta t/3. \qquad (9)$$

Крім того, рівноймовірність будь-якого напрямку відхилення, в тому числі додатного і від'ємного по вибраній координаті, приводить до того що $\overline{F_x x} = 0$.

Використовуючи рівняння (9), знаходимо першу і другу похідні за часом $\frac{d}{dt}(\overline{x^2}) = \frac{1}{3}\beta$; $\frac{d^2}{dt^2}(\overline{x^2}) = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{3}\beta\right) = 0$

і підставляємо їх вирази у рівняння (8)

$$-m\overline{v_x^2} = -\frac{b}{2}\cdot\frac{1}{3}\beta = -\frac{b}{6}\beta \qquad \text{або} \qquad \frac{m\overline{v_x^2}}{2} = \overline{E}_{\text{к}} = \frac{b}{12}\beta. \qquad (10)$$

За теоремою про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності і оскільки наші розрахунки проводилися лише по одній координаті (один ступінь вільності), то $\overline{E}_{\text{к}} = \frac{1}{2}kT$ і, отже, для β з рівності (10) отримуємо

$$\frac{1}{2}kT = \frac{b}{12}\beta \quad \Rightarrow \quad \underline{\beta = \frac{6kT}{b}}. \qquad (11)$$

Величина b характеризує силу рідкого тертя, що діє на броунівську частинку. Вона визначається експериментально, але може бути обчислена і теоретично, наприклад, для круглої частинки, використовуючи в цьому випадку *формулу Стокса*

$$\underline{F_{\text{оп}} = 6\pi\eta r_0 \underline{v}} = bv \quad \rightarrow \quad b = 6\pi\eta r_0,$$

де r_0 – радіус частинки, а η – в'язкість рідини. Тоді

$$\beta = \frac{kT}{\pi\eta r_0}; \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\overline{R^2} = \frac{kT}{\pi\eta r_0}t}. \qquad (12)$$

Якщо всі величини в (12) сталі і відомі, то це є лінійна залежність від часу, яку своїми дослідами, починаючи з 1908 року, вперше підтвердив Жанн Батіст Перрен (1870-1942 рр.). Тому цю формулу можна використати для уточнення і визначення сталої Больцмана k, що також було здійснено Перреном і дало результати, що добре узгоджувалися із значенням k, отриманим із вимірювань розподілу Больцмана. У той час (перша чверть XX ст.) ці результати виявилися великим тріумфом молекулярно-кінетичних уявлень. 15.04.1909 р. Перрен у Французькому фізичному товаристві зробив доповідь "Броунівський рух і молекули", де, зокрема, представив виміряні ним траєкторії броунівських частинок (подібні до приведених на рис.1).

І ще одне: із цілковитої хаотичності рухів молекул випливають цілком певні закономірності, зв'язані як з фундаментальними

мікроскопічними параметрами (в даному випадку – k, r), так і макропараметрами (R, b, η).

У зв'язку з (12) виникає таке питання. Ця рівність не залежить від маси, тільки від радіуса частинки. Але середня швидкість її при однаковій середній енергії зменшується із збільшенням маси, тому при інших рівних умовах більш важкі частинки дрижать менш інтенсивно, ніж легкі (тобто різна амплітуда). Тоді питання: як при абсолютно різній інтенсивності дрижання легкі і важкі частинки, тим не менше, віддаляються від свого початкового положення з однаковою середньою швидкістю? Відповідь полягає в тому, що легкі частинки дійсно значно більш енергійно рухаються, ніж важкі, але кінцевий результат всіх рухів приводить до однакової середньої швидкості віддалення від початку. У цьому сенсі про рух легких частинок можна сказати: "від рухів завидно, а результатів не видно".

"Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин"
Частина 1: Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу

Лекція 6.1. Кінематичні характеристики молекулярного руху

Ймовірність зіткнень, поперечний газокінетичний переріз зіткнень, формула Сезерленда. Довжина вільного пробігу, інтегральний і диференціальний розподіли Клаузіуса. Число зіткнень. Експериментальне визначення довжини вільного пробігу та перевірка розподілу Клаузіуса.

Основними кінематичними характеристиками молекулярного руху є: середня швидкість $\overline{v}$, середнє число зіткнень за одну секунду $\overline{\nu}$, середня довжина вільного пробігу молекули $\overline{\lambda}$, поперечний газокінетичний переріз взаємодії (зіткнень) σ.

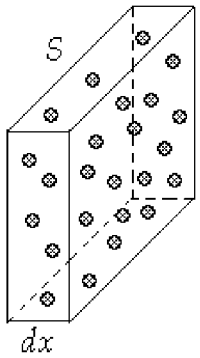
§1. Ймовірність зіткнень. Переріз взаємодії (зіткнень)

Що є σ? При своєму русі молекула взаємодіє з іншими. Результат взаємодії може бути різним: а) відхилення від прямолінійного руху з тим чи іншим кутом, аж до лобового зіткнення; б) іонізація молекули; в) в атомній, ядерній фізиці – захоплення нейтрона (або іншої частинки) ядром та інше. Ці події для конкретної частинки відбуваються цілком випадково і конкретний результат такої взаємодії (або відхилення чи зіткнення, або відхилення на певний кут, або іонізація і т.д.) можна передбачити тільки з певною ймовірністю. Так от, ця ймовірність взаємодії з конкретним результатом описується за допомогою поняття *газокінетичний переріз зіткнень*.

Вважається: падаюча частинка є точковою, а частинка-мішень має такі розміри, що максимальна площа її в перетині дорівнює σ.

Для одної і тої ж системи взаємодіючих частинок значення σ є різним при розгляді різних результатів взаємодії. Наприклад, для відхилення на незначний кут σ значно більше, ніж для лобового зіткнення. Таким чином, σ - це уявна площа (а не геометрична). Вона вибирається такою, щоб при прямолінійному русі ймовірність взаємодії з *очікуваним результатом* падаючої частинки з частинкою-мішенню на певному прямолінійному відрізку шляху l була рівною ймовірності попадання частинки в площадку σ.

Обчислимо цю ймовірність.



Нехай маємо деяку речовину з концентрацією частинок-мішеней n_0. Падаюча частинка попадає на площу S і проникає на товщину dx. В об'ємі $V = Sdx$ знаходиться $N = n_0 Sdx$ частинок, площа поперечного перерізу кожної з яких вважається рівною σ. Тоді сумарна площа всіх частинок-мішеней на цій товщині $dS=\sigma n_0 Sdx$. Звідси легко знайти ймовірність зіткнення в шарі товщиною dx:

$$p \equiv dp = \frac{dS}{S} = \sigma n_0 dx \quad \Rightarrow \quad \sigma = \frac{dp}{n_0 dx} \quad - \qquad (1)$$

поперечний газо-кінетичний переріз зіткнень σ чисельно дорівнює ймовірності попадання у частинку-мішень рухомої частинки на товщині шару dx = 1 м при концентрації частинок-мішеней n_0 = 1 м$^{-3}$.

Отже, підрахувавши ймовірність dp події, яка нас цікавить, можна визначити величину σ, яка потім використовується в подальших розрахунках, але σ пов'язане з імовірністю даного процесу, а не з геометричною площею частинок-мішеней. Наприклад:

Нехай нас цікавить такі зіткнення, при яких падаючі на мішень частинки відбиваються назад. Підрахувавши $N_{\text{назад}}$ і $N_{\text{п}}$ (всі падаючі частинки), знаходимо ймовірність цього процесу (x – шлях, на який заглиблюються частинки): $p_1 = \dfrac{N_{\text{назад}}}{N_{\text{п}}} = \sigma_1 n_0 x$.

Якщо нас цікавить така взаємодія, при якій частинки, проходячи товщину x мішені, відхиляються тільки на кути α більші деякого кута α_0, то тут вже $p_2 = \dfrac{N_{\text{відхилених}}}{N_{\text{падаючих}}} = \sigma_2 n_0 x$.

Ясно, що $p_1 \neq p_2$ і, отже, $\sigma_1 \neq \sigma_2$ ($p_1 < p_2$ і $\sigma_1 < \sigma_2$), тобто значення σ залежить від очікуваного (досліджуваного) результату (ефекту) взаємодії. Тому можна дати і таке визначення σ: Ефективним перерізом зіткнень (взаємодії) σ називається відношення середнього числа частинок, вибулих з пучка за одиницю часу (за 1 с) при зіткненнях, що приводять до необхідного результату (розсіюванню, поглинанню, іонізації), до кількості частинок у пучку (або до інтенсивності пучка) $\sigma = \dfrac{\Delta N}{N} = \dfrac{\Delta N}{I}$.

Із наведеного прикладу вже зрозуміло, як можна визначити значення σ. Нехай є потік з N частинок. При проходженні в деякій

речовині шару (шляху) dx з концентрацією молекул (атомів, інших частинок-мішеней) n_0, число частинок у потоці змінилося на dN, причому – зменшилося, тому $dN<0$ (від'ємне). Звісно, що таке ж число частинок зазнало зіткнення, тобто розсіялося. Кількість таких зіткнень dN' можна підрахувати, знаючи *ймовірність цього процесу* зіткнення:

$$dp = \frac{dN'}{N} \quad \Rightarrow \quad dN' = Ndp; \qquad dN' = -dN. \tag{2}$$

Запишемо диференціальне рівняння, використовуючи ф-ли (1) і (2):

$$-dN = Ndp = N\sigma n_0 dx \;\rightarrow\; \frac{dN}{N} = -\sigma n_0 dx \;\Rightarrow\; \int_{N_0}^{N}\frac{dN}{N} = -\int_0^x \sigma n_0 dx \;\rightarrow$$

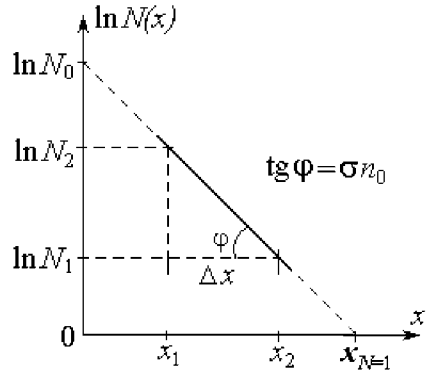
$$\ln\frac{N}{N_0} = -\sigma n_0 x \;\Rightarrow\; \boxed{N(x) = N_0 e^{-\sigma n_0 x}}, \tag{3}$$

по такому закону – експоненціальному – зменшується кількість частинок (молекул, атомів) в потоці (в пучку) в результаті розсіювання на таких же (або інших) частинках; $N(x)$ – число частинок, що залишились в пучку після проходження шляху x.

Вимірюючи початкове число N_0 частинок у пучку (до взаємодії з речовиною) і їх число $N(x)$ після проходження товщини x, за формулами (3) легко знайти поперечний переріз взаємодії σ:

$$\sigma = \frac{1}{n_0 x}\ln\left(\frac{N_0}{N(x)}\right). \tag{4}$$

Якщо ж початкове число частинок N_0 невідоме, то σ знаходять графічно, побудувавши для різних товщин x графік $N(x)=f(x)$ у *напівлогарифмічному* масштабі за формулою: $\ln N(x) = -\sigma n_0 x + \ln N_0$.

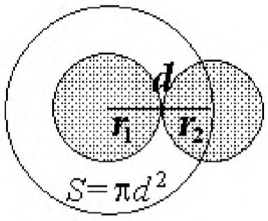


$$-\begin{cases}\ln N_1 = -\sigma n_0 x_1 + \ln N_0\\ \ln N_2 = -\sigma n_0 x_2 + \ln N_0\end{cases} \quad \Rightarrow$$

$$\ln N_1 - \ln N_2 = \sigma n_0 (x_2 - x_1)$$

$$\sigma = \frac{1}{n_0}\frac{\ln N_1 - \ln N_2}{x_2 - x_1} = \frac{1}{n_0}\frac{\Delta(\ln N)}{\Delta x} \equiv \frac{tg\varphi}{n_0}.$$

Обчислення перерізу взаємодії σ для ідеального газу спрощується, оскільки тут молекули взаємодіють тільки в результаті

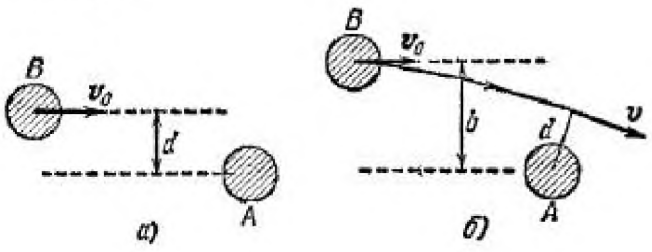


безпосереднього стикання, а самі молекули вважаються пружними кульками із сталим діаметром. Тому розрахунки σ можна робити в "моделі жорстких сфер": одна частинка обов'язково зіткнеться з іншою, якщо їх центри пролітатимуть на відстані d один від одного ($d=r_1+r_2$), тобто попадатимуть у простір сфери, діаметром d, отже поперечного перерізу $\sigma = \pi d^2$.

Як випливає з попереднього розгляду, переріз зіткнень σ визначає і визначається ймовірністю взаємодії, а для ідеального газу – діаметром молекул, і явно не залежить від температури. Тим не менше, для реального газу така залежність спостерігається. У більшості випадків для практичних задач вона достатньо точно описується емпіричною формулою Сезерленда (яку він встановив у 1893 році)

$$\sigma = \sigma_\infty\left(1+\frac{C}{T}\right); \qquad \sigma = \sigma_\infty\left(\frac{T+C}{T}\right), \tag{5}$$

де C – стала Сезерленда, σ_∞ – значення перерізу при $T\to\infty$, які для конкретних газів визначаються експериментально. Наявність залежності $\sigma(T)$ обумовлена залежністю ефективного діаметру $d_{\text{еф}}$ молекул, що стикаються, від їх швидкості, яка є функцією температури, $v \sim\sqrt{T}$ (див. далі). Залежність $d_{\text{еф}}$ від v пояснюється тим, що реальні молекули не є жорсткі кульки і при зіткненні деформуються їх зовнішні електронні оболонки тим сильніше, чим більша їх швидкість, зменшуючи тим самим мінімальну відстань наближення, яка і приймається за ефективний діаметр. Крім того, наявність притягання на малих відстанях між молекулами реального газу також дає внесок у значення ефективного перерізу σ – воно його збільшує.



На рисунку показаний приклад, що ілюструє роботу сил притягання. У випадку (а) зіткнення буде спостерігатися завжди, а у випадку (б) тільки за наявності сил притягання ($b>d$). Тому чим менша швидкість молекули у полі сили притягання (більший час взаємодії), тим на більшій відстані починає змінюватися прямолінійна траєкторія її руху і ефект (результат) цієї взаємодії.

§2. Довжина вільного пробігу. Розподіл Клаузіуса

Довжина вільного пробігу λ – середній шлях (відстань), який проходить молекула між двома послідовними зіткненнями.

Імовірність, що молекула зазнає зіткнення, пройшовши шлях x, визначається формулою $p = \sigma n_0 x$ (див. формулу 1). Оскільки λ це шлях між 2-ма зіткненнями, то очевидно, що на такому шляху молекула *обов'язково* зіткнеться, тобто така ймовірність =1. Отже, при $x=\bar{\lambda}$ запишемо $\sigma n_0 \bar{\lambda} = 1 \Rightarrow \underline{\bar{\lambda} = \frac{1}{\sigma n_0}}$. (6)

Використовуючи такий зв'язок, формула (3) перепишеться так:

$$\boxed{N(x) = N_0 e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}}}, \quad (7)$$

ця залежність називається розподіл Клаузіуса (Rudolf Julius Emanuel Clausius, 1822-1888 рр., німецький фізик) або інтегральний розподіл молекул за довжинами вільного пробігу, оскільки *визначає кількість молекул, довжина вільного пробігу яких більша за* x, ($N(x) \equiv N(\lambda > x)$ – ця кількість молекул пройшла шлях x, але залишилася в потоці, не зазнавши зіткнення).

Знайдемо *функцію розподілу густини ймовірності* того, що молекули матимуть довжину вільного пробігу λ в інтервалі від x до $x+dx$. Для цього знайдемо кількість молекул, які зазнали зіткнення, пройшовши шлях x, тоді їх довжина вільного пробігу менша за x:

$$N(\lambda < x) = N_0 - N_0 e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}} = N_0 (1 - e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}}).$$

Візьмемо диференціал від цього виразу:

$$dN = -N_0 e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}} \left(-\frac{1}{\bar{\lambda}}\right) dx \quad \Rightarrow \quad \underline{\frac{dN}{N_0 dx} = f(x) = \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}}}, \quad (8)$$

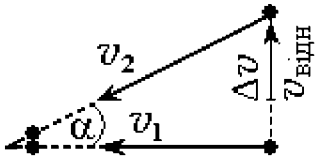
це – диференціальна функція розподілу за довжинами вільного пробігу λ.

§3. Число зіткнень молекул. Обчислення середньої довжини $\bar{\lambda}$

Підрахуємо середню кількість зіткнень $\bar{\nu}$ за 1 секунду однієї молекули з іншими. Рухаючись зі швидкістю $\bar{v}$ і стикаючись через кожні проміжки шляху $\bar{\lambda}$, молекула отримує $\underline{\bar{\nu} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \sigma n_0 \bar{v}}$ зіткнень

(тут враховано формулу 6). В цій формулі $\bar{v}$ – швидкість однієї молекули (молекули-мішені розташовані хаотично, але нерухомі – див. §1), однак у газі рухаються всі молекули, а у зіткненні беруть участь кожний раз дві з них. Тому вочевидь, що розраховуючи $\bar{\nu}$ або $\bar{\lambda}$, *необхідно враховувати рух обох молекул*, а саме, їх відносну швидкість (наприклад: якщо їх швидкості паралельні, то молекули зіткнуться дуже нескоро, пройшовши дуже великий шлях, поки одна молекула наздожене іншу; якщо ж $\boldsymbol{v}_1$ і $\boldsymbol{v}_2$ антипаралельні, то λ буде малим, відповідно ν великим).

Знайдемо *середнє значення модуля відносної швидкості*. Для цього використаємо правила додавання і віднімання векторів і "формулу косинусів":



$$\boldsymbol{v}_{\text{відн}} = \boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2 \;\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\; v_{\text{відн}} = \sqrt{(v_1 - v_2)^2} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos\alpha}\,.$$

Оскільки кут $\alpha = (0 \div 180)$, то $\cos\alpha$ змінюється від -1 до +1, отже, $(\cos\alpha)_{\text{сер}} = 0$. Крім того, для всіх молекул ідеального газу середні швидкості однакові, тому $\bar{v}_1 = \bar{v}_2$, і кінцево отримуємо: $\bar{v}_{\text{відн}} = \bar{v} \cdot \sqrt{2}$.

Таким чином, ввівши у формулу для числа зіткнень $\bar{v}_{\text{відн}}$ замість $\bar{v}$, остаточно отримаємо

$$\bar{\nu} = \sqrt{2}\sigma n_0 \bar{v} \quad \text{оскільки} \quad \sigma = \pi d^2, \text{ то } \boxed{\bar{\nu} = \sqrt{2}\pi d^2 n_0 \bar{v}}\,. \quad (9)$$

Число зіткнень за 1 секунду всіх N молекул, що містяться в об'ємі V (концентрація їх n_0), обчислюється за формулою

$$\nu_{\text{повн}} = \frac{N}{2}\nu = \frac{n_0 V}{2}\nu = 2\sqrt{2}\pi r^2 n_0^2 \bar{v} V\,. \quad (10)$$

Тепер для молекул ідеального газу, коли рухаються всі молекули, формула для середньої довжини вільного пробігу також повинна бути такою: $\boxed{\bar{\lambda} = \left(\frac{\bar{v}}{\bar{\nu}}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_0}}$. (11)

Оскільки концентрація пропорційна тиску газу ($n_0 \sim p$), то $\bar{\lambda} \sim \frac{1}{p}$:

$p = nkT$ (див. лекцію 5), тоді $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{kT}{\sigma p}$. (11а)

Оцінка значень λ і ν для молекул повітря за нормальних умов дає ($d \approx 3\cdot10^{-10}$ м, $n_0 \approx 2{,}7\cdot10^{25}$ м$^{-3}$): $\bar{\lambda} \approx \frac{1}{107\cdot10^5} \approx 1\cdot10^{-7} \sim 0{,}1$ мкм, $\bar{\nu} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} \sim 10^9$ с$^{-1}$.

Поперечний переріз зіткнень σ в реальних газах залежить від температури за формулою Сезерленда (5), тому і λ залежить від T за формулою, яка також називається формулою Сезерленда (бо одержується простою підстановкою (5) в (6) або (11)):

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_\infty \frac{T}{T+C} = \frac{\bar{\lambda}_\infty}{1+\frac{C}{T}}. \qquad (12)$$

Отже, середня довжина вільного пробігу молекул обернено пропорційна концентрації молекул n і перерізу розсіювання σ:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{\alpha}{\sigma n}, \quad \alpha - \text{коефіцієнт пропорційності.}$$

У випадку, якщо у посудині знаходиться суміш двох газів, що хімічно не взаємодіють, з концентраціями n_1 і n_2, то середні довжини вільного пробігу відповідних молекул будуть визначатися за формулами (у моделі жорстких сфер $\sigma_{12}=\pi(r_1+r_2)^2=\sigma_{21}$):

$$\lambda_1 = \frac{\alpha}{\sigma_{11}n_1 + \sigma_{12}n_2} \qquad \lambda_2 = \frac{\alpha}{\sigma_{22}n_2 + \sigma_{21}n_1}. \qquad (13)$$

§4. Вимірювання довжини вільного пробігу та перевірка розподілу Клаузіуса

Вимірювання довжини вільного пробігу частинок має важливе значення, оскільки величина λ пов'язана з ефективними розмірами молекул і, отже, з силами взаємодії між ними.

Опишемо один із способів безпосереднього вимірювання λ частинок в газі, в якому використовується метод молекулярного пучка (дослід М. Борна (1882-1970 рр.) і Е. Борман здійснений в 1920-1921 роках).

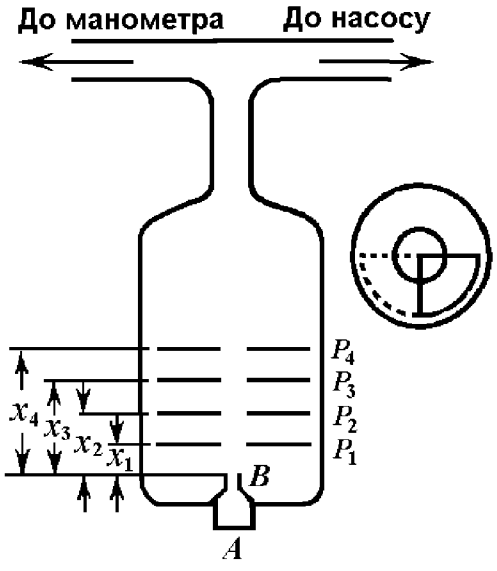


Рис. 1.

Схема установки приведена на рисунку. З нагрівача A потік атомів срібла, що випаровуються внаслідок сильного нагрівання металу, проходить через вузьку діафрагму B і виходить з неї вгору у вигляді різко окресленого атомного пучка. На шляху пучка розміщено чотири диски P_1, P_2, P_3 і P_4, відокремлені один від одного відстанями в 1 см. У всіх

чотирьох дисках вирізані круглі отвори, куди і спрямовується пучок атомів срібла. Але до кожного з дисків прикріплений скляний (прозорий) квадрант, вершина якого збігається з центром отвору (на рис. 1 він накреслений окремо). Квадранти повернені один щодо одного на кут 90°, так що всі разом вони повністю перекривають канал, утворений в дисках. При проходженні пучка на кожному з квадрантів осідає 1/4 всіх атомів з пучка (осад утворюється тільки біля вершин квадрантів, які перекривають отвори). Але оскільки диски розташовані на різних відстанях від джерела A, то щільність осаду на них буде різна. Чим далі розташований диск, тим менше щільність осаджених атомів срібла. Диски з квадрантами і джерело атомів поміщені у кварцову трубу, в якій за допомогою насоса може бути створений той або інший тиск повітря. Оскільки диски при осаджені на них гарячих атомів Ag сильно нагріваються, то вони охолоджуються рідким азотом.

Дослід полягає у випаровуванні срібла і в подальшому вимірюванні відносної щільності осадів на квадрантах, яка пропорційна числу частинок, які дійшли до них Ці вимірювання можуть бути здійснені оптичним методом за інтенсивністю пропускання світла. Якщо позначити щільність осадів на квадрантах при даному тиску газу через D_1, D_2, D_3 і D_4, то для будь-якої пари квадрантів можна написати формулу (7). Наприклад, для першого і другого квадрантів отримуємо:

$$D_1 = D_0 e^{-\frac{x_1}{\lambda}}, \quad D_2 = D_0 e^{-\frac{x_2}{\lambda}}$$

де x_1 і x_2 – відстані цих дисків від A, а D_0 – щільність осаду при мінімальному тиску, коли довжина вільного пробігу дорівнює або більша за розміри посудини і, отже, немає розсіювання на атомах повітря. З цих рівнянь легко обчислити λ (виключивши, взагалі то, невідоме в експерименті значення D_0): знайдемо відношення густин осаду на будь-яких двох пластинах:

$$\frac{D_i}{D_j} = e^{-\frac{x_i - x_j}{\lambda}}, \quad \text{звідки} \quad \ln(D_i / D_j) = -\frac{x_i - x_j}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{x_j - x_i}{\ln(D_i / D_j)}.$$

Оскільки відстані між пластинами однакові, то при хорошій постановці досліду відношення D_i/D_{i+1} мають бути також однакові для всіх трьох пар квадрантів, що і було підтверджено

вимірюваннями. В дослідах Борна-Борман диски розміщувалися один від одного на відстані 1 см, тобто $x_2 - x_1 = 1$, тому $\lambda = \frac{1}{\ln(D_i / D_{i+1})}$.

Досліди показали, що значення λ задовільно узгоджуються з приведеною вище теорією. Було також показано, що відповідно до теорії значення $\lambda \cdot p$, тобто добуток довжини вільного пробігу на тиск газу, залишається одним і тим же за різних тисків, або те, що λ обернено пропорційне тиску при рівних інших умовах (температурі).

Із досліджень по визначенню довжини вільного пробігу λ можна обчислити і розміри молекул. Досліди Борна і Борман дають ефективний перетин розсіювання атомів срібла на молекулах повітря. Більш важливим є випадок, коли і пучок, і газ складається з *однакових* молекул. Тоді середня довжина вільного пробігу λ являється *характеристикою самого газу*. Знаючи її, можна обчислити ефективний поперечний перетин σ, використовуючи формулу $\lambda = 1/\sigma n$, а потім знайти ефективний діаметр молекули ($\sigma = \pi d^2$). Саме таким шляхом вперше Лошмідтом (Johann Josef Loschmidt, австрійський фізик і хімік, 1821-1895 рр.) були визначені геометричні розміри молекул повітря та інших газів.

Слід, проте, відзначити, що основні кількісні дані для довжин вільних пробігів газових молекул, а значить і для їх поперечних перетинів, були отримані не шляхом безпосередніх вимірювань λ описаним методом, а з досліджень явищ перенесення – дифузії, теплопровідності і в'язкості. Ці явища приводять до вирівнювання концентрації, температури або швидкостей руху окремих частинок газу і визначаються зіткненнями молекул при їх тепловому русі. Тому ясно, що вивчення явищ перенесення також повинне дати можливість визначати основну величину, що характеризує зіткнення, – довжину вільного пробігу, а отже, і поперечний перетин молекул.

"Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин"
Частина 1: Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу

Лекція 6.ч.2 Розподіли Максвелла і Больцмана та їх експериментальна перевірка

Розподіл молекул за швидкостями (розподіл Максвелла). Розподіл Больцмана (загальний підхід), барометрична формула. Об'єднаний розподіл Максвелла-Больцмана. Незалежність температури газу в стані рівноваги від висоти. Досліди Штерна і Ламмерта. Дослід Перрена. Атмосфера планет.

§5. Розподіл молекул за швидкостями (розподіл Максвелла)

Швидкості молекул у газі різні, але внаслідок хаотичності руху і зіткнень молекул (щосекунди кожна молекули стикається 10^9 раз) вони групуються навколо деякого, найбільш імовірного, значення, оскільки практично немає молекул, які б мали $v\to\infty$ і $v\to 0$. Якщо взяти послідовні однакові інтервали Δv_1, Δv_2,…, Δv_i (в околі своїх v_i) та підрахувати кількість молекул ΔN_i , швидкості v яких попадають в ці інтервали, то ці кількості будуть різні і залежати від v_i. Оскільки швидкість є випадкова величина, що змінюється неперервно, то можна говорити лише про ймовірність попасти значенню v в певний інтервал швидкостей (v_2-v_1=Δv) і відповідно про густину ймовірності:

$\frac{\Delta N}{N}=p$ – імовірність, $f(v)=\frac{p}{\Delta v}=\frac{\Delta N}{N\Delta v}$ – густина ймовірності (чисельно дорівнює ймовірності того, що швидкість молекули буде мати значення, яке знаходитися в інтервалі Δv=1 (м) біля значення v), $f(v)$ – функція розподілу за швидкостями густини ймовірності.

Знаючи $f(v)$, можемо знайти $\Delta N=Nf(v)\Delta v$ – кількість молекул, що мають швидкості в інтервалі Δv біля значення v, або розподіл імовірності $dp=\frac{dN}{N}=f(v)dv \quad\Rightarrow\quad p=\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$. (13)

Оскільки ймовірність знайти молекулу з довільною швидкістю p=1, така *подія достовірна*, то $\int_0^\infty f(v)dv=1$ – умова нормування для функції $f(v)$. Функція розподілу була знайдена теоретично Максвеллом Джеймс Клерком у 1870 році (James Clerk Maxwell, 1831-1879 рр,

шотландський фізик, робота "Про динамічний доказ молекулярної будови тіл"). Знайдемо аналітичний вираз функції Максвелла.

Які загальні властивості цієї функції?

1) Як ми вже відмітили графічно функція повинна мати максимум і спадати до нуля в бік великих і малих швидкостей.
2) Значення функції не повинно залежати від напрямку швидкості, а тільки від її модуля, тобто $f(v)=f(-v)$, це можливо, якщо у формулі маємо v^2, тобто $f(v) \sim \varphi(v^2)$.
3) Функція повинна мати <u>дві *різні* монотонно спадні частини</u> (залежності) – одна при зменшені v до 0, інша при збільшені v до ∞, причому вони повинні становити <u>добуток</u> (а не суму, це випливає з логіки задачі).
4) Будемо вибирати ці дві залежності (починаючи) із найбільш простих математичних функцій, якими є, наприклад, $\varphi_1(v^2) \sim v^2$ і $\varphi_2(v^2) \sim e^{-v^2}$: при $v \to 0$, $\varphi_1 \to 0$, а $\varphi_2 \to 1$, тому добуток $\to 0$; при $v \to \infty$ $\varphi_2 \to 0$, а $\varphi_1 \to \infty$, але *експоненціальна функція змінюється значно швидше, ніж степенева* $\sim v^2$, тому добуток $\to 0$.

У загальному випадку, при введені коефіцієнтів пропорційності, розподіл набуде вигляду: $f(v) = Av^2 e^{-\beta v^2}$. Графіки функцій $\varphi_1(v)$, $\varphi_2(v)$ і $f(v)$ з коефіцієнтами пропорційності A=1 і β=1 зображені на рис. 1.

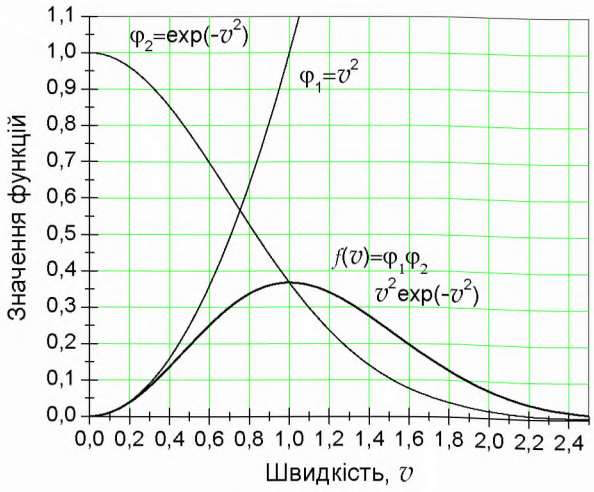


Рис. 1

У такому варіанті функція $f(v)$ не може бути густиною ймовірності, вона не нормована на одиницю – площа під кривою $\neq 1$. Отже, нам треба знайти такі коефіцієнти A і β, щоб інтеграл від $f(v)$ дорівнював 1, тобто

$$\int_0^\infty Av^2 e^{-\beta v^2} dv = 1. \qquad (14)$$

Для цього використаємо відомі в математичному аналізі інтеграли:

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-\beta x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^{2n+1}}} \quad \text{– коли степінь } x \textit{ парна}; \qquad (15а)$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\beta x^2} dx = \frac{n!}{2\beta^{n+1}} \quad \text{– коли степінь змінної } x \textit{ непарна}. \qquad (15б)$$

У нашому випадку в інтегралі (14) швидкість (змінна) має парну степінь – $2n=2$, тобто $n=1$, тому розв'язок цього інтегралу буде такий

$$A\int_0^\infty v^2 e^{-\beta v^2}dv = A\cdot\frac{1}{2^{1+1}}\sqrt{\frac{\pi}{\beta^{2\cdot1+1}}} = A\cdot\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}} = 1 \quad\Rightarrow\quad A = \frac{4\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}.$$

Отже, використовуючи *умову нормування* функції, ми знайшли вираз для нормуючого параметра (сталої) A і наша функція тепер набуває вигляду:

$$f(v) = \frac{4\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}v^2 e^{-\beta v^2}. \qquad (16)$$

Щоб знайти вираз для сталої β, використаємо відому з статистичної фізики формулу для середнього значення *неперервної* випадкової величини $\bar{x} \equiv \mu = \int_{-\infty}^{+\infty} xf(x)dx$, μ – математичне сподівання, $f(x)$ – густина ймовірності. Використаємо її для знаходження середнього значення <u>*квадрату швидкості*</u> (середньоквадратичної швидкості), де $x\equiv v^2$ а $f(x)\equiv f(v)$ – формула (16):

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v)dv = \int_0^\infty v^2\frac{4\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}v^2 e^{-\beta v^2}dv = \frac{4\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty v^4 e^{-\beta v^2}dv = \quad \{\text{це інтеграл 15а}\}\ \{\ 2n=4\to n=2\ \}$$

$$= \frac{4\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\frac{3}{2^3}\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\beta^5}} = \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{\beta};\quad \text{знаходимо } \beta:$$

$$\beta = \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{\overline{v^2}} \equiv \frac{3}{2}\cdot\frac{m_0}{\frac{2}{2}m_0\overline{v^2}} = \frac{3}{2}\cdot\frac{m_0}{2\overline{E_k}} = \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{\frac{3}{2}kT}\frac{m_0}{2} = \underline{\frac{m_0}{2kT}}; \qquad (17)$$

Підставляючи (17) в (16), отримуємо кінцевий вираз для функції розподілу густини ймовірності:

$$\boxed{f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{3/2}v^2\cdot e^{-\frac{m_0v^2}{2kT}}}. \qquad (18)$$

Крім того, прирівнюючи в рівняннях (17) першу і останню частини, отримаємо формулу для обчислення середньоквадратичної швидкості

$$\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{\overline{v^2}} = \frac{m_0}{2kT} \quad\Rightarrow\quad \boxed{v_{ср.кв.} = \sqrt{\frac{\overline{3kT}}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}}, \quad \frac{k}{m_0}\cdot\left(\frac{N_A}{N_A}\right) = \frac{R}{\mu}, \qquad (19)$$

μ – молярна маса.

Проведемо математичний аналіз функції (18). Знайдемо значення швидкості молекул, на яку припадає максимум функції, тобто *найбільш імовірну швидкість* – візьмемо похідну по змінній v і прирівняємо її до нуля:

$$\frac{df(v)}{dv}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{3/2}\left[e^{-\frac{m_0v^2}{2kT}}2v+v^2\cdot e^{-\frac{m_0v^2}{2kT}}\left(-\frac{m_0}{2kT}2v\right)\right]\quad\rightarrow\quad=0\quad\Rightarrow$$

$$Ae^{-\frac{m_0v^2}{2kT}}v\left[2-\frac{v^2m_0}{kT}\right]_{v=v_{\max}}=0\quad\Rightarrow\quad\boxed{v_{\max}\equiv v_{\text{н.і}}=\sqrt{\frac{2kT}{m_0}}=\sqrt{\frac{2RT}{\mu}}}\,.\qquad(20)$$

Вираз (20) повністю "входить" у формулу (18), тому її можна переписати, ввівши туди найбільш імовірну швидкість $v_{\text{н.і.}}$:

$$\left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{3/2}=\left(\sqrt{\frac{m_0}{2kT}}\right)^3\equiv\frac{1}{v_{\text{н.і}}^3}\quad\Rightarrow\quad\underline{f(v)=\frac{4}{\sqrt{\pi}\cdot v_{\text{н.і}}}\cdot\frac{v^2}{v_{\text{н.і}}^2}e^{-\frac{v^2}{v_{\text{н.і}}^2}}}\,.\qquad(18\text{а})$$

Залежність цієї вже *нормованої* функції від *відносної* швидкості $v_{\text{відн.}}=v/v_{\text{н.і.}}$ представлена на рис. 2.

Тепер подивимося від чого залежить висота максимуму, тобто значення функції $f(v)$ у максимумі. Підставимо $v=v_{\max}$ (20) у (18):

$$[f(v_{\text{н.і.}})]_{\max}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{3/2}e^{-1}\cdot\frac{2kT}{m_0}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2kT}\right)\left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{1/2}e^{-1}\left(\frac{2kT}{m_0}\right)=\frac{4}{e}\sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}}\,,$$

$$f_{\max}\sim\sqrt{\frac{m_0}{T}}\qquad\text{або}\qquad f_{\max}\sim\sqrt{\frac{\mu}{T}}\,.$$

Бачимо, чим більша температура газу, тим нижчий максимум кривої розподілу, крім того, він зміщується в сторону більших швидкостей, оскільки $v_{\text{н.і.}}\sim\sqrt{T}$; також чим важчі молекули газу, тим найбільш імовірна швидкість менша. Для молекул повітря при різних температур це проілюстровано на рис. 3 (μ=0,029 кг/моль – середнє значення молярної маси всіх молекул повітря).

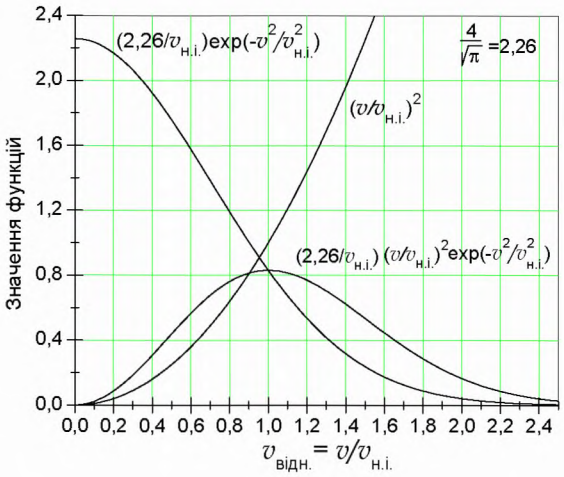


Рис. 2

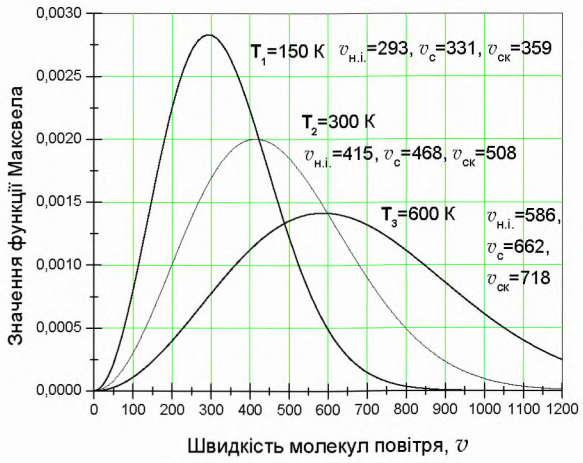


Рис. 3

Вище ми розглянули розподіл молекул за модулем швидкості $|v| = v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$. Якщо мати на увазі тільки одну компоненту швидкості при довільних інших значеннях v_y і v_z, то розподіл за компонентами швидкості матиме вигляд:

$$f(v_x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m_0 v_x^2}{2kT}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\cdot v_{\text{н.і.}}} e^{-\left(\frac{v_x}{v_{\text{н.і.}}}\right)^2} \quad ; \quad \left\{\frac{dn}{n_0 dv_x} \Rightarrow dn = n_0 f(v_x)dv_x\right\}$$

Знаючи розподіл Максвелла, знаходять характеристичні швидкості розподілу – найбільш імовірну (це вже зроблено), а також середню v_c і середньоквадратичну $v_{ск}$ за формулами (використовуючи інтеграли (15)):

Завдання додому: вивести ці формули

$$\overline{v} = \int_0^\infty v f(v)dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}; \qquad (21)$$

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v)dv = \frac{3kT}{m_0} = \frac{3RT}{\mu} \quad \Rightarrow \quad \boxed{v_{ск} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}}. \qquad (22)$$

$$(v_{\text{н.і.}} : v_c : v_{ск} = 1 : 1{,}13 : 1{,}22)$$

Оскільки у розподілі Максвелла за швидкостями міститься вираз $\frac{m_0 v^2}{2} = E_к$ – кінетична енергія молекули, то можна перейти до розподілу за кінетичною енергією:

$$dN = Nf(v)dv \quad \rightarrow \quad dN = Nf(E)dE \qquad (23)$$

$f(v)$ – формула (18); в цьому диференціальному рівнянні зробимо заміну

$$\frac{m_0 v^2}{2} = E_к \rightarrow v^2 = \frac{2E_к}{m_0} \rightarrow v = \sqrt{\frac{2}{m_0}}\cdot E_к^{\frac{1}{2}} \rightarrow dv = \sqrt{\frac{2}{m_0}}\cdot\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{E_к}}dE_к;$$

підставимо в (23)

$$dN = N\cdot\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_к}{kT}}\frac{2}{m_0}E_к\sqrt{\frac{2}{m_0}}\frac{1}{\sqrt{E_к}}\cdot dE_к = N\cdot f(E_к)dE_к;$$

порівнюючи частини цього рівняння, бачимо, що шуканий розподіл має вигляд:

$$\boxed{f(E_к) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{E_к}{kT}}\sqrt{E_к}}. \qquad (24)$$

Знання розподілів $f(v)$ або $f(E_к)$ дає можливість обчислити *відносну кількість молекул*, які мають швидкості або енергії в певному інтервалі їх значень (наприклад, від v_1 до v_2):

із (23) випливає $$\frac{dN}{N} = f(v)dv \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv .$$

Наприклад: $\Delta N(0{,}5v_{н.і.};\ 1{,}5\ v_{н.і.}) = 0{,}7 \cdot N$; $\Delta N(2\ v_{н.і.};\ \infty) = 0{,}05 \cdot N$ – 70% молекул мають швидкості в околі $v_{н.і.}$ і тільки 5% більше $2v_{н.і.}$.

§6. Експериментальна перевірка закону розподілу Максвелла

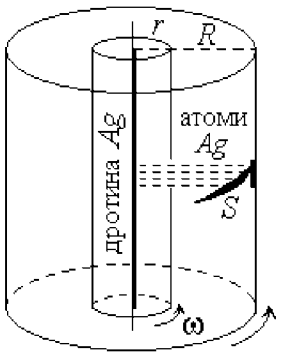


Рис. 4

Дослід Штерна. У 1920 році, через 50 років після теоретично знайденого розподілу Максвела, німецький фізик-експериментатор О. Штерн (Otto Stern, 17.02.1888-17.08.1969 рр.) зробив експериментальну перевірку його справедливості, використовуючи метод атомно-молекулярних пучків. Відмітимо, що даний розподіл справджується тільки для рівноважного стану газу.

Ідея досліду зрозуміла з рис. 4: *два коаксіальні циліндри обертаються з однаковими кутовими швидкостями* ω навколо срібної дротини, з якої в результаті сильного нагрівання електричним струмом випаровуються атоми срібла, пролітають через вузьку щілину у внутрішньому циліндрі, і осідають на бічній стороні зовнішнього циліндра. Вся система знаходиться у високому вакуумі. Оскільки після проходження щілини атоми рухаються прямолінійно, всі вони повинні осісти на другому циліндрі навпроти щілини, якщо циліндри нерухомі, утворивши зображення ("тінь") щілини; навпаки, при їх обертанні з швидкостями $\omega_1=\omega_2$, на бічній стороні зовнішнього циліндра утвориться смужка осілих атомів Ag, причому відстань S від "нульового" положення залежить від швидкості цих атомів, а товщина осаду в цьому місці – від їх кількості. Позначимо час прольоту від одного циліндра до іншого через t, тоді

$$\left.\begin{aligned} S &= \omega R t \\ t &= \frac{R-r}{v} \end{aligned}\right\} \quad \rightarrow \quad S = \frac{\omega R(R-r)}{v} \quad \Rightarrow \quad v = \frac{\omega R(R-r)}{S},$$

Отже, за профілем плівки Ag (за товщиною) Штерном була оцінена кількість N молекул, що мали відому (знайдену) швидкість v, і підтверджено справедливість теоретичної формули Максвелла.

Дослід Елдріджа (1927 р.) і Ламмерта (1926-1929 р.). Ламмертом і незалежно від нього Елдріджем був проведений більш точний дослід, який також підтвердив розподіл Максвелла. Використовуючи метод молекулярних пучків, вони ввели селектори швидкостей, що працюють за принципом зубчастого колеса (як в дослідах Фізо зі світлом). Ідея досліду схематично зображена на рис. 5. З об'єму V, що мав отвір, виходив струмінь газу, з якого діафрагмами формувався потік молекул, що рухалися прямолінійно через два диски з прорізами, розташованими на одній осі на відстані l, а прорізи утворювали кут α. Молекула рухалася з певною швидкістю і щоб пройти через ці прорізи, швидкість обертання дисків необхідно було синхронізувати з її швидкістю v:

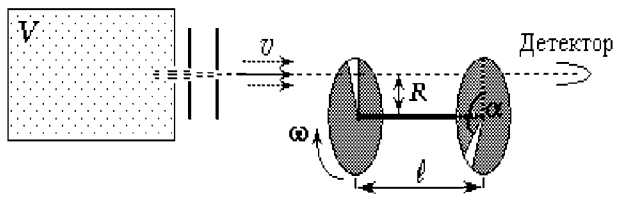


Рис. 5

$$\left.\begin{aligned} t_{\text{прольоту}} &= \frac{\ell}{v_{\text{ат}}}; \quad (t_1 = t_2) \\ t_{\text{оберт}} &= \frac{S}{v_{\text{д}}} = \frac{S}{\omega R} = \frac{\alpha}{\omega}; \end{aligned}\right\} \rightarrow \frac{\ell}{v} = \frac{\alpha}{\omega}$$

$$\Rightarrow v = \frac{\ell\omega}{\alpha} = \frac{\ell}{\alpha} 2\pi\nu \quad \text{або} \quad v = \frac{\ell R}{S} 2\pi\nu .$$

Змінюючи ω або α (довжину дуги S між щілинами), можна вибирати молекули з різними швидкостями. Вони потрапляли у детектор (лічильник), де визначалася їх кількість. Цьому слугувала скляна пластина, а за оптичною густиною осаду на ній, визначалася товщина утворюваної плівки і оцінювалася кількість молекул.

$$\left\{ S = vt = \omega R t = \frac{\alpha}{t} R t = \alpha R \right\}$$

Щоб сформувати такий молекулярний пучок і отримати коректні, достовірні результати, необхідне виконання таких умов:

а) витікання молекул з об'єму V не повинно вплинути на їх рівномірний і стаціонарний розподіл в цьому об'ємі і на розподіл по швидкостям (витікати має $<<$ ніж залишитися);

б) молекули, що виходять з отвору і формують промінь, повинні мати той же розподіл, що і всередині об'єму, тому не повинно бути динамічного напору: значить в об'ємі V газ повинен бути при низькому тиску;

в) на рух молекул у пучку ніщо не повинно впливати – рух в високому вакуумі;
г) в пучку молекули не повинні більше стикатися і змінювати свою швидкість – рух паралельний, що досягається встановленням декількох діафрагм.

Також перевірка розподілу Максвелла здійснювалася у дослідах Іммануеля Естермана (1947 р.), де використовувалося зміщення молекулярного пучка у полі тяжіння (подібно горизонтальному струменю води із шланга)

Можлива також перевірка розподілу Максвелла за спостереженням розширення спектральних ліній, які випромінюють рухомі збуджені молекули газу. За рахунок ефекту Допплера відбувається зсув частоти випромінювання залежно від швидкості руху молекул, що і дозволяє перевірити розподіл молекул за швидкостями.

§7. Розподіл Больцмана та розподіл Максвелла-Больцмана

Розподіл за швидкостями, а отже і за кінетичною енергією, не залежить (і не повинен залежати!) від координат (x,y,z) частинки (молекули). У той же час від координат може залежати її потенціальна енергія, наприклад, молекула газу перебуває у полі тяжіння Землі – $U(x,y,z)$, оскільки вона має певну масу m. А це значить, що ці два розподіли $f(E_к)$ (формула 24) і $f(U)$ є незалежними розподілами. Разом з тим, молекула має повну енергію $E=(E_к+U)$ і, очевидно, має певну функцію розподілу за повною енергією $f(E_к+U)$. Причому властивість цієї функції розподілу густини ймовірності повинна бути такою, щоб $f(E_к+U) = f(E_к)\cdot f(U)$, оскільки ймовірність знайти частинку і з енергією $E_к$, і з енергією $U(x,y,z)$ є добуток відповідних ймовірностей, як незалежних подій. Такій властивості відповідає, наприклад, експоненціальна функція:

$$f(E_к+U) = Ae^{-\beta(E_k+U)} = A_1e^{-\beta E_k}\cdot A_2e^{-\beta U(x,y,z)}. \qquad (25)$$

Перший множник в (24) відповідає за розподіл кінетичної енергії між молекулами газу – і це є формула (24), – а другий, очевидно, за розподіл потенціальної енергії. Перед показником експоненти стоїть знак "мінус", тому що кількість молекул з дуже великими енергіями

(як $E_к$, так і U) прямує до нуля. У початку відліку координат потенціальну енергію приймаємо за нульову: $U(x,y,z)=0$).

Як видно з (24), величина $\beta = 1/kT$, тому функцію розподілу густини ймовірності потенціальної енергії молекул слід записати, враховуючи залежність U від координат, у вигляді:

$f(U) = A_2 e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}}$. За означенням $f(U) = \frac{dN}{NdV} = \frac{dp(x,y,z)}{dxdydz}$, (26)

тому величина $dp(x,y,z) = f(U)dV = A_2 e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dxdydz$ визначає ймовірність того, що молекула знаходиться в об'ємі $dV=dxdydz$ в околі точки (x,y,z) і, отже, має потенціальну енергію $U(x,y,z)$, N – повне число частинок в системі. Сталу A_2 знаходимо з умови нормування функції $f(U)$: $\int_V A_2 e^{-\frac{U}{kT}} dV = 1 \quad \Rightarrow \quad A_2 = 1/\int_V e^{-\frac{U}{kT}} dV$.

Але в більшості практичних випадків її нема потреби визначати, оскільки цікавляться зміною кількості частинок в деяких межах зміни ΔU потенціальної енергії, а не їх загальною кількістю ΔN при даній енергії $U(x,y,z)$.

Нехай в околі точки (x_0,y_0,z_0) відомо число частинок dN_0, їх потенціальна енергія $U_0=U(x_0,y_0,z_0)$. Тоді можна записати

$$dN_0 = NA_2 e^{-\frac{U_0}{kT}} dx_0 dy_0 dz_0;$$

відношення $\frac{dN_0}{dx_0 dy_0 dz_0} = \frac{dN_0}{dV_0} = n_0$ – це концентрація молекул в околі цієї точки. Тоді $n_0 = NA_2 e^{-\frac{U_0}{kT}}$. Відповідно, в точці (x,y,z): $n = NA_2 e^{-\frac{U}{kT}}$.

Візьмемо відношення $\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{U-U_0}{kT}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{n = n_0 e^{-\frac{U-U_0}{kT}}}$. (27)

Це є формула (розподіл) Больцмана (Ludwig Eduard Boltzmann, 1844-1906 рр., австрійський фізик-теоретик): *дає розподіл (значення) концентрації частинок у просторі (x,y,z) в залежності від зміни їх потенціальної енергії.* Якщо обидві частини (27) помножити на об'єм V рівноважного газу, то отримаємо той же розподіл для числа молекул ΔN ($n=\Delta N/V$). Прийнявши, що у початку координат $U_0=0$, матимемо залежність n або ΔN від U (а не ΔU). Тому за розподілом (27) визначається також і число молекул, потенціальна енергія яких

змінилася на ΔU (стала U); при невідомому значенні n_0 знаходять відносну кількість таких молекул n/n_0 – по відношенню до їх числа n_0 при "нульовій" енергії, або у відсотках. Відношення n/n_0 є також імовірністю того, що молекула (частинка) матиме (набуде) потенціальну енергію U (змінить її на ΔU):

$$p(U) = p(\Delta U) = \frac{n}{n_0} = e^{-\frac{\Delta U}{kT}}. \qquad (28)$$

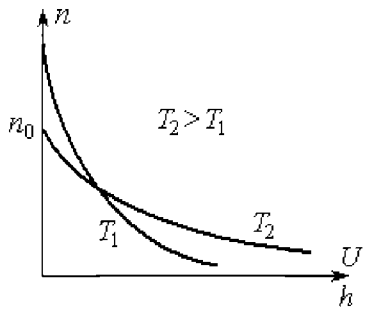


Рис. 6

У випадку замкнутого об'єму із скінченим числом частинок N залежність концентрації від висоти h (або енергії U, для U_0=0) якісно зображена на рис. 6. Із зростанням температури T все більша кількість частинок зможе піднятися на деяку висоту h, але тоді їх менше число n_0 залишиться біля поверхні ($h\approx 0$). Бачимо, що при $T\to\infty$ $n\approx n_0\approx const$. Навпаки, при $T\to 0$ кількість молекул на висотах h різко зменшується.

Розподіл Максвелла за швидкостями (кінетичною енергією $E_к=mv^2/2$) молекул і розподіл Больцмана можна об'єднати, поставивши запитання: яка ймовірність того, що молекула, маючи потенціальну енергію $U(x,y,z)$, буде мати ще й швидкість в інтервалі $[v,\ v+dv]$? Відповіддю на це питання є результат множення відповідних ймовірностей, а саме

$$p(v,U) = p(v)\cdot p(U) = f(v)dv\cdot f(U)dV = f(v)f(U)dvdV;$$

$$f(v,U) = \frac{p(v,U)}{dvdV} = \frac{dN}{N_0 dvdV} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{mv^2}{2}+U\right)}, \qquad (29)$$

– розподіл Максвелла-Больцмана, N_0 – кількість молекул у точці, де $U_0 = 0$. За цим законом кількість молекул, що містяться у об'ємі dV з енергією U, швидкості яких лежать в інтервалі $(v,\ v+dv)$ визначається за формулою

$$dN = N_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{mv^2}{2}+U\right)} v^2 dVdv,$$

або для концентрації, коли dV=1 м^3:

$$dn_{U,v} = n_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{mv^2}{2}+U\right)} v^2 dv. \qquad (29а)$$

Барометрична формула

Як відомо з курсу механіки, потенціальна енергія тіла масою m_0 на висоті h над поверхнею землі визначається за формулою $U = m_0gh$. Тому прийнявши U_0=0, а також відоме співвідношення між тиском газу і його концентрацією $p=nkT$, формулу Больцмана можна записати так:

$$n=\frac{p}{kT};\qquad \frac{p}{kT}=\frac{p_0}{kT}e^{-\frac{m_0gh}{kT}}\quad\Rightarrow\quad \boxed{p=p_0e^{-\frac{m_0gh}{kT}}=p_0e^{-\frac{\mu gh}{RT}}};\qquad (30)$$

а також, оскільки $n\cdot m_0=\rho$,

$$\rho=\rho_0e^{-\frac{\mu gh}{RT}},\qquad (30а)$$

m_0 – маса однієї молекули; тут також враховано, що $m_0/k = \mu/R$, де μ – молярна маса газу, а R – універсальна газова стала. Формула (30) дістала назву *барометрична формула*, вона визначає залежність тиску газу від висоти над поверхнею землі (над рівнем моря) при умові, що температура газу не змінюється з висотою (T=const). З неї випливає, що тиск спадає з висотою тим швидше, чим важчий газ (чим більше μ) і чим нижче температура. На рис. 7 показані дві криві виду (30), які можна трактувати як такі, що відповідають або різним молярним масам μ (при однаковій T) або різним T (при однаковій μ).

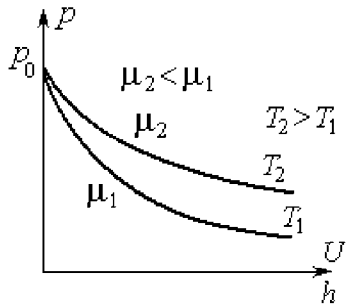


Рис. 7

Формулу (30) можна вивести, використовуючи інший підхід.

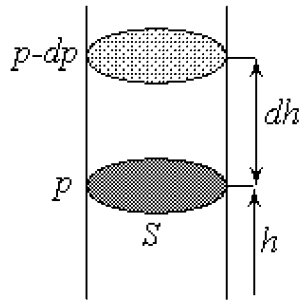


Рис. 8

Виділимо циліндричний стовп повітря з поперечним перерізом S (рис. 8). Відомо, що тиск повітря з висотою зменшується. Тиск – це сила F, з якою вище розташовані шари атмосфери (газу, повітря) у виділеному стовпі в результаті своєї ваги діють на площу поперечного перерізу цього стовпа, віднесена до цієї площі (в цьому випадку напрям сили перпендикулярний до площі). Нехай висота h, де розташована площа S, змінилася на dh, тоді сила (ваги) змінилася на dF. Якщо висота зросла на dh>0, то тиск зменшився на dp, тому запишемо:

$$(p-dp)-p=\frac{dF}{S}=\frac{(dm)g}{S}=\frac{\rho dVg}{S}=\frac{\rho gSdh}{S}=\rho gdh\quad\rightarrow\quad -dp=\rho gdh.$$

Використаємо рівняння Клапейрона-Мендєлєєва:

$$pV=\frac{m}{\mu}RT \quad\rightarrow\quad p=\frac{m}{V}\frac{1}{\mu}RT=\rho\frac{RT}{\mu} \quad\Rightarrow\quad \rho=\frac{p\mu}{RT};$$

$$dp=-\frac{\mu g}{RT}pdh \quad\rightarrow\quad \frac{dp}{p}=-\frac{\mu g}{RT}dh; \quad \text{інтегруємо при } T\neq f(h)=\text{const},$$

$$\int\frac{dp}{p}=-\int\frac{\mu g}{RT}dh \quad\rightarrow\quad \ln p=-\frac{\mu gh}{RT}+\ln C;$$

якщо $h=0$, то $p=p_0$, отже, $C=p_0$, і отримуємо

барометричну формулу: $\ln\frac{p}{p_0}=-\frac{\mu gh}{RT}$ або $\boxed{p=p_0e^{-\frac{\mu gh}{RT}}}$ (30б).

§8. Експериментальна перевірка розподілу Больцмана (дослід Перрена)

З формули Больцмана (27) і (30) випливає, що якщо маса m_0 частинок велика ($U=m_0gh >> kT$), то експоненціальний множник швидко спадає і частинки зосереджуються біля поверхні $h=0$ (наприклад, біля дна посудини; див. також рис.7). Щоб цього не відбулося, треба зменшити потенціальну енергію (потенціальну силу) протилежною дією, наприклад, силою виштовхування, помістивши частинки в рідину. Якщо густини рідини і частинки будуть майже однакові ($\rho_р\approx\rho_ч$), то силу тяжіння можна навіть зовсім компенсувати силою Архімеда.

Такі досліди Ж.Б.Перрен (Jean Baptiste Perrin, 1870-1942 рр., французький фізик) здійснив в період з 1906 по 1909 роки. Розподіл (30) був покладений ним в основу дослідів по визначенню сталої Больцмана і числа Авогадро N_A. Завислі в рідині дуже дрібні тверді частинки перебувають в стані безперервного невпорядкованого (хаотичного) руху, який називається броунівським рухом. Цей рух вказує на те, що достатньо малі частинки втягуються у здійснюваний молекулами тепловий рух. Приймаючи участь у тепловому русі, такі частинки повинні вести себе подібно гігантським молекулам і на них повинні розповсюджуватись закономірності кінетичної теорії, зокрема, закон розподілу за потенціальною енергією (висотою).

Основну трудність у дослідах Перрена складало приготування однакових частинок і визначення їх маси. Застосовуючи багатократно метод центрифугування, Перрену вдалося приготувати досить однорідну емульсію з практично однакових кульок гумігуту з

радіусами порядку декількох десятих часток мікрона (гумігут – згущений "молочний" сік, який отримують із надрізів в корі деяких видів дерев, що ростуть в Ост-Індії і на Цейлоні). Емульсія наливалася у плоску скляну кювету завглибшки 0,1 мм і роздивлялася за допомогою мікроскопа. Мікроскоп мав настільки малу глибину поля зору, що в нього були видні тільки частинки, які знаходилися в горизонтальному шарі рідини товщиною Δh~10 мкм. Переміщуючи мікроскоп в вертикальному напрямку, можна було досліджувати розподіл броунівських (завислих) частинок з висотою.

Нехай шар товщиною Δh, видимий у мікроскоп, знаходиться на висоті h над дном кювети. Тоді число частинок у ньому

$$\Delta N = n(h)\cdot V = n(h)S\Delta h, \qquad (31)$$

де $n(h)$ – кількість частинок в 1 м^3 (концентрація) на висоті h, S – видима у об'єктив мікроскопа площа.

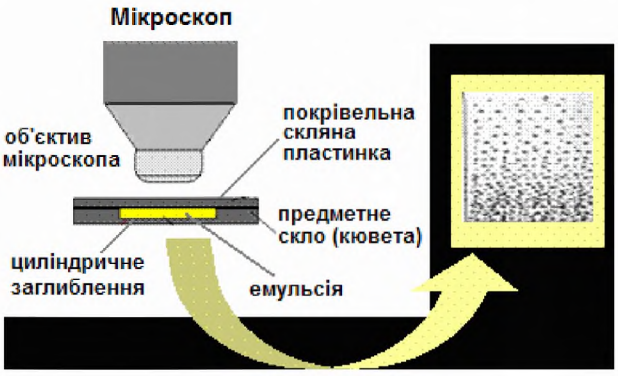


Рис. 8. Дослід Перрена.

Застосуємо до цих частинок формулу Больцмана врахувавши, що на них діють дві протилежно спрямовані сили – сила тяжіння $F_т = mg = \rho_ч Vg$ і сила Архімеда $F_A = \rho_р gV$ – і тому потенціальна енергія визначається різницею цих сил (оскільки робота, яку кожна з них виконує, а отже і енергетична зміна, має протилежні знаки):

$$U = (F_т - F_A)\cdot h = (\rho_ч - \rho_р)Vg\cdot h = m'gh \;\rightarrow\; n(h) = n_0 e^{-\frac{(\rho_р - \rho_ч)Vg}{kT}h}, \qquad (32)$$

де n_0 – концентрація частинок при h=0, V – їх об'єм.

Знайдемо кількість частинок на двох різних висотах, підставивши (32) в (31), та їх відношення:

$$\Delta N_1 = n_0 e^{-\frac{(\rho_р - \rho_ч)Vg}{kT}h_1} S\Delta h; \qquad \Delta N_2 = n_0 e^{-\frac{(\rho_р - \rho_ч)Vg}{kT}h_2} S\Delta h; \qquad \Rightarrow \quad \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = e^{\frac{(\rho_р - \rho_ч)Vg}{kT}(h_2 - h_1)}.$$

Нарешті, логарифмуючи це відношення та враховуючи, що $k = R/N_A$, приходимо до такого виразу:

$$\ln\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}=\frac{(\rho_р-\rho_ч)Vg}{RT}(h_2-h_1)\cdot N_A. \qquad (33)$$

За допомогою цієї формули за виміряними значеннями Δh, ΔN_1 і ΔN_2, знаючи розмір частинок (V), густини рідини і частинок, можна знайти сталу Больцмана і число Авогадро. Отримані Перреном на різноманітних емульсіях значення N_A були в межах від $6{,}5\cdot10^{23}$ до $7{,}2\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$, тобто знаходилися в хорошій відповідності із значенням $N_A=6{,}02\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$, отриманим іншими, більш точними, методами. Це доводить справедливість розподілу Больцмана та його застосовність до броунівських частинок.

§9. Атмосфера планет

При виводі формули Больцмана і барометричної формули вважалося, що температура газу не змінюється з висотою. Але ж в полі потенціальних сил зміна потенціальної енергії тіла масою m приводить до відповідної зміни його кінетичної енергії. Тому якщо молекула, маючи певну швидкість ($E_к$), піднялася на висоту h, збільшивши U, її кінетична енергія зменшилася. А оскільки середня кінетична енергія молекул газу є мірою температури, то температура газу (повітря), начебто, повинна зменшуватися з висотою, а отже теоретичні передумови є невірні ? Як подолати це протиріччя ?

Насправді всюди, і в нижніх шарах атмосфери і у верхніх, є і "холодні", і "гарячі", і "дуже гарячі" молекули, які створюють середню енергію і температуру. З висотою "холодні" молекули випадають з шару газу, а "дуже гарячі" стають "теплі", тому середня кінетична енергія молекул у шарі повітря зберігається, а отже температура не змінюється! Разом з тим, як ми бачимо, з висотою зменшується загальна кількість, концентрація, молекул. Отже, концентрація зменшується, але температура залишається сталою і ніякого протиріччя немає!

Розглянемо інший аспект цього питання.

Для планет діє закон всесвітнього тяжіння $F=G\frac{Mm_0}{r^2}$, він діє для будь-яких тіл, що мають масу m_0, в тому числі і для молекул, а їх

потенціальна енергія в полі тяжіння планети масою M, визначається за формулою $$U(r) = -G\frac{Mm_0}{r}. \qquad (34)$$

Це співвідношення випливає з того, що наявність потенціальної енергії у тіла m зумовлена взаємодією цього тіла з іншими тілами, зокрема із Землею (M), і дорівнює роботі, яку виконує сила тяжіння (гравітаційне поле) при переміщенні маси m із нескінченності в дану точку поля (r), взятій з протилежним знаком (оскільки для переміщення тіла в точку r поле витратило енергію A, то його енергія в цій точці стала меншою на цю ж величину, а $U(\infty)=0$):

$$U(r) = 0 - A = -A; \qquad dA = \boldsymbol{F}\cdot d\boldsymbol{r} = F\cdot(-dr)\cdot\cos\alpha = -F\cdot dr\cdot\cos 0^\circ = -F\cdot dr\,.$$

$$A = -\int_{\infty}^{r} G\frac{Mm}{r^2}dr = -\left(-G\frac{Mm}{r}\right)\Big|_{\infty}^{r} = G\frac{Mm}{r} - 0 \quad \Rightarrow \quad U(r) = -G\frac{Mm}{r}$$

($\varphi = -\frac{U}{m} = -\frac{GM}{r}$ – потенціал гравітаційного поля в точці r).

Використаємо цей вираз для потенціальної енергії у формулі Больцмана. Будемо вважати, що на поверхні планети концентрація молекул $n(r_0)$, а потенціальна енергія $U(r_0)$ (формула 34). Тоді на відстані r (від центра Землі) концентрація визначається за формулою

$$n(r) = n(r_0)\exp\left[-G\frac{m_0 M}{kT}\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right)\right]; \qquad n(r\to\infty) = n(r_0)\exp\left[-G\frac{m_0 M}{kT}\frac{1}{r_0}\right].$$

Далеко від планети значення $(1/r) \to 0$ і ми отримуємо скінчене (не нульове) значення концентрації $n(r\to\infty)$, тобто для досягнення рівноважного стану атмосфера планет повинна розподілитися (розсіятися) по всьому просторі (всесвіту). Це означає, що на даний час атмосфера Землі знаходиться в нерівноважному стані і поступово розсіюється в космічний простір. В свою чергу це приводить до того, що температура повітря не буде однаковою по висоті, а зменшується з віддаленням від поверхні планети, тому що найбільш "гарячі" (енергійні) молекули не лишаються в об'ємі, де усереднюється число частинок ($\overline{E}_к$), а вилітають за межі атмосфери в простір, забираючи (і не вертаючи) енергію.

Ще один висновок, що випливає з аналізу формули Больцмана, зокрема барометричної формули (30), стосується складу атмосфери (рис. 9) та його зміни з висотою. Важчі молекули (такі, наприклад, як кисень O_2 (μ=32 г/моль), двоокис вуглецю CO_2 (μ=44 г/моль), азот N_2 і вуглекислий газ CO (μ=28 г/моль)) концентруються в нижніх шарах

атмосфери (особливо газ CO_2, якщо він є), верхні шари атмосфери збагачені більш легкими молекулами, а на дуже великих висотах переважають молекули водню H_2 (μ=2 г/моль).

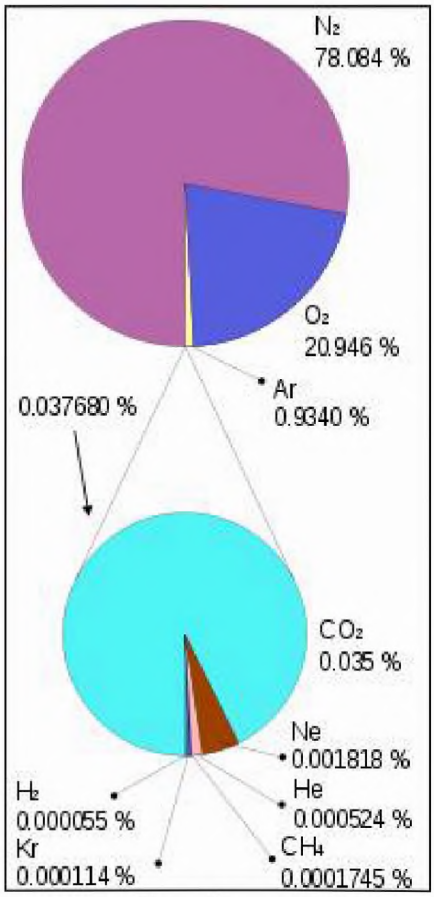


Рис.9.
Склад атмосфери Землі

Така концентраційна і температурна поведінка розподілу молекул з висотою має просте фізичне пояснення. Кожний конкретний розподіл молекул за висотою встановлюється в результаті дії двох тенденцій: 1) притягання молекул до землі прагне розташувати їх на поверхні землі (характеризується силою m_0g); 2) тепловий рух прагне розкидати молекули рівномірно по всім висотам (характеризується величиною kT). Чим більше m_0 і менше T, тим сильніше переважає перша тенденція і молекули ущільнюються біля поверхні землі. В границі, при T=0, тепловий рух зовсім припиняється і під впливом притягання молекули осідають на земній поверхні. При великих температурах переважає тепловий рух і щільність молекул повільно спадає з висотою.

Розподіли (27) і (30) справедливі за умов рівноваги (T=*const*) і для одного сорту молекул. Повітря в основному складається з кисню (O_2) і азоту (N_2). Тому формула для зміни тиску повітря з висотою приймає вигляд

$$p(h)=p_1(h)+p_2(h) = p_1(0)e^{-\frac{m_{01}gh}{kT}} + p_2(0)e^{-\frac{m_{02}gh}{kT}}. \qquad (35)$$

Фактично суміш двох газів по відношенню до тиску можна розглядати як один газ із середнім значенням маси молекули $\overline{m}_0 = \dfrac{m_{01}n_1 + m_{02}n_2}{n_1 + n_2} = \dfrac{\rho_1 + \rho_2}{n_1 + n_2} = \dfrac{\rho}{n}$ або середньою молярною масою $\overline{\mu}$, за умови, що концентрації компонент суміші (n_1 і n_2) змінюються з висотою практично однаково, тобто $n_1/n_2 = \rho_1/\rho_2 \approx const$. Оскільки

$m_0n=\rho$ або $\dfrac{\rho_1}{n_1} = \dfrac{\rho_2}{n_2} = \dfrac{\rho_0}{n_0} = \overline{m}_0$, то з (30) випливає

$$p = p_{01}e^{-\frac{m_{01}n_1}{n_1kT}gh} + p_{02}e^{-\frac{m_{02}n_2}{n_2kT}gh} = p_{01}e^{-\frac{\rho_1}{n_1kT}gh} + p_{02}e^{-\frac{\rho_2}{n_2kT}gh} = (p_{01}+p_{02})e^{-\frac{\overline{m}_0}{kT}gh},$$

а помноживши у степені чисельник і знаменник на n_0 отримаємо:

$$p = p_0 e^{-\frac{\rho_0}{p_0}gh}. \qquad (36)$$

Крім того, за законом всесвітнього тяжіння, прискорення g залежить від відстані до центра Землі, тобто змінюється з висотою:

$$F = G\frac{mM_3}{R_3^2} = m_0 \cdot G\frac{M_3}{R_3^2}\cdot\frac{R_3^2}{(R_3+h)^2} = m_0\left[g_0\frac{R_3^2}{(R_3+h)^2}\right] \;\Rightarrow\; g(h) = g_0\frac{R_3^2}{(R_3+h)^2}.$$

Отже залежність $p(h)$ відрізняється від "ідеальної" формули (30). Знайдемо більш реальну формулу цієї залежності, міркуючи подібно як при виведенні (30б).

Виберемо на висоті h шар повітря завтовшки dh, у межах якого g не змінюється. Різниця тисків на висотах h і $h+dh$ становить

$$dp = p_0e^{-\frac{m_0g(h+dh)}{kT}} - p_0e^{-\frac{m_0gh}{kT}} = p_0e^{-\frac{m_0gh}{kT}}p_0e^{-\frac{m_0g\cdot dh}{kT}} - p_0e^{-\frac{m_0gh}{kT}} =$$

$$= p_0e^{-\frac{m_0gh}{kT}}(p_0e^{-\frac{m_0g\cdot dh}{kT}} - 1) \quad \{\text{якщо } \frac{m_0g\cdot dh}{kT} << 1, \text{ то функція } e^{-x} \approx 1-x, \text{ тому}\}$$

$$dp = p_0e^{-\frac{m_0gh}{kT}}(1-\frac{m_0g\cdot dh}{kT}-1) = -p\frac{m_0g}{kT}dh \;\Rightarrow\; \frac{dp}{p} = -\frac{m_0g_0}{kT}\frac{R_3^2}{(R_3+h)^2}dh.$$

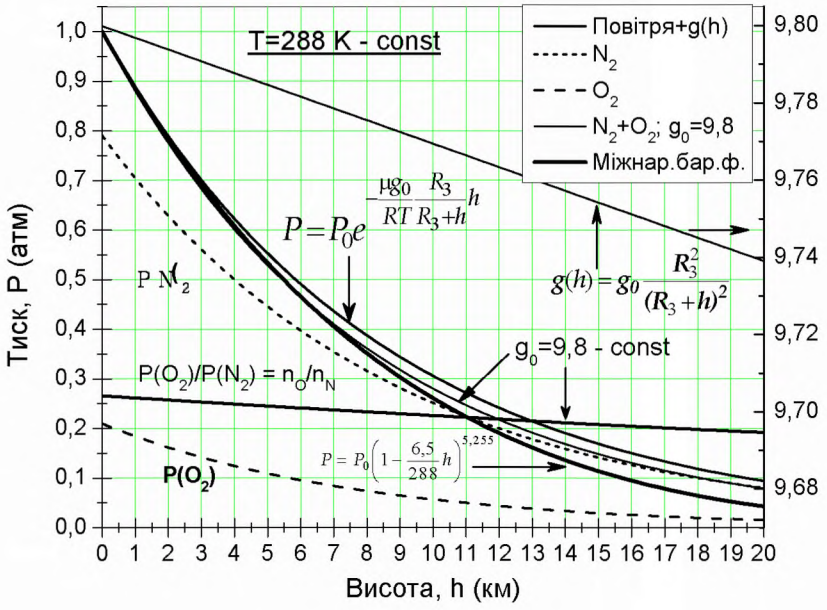
Після інтегрування в межах ($p_0 \div p$) і ($0 \div h$) отримаємо

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{m_0g_0R_3^2}{kT}\left[\frac{1}{(R_3+h)} - \frac{1}{R_3}\right] \;\Rightarrow\; \underline{p = p_0e^{-\frac{\mu g_0}{RT}\frac{R_3}{R_3+h}h}} \quad \{\frac{m_0}{k} = \frac{\mu}{R}\}$$

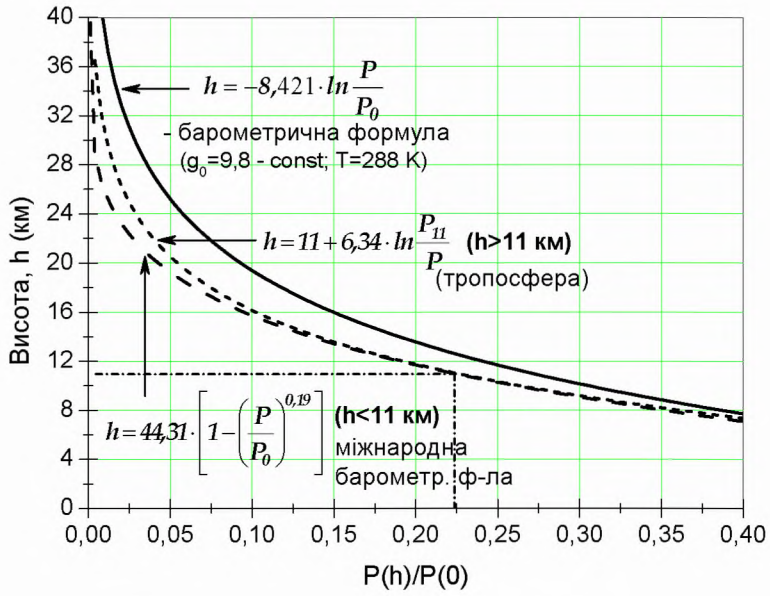
Біля поверхні Землі приймається p_0=101,325 кПа, при цьому вважається, що температура з висотою не змінюється. Але в дійсності атмосфера не є стабільною і фактично з висотою її температура змінюється (зменшується до висоти ~10000 м). Завдяки і цьому суттєво змінюється залежність тиску від висоти. За деяких середніх умов, що відповідають середньому тиску p_0 на рівні моря і середній температурі 15 °C (288 К) на рівні моря аж до висоти 11000 м (до тропосфери) в якості міжнародної барометричної формули приймається такий вираз (де h береться в кілометрах):

$$p(h) = p_0\left(1-\frac{6{,}5}{288}h\right)^{5{,}255}, \quad \text{а вище 11 км} - \quad p(h) = P_{(h=11)}e^{-\frac{h}{6{,}34}}.$$

За цими залежностями отримують формули для визначення висоти за значенням виміряного тиску або за його зміною на великих висотах, що використовуються у метеорології та метрології (див. рис.10 а,б).



а)



б)

Рис. 10. Графіки залежності атмосферного тиску від висоти над рівнем моря для випадку рівноважної атмосфери ($T=const$, $g=const$) та з врахуванням залежності $g(h)$ і поправок на молекулярний склад і температуру (міжнародна барометрична формула).

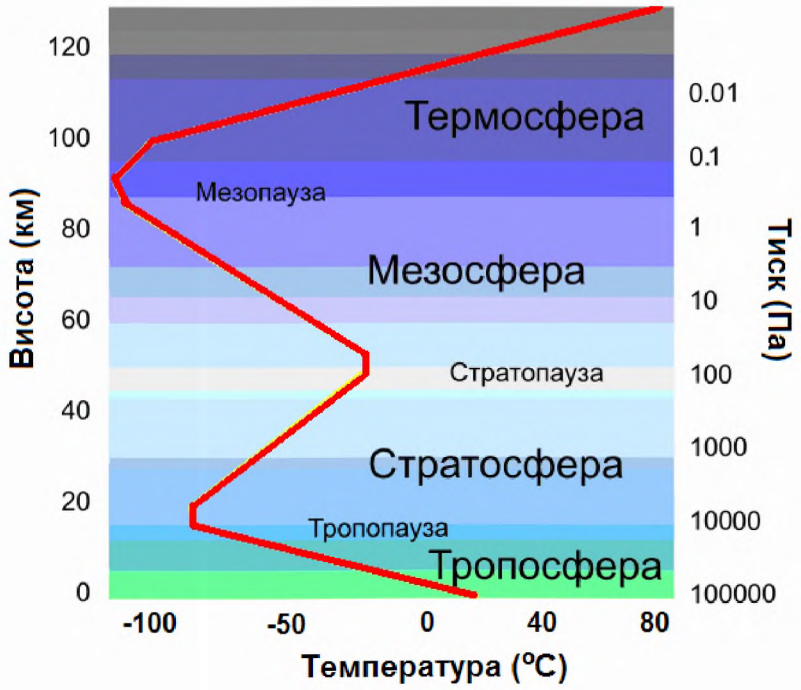
Як бачимо до висот 10 км барометрична формула (30) добре описує реальну залежність $p(h)$.

Що стосується зміни температури з висотою, то тут спостерігається 4 основні шари із своєю зміною $T(h)$ (рис. 11). У

тропосфері температура падає з висотою в середньому на 6,4 градуси на кожних 1000 метрів висоти. Зміни температури залежать також від пори року, широти місцевості. На висотах 20-30 км розташований озоновий шар.

Прийнято, що умовна границя Земної атмосфери проходить на висоті 100 км над рівнем моря, ця межа називається Лінія Кармана.

Висота, км	°K	°C
0,0	288,15	15,0
0,05	287,82	14,67
0,1	287,50	14,67
0,2	286,85	13,7
0,3	286,20	13,05
0,5	283,90	11,75
1	281,65	8,5
2	275,15	2,0
3	268,66	-4,49
5	255,68	-17,47
8	236,22	-36,93
10	223,25	-49,9
12	216,65	-56,5
15	216,65	-56,5
20	216,65	-56,5
30	226,51	-46,64
50	270,65	-2,5
100	196,60	-76,55
120	334,42	61,27



"Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин"
Частина 1: Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу

Лекція 7. Явища (процеси) перенесення

Загальні визначення явищ перенесення. Емпіричні рівняння в'язкості (сили внутрішнього тертя – рівняння Ньютона), теплопровідності (рівняння Фур'є), дифузії (рівняння Фіка). Молекулярно-кінетичні рівняння процесів перенесення імпульсу, енергії, речовини (маси). Взаємозв'язок між коефіцієнтами процесів перенесення. Загальне рівняння процесів. Нестаціонарні процеси перенесення. Час релаксації.

§1. Загальні визначення явищ перенесення та їх рівняння

Наука, що вивчає явища, які виникають у зв'язку з порушенням рівноважного стану, називається *фізичною кінетикою*. При виведенні системи з стану рівноваги в ній виникають такі процеси, які намагаються знову вернути систему в рівноважний стан.

У стані рівноваги різні частини системи (газу, рідини) покояться одна відносно одної. При їх відносному русі виникають сили, що прагнуть зменшити швидкості, тим самим повертаючи систему в стан (кінематичної) рівноваги, – виникають сили гальмування, які діють на межі дотику таких частин (шарів) газу. Ці сили тертя залежать від відносної швидкості $\Delta u = u_2 - u_1$ шарів газу, що дотикаються, площі S поверхні їх дотику і описуються емпіричним рівнянням Ньютона

$$F = -\eta \frac{du}{dz} S, \qquad (1)$$

де величина du/dz називається *градієнтом швидкості* – зміна швидкості (du) тонких шарів газу на інтервалі dz в напрямку, перпендикулярному до вектора швидкості $\boldsymbol{u}$ (тобто в напрямку зміни швидкості); η – коефіцієнт пропорційності, що має назву *коефіцієнт в'язкості* (або просто *в'язкість речовини*). Сила *внутрішнього* тертя F в цьому процесі ще називається *силою в'язкості*.

Фізичний зміст η: чисельно дорівнює силі (внутрішнього) тертя, яка виникає між шарами речовини на площі дотику (площі тертя) S=1 м^2 при градієнті швидкості 1 (м/с)/м (= 1 с$^{-1}$); вимірюється в:

$$\eta = \frac{F}{(du/dz)S} = \frac{1\,\text{Н}}{1\,\text{с}^{-1} \cdot 1\,\text{м}^2} = \text{Па}\cdot\text{с} \quad \text{– динамічна в'язкість;} \quad \text{Па}\cdot\text{с} = \frac{\text{кг}}{\text{м}\cdot\text{с}}$$

$$\eta_к = \frac{\eta}{\rho} = \frac{1\,\text{Па}\cdot\text{с}}{1(\text{кг/м}^3)} = \frac{1\,\text{м}^2}{1\,\text{с}} = \text{м}^2\text{с}^{-1} \quad \text{– кінематична в'язкість.}$$

Механізм (причина) гальмування (в'язкості) зводиться до *передачі (перенесення) імпульсу* між шарами речовини (газу).

В стані теплової рівноваги температура T газу всюди однакова. При відхиленні T від рівноважної в деякій області в системі виникають процеси – конвекційні потоки (якщо газ або рідина знаходиться в полі тяжіння), рух теплоти Q – в таких напрямках, щоб вирівняти температуру і знову прийти у (новий) стан (теплової) рівноваги. *Процес перенесення теплоти – енергії* – називається теплопровідністю. Рівняння теплопровідності – рівняння Фур'є – має вигляд

$$\boxed{Q = -\chi \frac{dT}{dx} St} \quad \text{або} \quad \frac{Q}{St} = J_q = -\chi \frac{dT}{dx} \qquad (2)$$

де dT/dx – градієнт температури в напрямку (x) переносу енергії (тепла); S – площа, через яку йде потік тепла ($S \perp x$); t – час; χ – *коефіцієнт теплопровідності* (*теплопровідність речовини*), його фізичний зміст: чисельно дорівнює кількості теплоти, що проходить через площу 1 м^2 за 1 секунду при градієнті температури 1 К/м (градієнт 1 К/м – це зміна, різниця температури $\Delta T = T_1 - T_2$ в 1 градус кельвіна між точками тіла, що знаходяться на відстані $\Delta x = 1$ м одна від одної); J_q – *густина потоку тепла* ($q = Q/t$ – *потік тепла*). Теплопровідність вимірюється в

$$\chi = \frac{Q}{(dT/dx)St} = \frac{1\,\text{Дж}}{1(\text{К/м}) \cdot 1\,\text{м}^2 \cdot 1\,\text{с}} = 1 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}} \quad \text{або} \quad [\chi] = \frac{\text{Н}}{\text{с} \cdot \text{К}} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^3 \cdot \text{К}}.$$

В стані рівноваги густина (концентрація) частинок системи однакова в різних її частинах. Якщо речовина складається з декількох компонент (суміш), то це твердження стосується кожної компоненти суміші окремо. Відхилення густини від рівноваги супроводжується *процесом переносу речовини* (маси) таким чином, щоб компенсувати це відхилення. Це явище називається *дифузією*. Якщо в деяку частину однорідної речовини (систему однорідних частинок), яка знаходиться в стані рівноваги, вноситься додаткова компонента, то відбувається процес взаємної дифузії: зустрічний процес переносу маси обох компонент до тих пір, поки сумарна концентрація частинок (густина) не стане однаковою в усьому об'ємі речовини. Процеси дифузії (перенесення маси) описується рівняннями А.Є.Фіка (Adolf Eugen Fick, 1829-1901 рр., німецький фізик і фізіолог.) опублікованими у 1855 р. Для випадку стаціонарної дифузії рівняння має вигляд:

$$M = -D\frac{d\rho}{dx}St, \qquad (3)$$

де M – маса, що переноситься через (перетинає) площу S, перпендикулярну напрямку переносу x ($S \perp x$), за час t, при градієнті густини $d\rho/dt$; D – коефіцієнт дифузії, його фізичний зміст: він чисельно дорівнює масі, яка переноситься через площу 1 м^2 за 1 секунду при градієнті густини 1 (кг/м^3)/м. Коефіцієнт дифузії вимірюється в $D = \dfrac{M}{(d\rho/dx)St} = \dfrac{1\text{кг}}{1(\text{кг}/\text{м}^3)\cdot 1\text{м}^2\cdot 1\text{с}} = 1\dfrac{\text{м}}{\text{с}}$, [D] = [м·с$^{-1}$].

Величина M/t називається потоком маси, а $M/(St)$ – *густиною потоку* маси.

§2. Молекулярно-кінетичні рівняння процесів перенесення.

В'язкість

Розглянемо газ (ідеальний або реальний), в ньому відбувається невпорядкований рух молекул, швидкість яких розподілена згідно формули Максвела, середнє значення цих швидкостей дорівнює $\overline{v}$. Цю швидкість ще можна назвати *тепловою швидкістю молекул*, оскільки вона визначається температурою і визначає температуру газу за основним рівнянням МКТ. Виділимо в об'ємі газу два шари товщиною dz, що дотикаються своїми площинами. Звісно що молекули, маючи в результаті зіткнень довільний напрям швидкостей, переходять із одного шару і інший, переносячи таку фізичну величину як імпульс mv. Оскільки маси і середні швидкості молекул однакові, а газ перебуває в стані рівноваги і тому кількість молекул, що перетинають межі шару в обидва боки однакова, то середній імпульс за деякий час dt в обидва боки (шари) буде переноситися однаковий. Висновок: тепловий рух молекул не супроводжується перенесенням імпульсу із шару в шар.

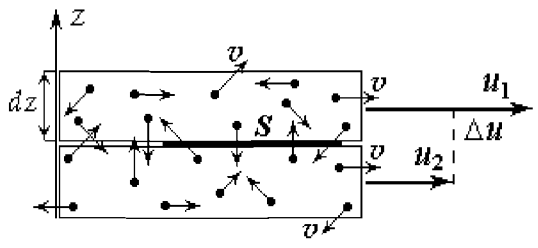


Рис. 1

Нехай тепер ці два виділені нами шари газу рухаються з деякими швидкостями u_1 і u_2 в одному напрямку (рис. 1). Тепер молекули в цих шарах мають не тільки теплову швидкість $\overline{v}$, але й швидкість напрямленого руху всього шару $\boldsymbol{u}$. Тому всі молекули в шарі мають ще й

цей додатковий імпульс (m_0u_1 і m_0u_2) *спільного, впорядкованого руху* і, перетинаючи межі свого шару, передають саме цей імпульс молекулам сусіднього шару в результаті зіткнення, оскільки *імпульс теплового руху* ($m_0\bar{v}$) у них у всіх однаковий (адже температура однакова в усіх шарах газу і швидкості вздовж осі z однакові). Через це імпульс молекул в шарі змінюється, отже, і імпульс всього шару, а це значить, що шар з більшою швидкістю буде гальмуватись (в ньому "його" швидкі молекули стикаються з повільними "чужими", $u_1>u_2$), а з меншою – прискорюватись (тут швидкі "підштовхують" повільних). Висновок: виникнення сил гальмування (внутрішнього тертя), або в'язкості, супроводжується (є результатом) *перенесенням імпульсу впорядкованого руху молекул*.

Підрахуємо, який імпульс переноситься із шару в шар молекулами, концентрація n яких всюди однакова, за деякий час t. Виділимо в газі на площині дотику цих шарів площу S (рис. 1, рис. 2). Зробимо допущення: молекули рухаються тільки вздовж *трьох* осей, тобто лише у *шести* напрямках і всі вони мають швидкість $\bar{v}$.

За час dt через площу S у напрямку перпендикулярному до неї, з обох сторін (шарів) пройде (перетне) однакова кількість молекул:

$$dN = \frac{1}{6}N = \frac{1}{6}n_0V = \frac{1}{6}nSl = \frac{1}{6}n_0S\bar{v}dt \qquad (4)$$

(впливом впорядкованого руху шару на теплову швидкість молекул можна нехтувати: $u<<\bar{v}$). Оскільки імпульси теплового руху однакові, то кожна молекула масою m переносить лише додатковий імпульс свого шару mu_1 і mu_2 (рис. 2). Отже, сумарний імпульс, який dN молекул забрали від першого шару і передали другому за час dt, дорівнює $dK_1 = -dN \cdot mu_1 = -\frac{1}{6}n_0\bar{v}mu_1Sdt$.

За той же час у цей перший шар в результаті зіткнення з молекулами із другого шару був внесений імпульс

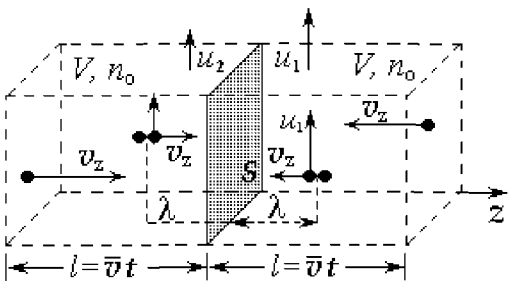


Рис. 2

$$dK_2 = +dN \cdot mu_2 = \frac{1}{6}n_0\bar{v}mu_2Sdt.$$

Тому загальна (сумарна) зміна імпульсу *першого* шару за час dt становить

$$dK = dK_1 + dK_2 = \frac{1}{6}n_0m\bar{v}(u_2 - u_1)Sdt. \qquad (5)$$

Якщо один шар одержав імпульс dK,

то це відбулося за рахунок того, що сусідній шар, з яким він "треться", загубив такий же імпульс ($-dK$), Звісно, це приводить до поступового вирівнювання швидкостей цих шарів. За другим законом Ньютона зміна імпульсу викликана дією сили (тертя), тобто

$$f = \frac{dK}{dt} = \frac{1}{6} n_0 m \bar{v} (u_2 - u_1) S . \qquad (6)$$

Звідки прилетіла молекула, що принесла імпульс? З різних відстаней від S, але найбільш ймовірно – це має бути довжина вільного пробігу λ, саме там останній раз відбулося зіткнення двох молекул (рис. 2). Нехай залежність $u(z)$ є монотонною і такою, що $u_1 > u_2$ і в площинах на відстані $\pm\lambda$ від площі дотику S відповідно дорівнюють $[u(S) \equiv u(z)]$: $u_2 = u(z-\lambda)$, $u_1 = u(z+\lambda)$. Оскільки λ досить мала відстань (dz), можна вважати, що між цими двома площинами (1 і 2) швидкість u наростає (змінюється, du) лінійно. Ввівши коефіцієнт пропорційності ($b = du/dz$, фізичний зміст якого – зміна швидкості шарів газу на одиницю довжини, 1 м), значення швидкостей потоку в цих точках можна представити формулами:

$$u_1 = u(z+\lambda) = u(z) + \frac{du}{dz}\lambda ; \qquad u_2 = u(z-\lambda) = u(z) - \frac{du}{dz}\lambda . \qquad (7)$$

Підставимо ці вирази в (6), отримаємо

$$f = -\frac{1}{6} n_0 m \bar{v} 2\lambda \frac{du}{dz} S = \boxed{-\frac{1}{3}\rho \bar{v} \lambda \frac{du}{dz} S} \qquad (\rho = n_0 m). \qquad (8)$$

Порівнюючи (8) з (1) бачимо, що коефіцієнт в'язкості через молекулярно кінетичні параметри газу можна представити формулою

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3}\rho \bar{v} \lambda} \qquad \left(\eta_к = \frac{\eta_д}{\rho} = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda\right). \qquad (9)$$

Знак "–" показує, що сила тертя діє протилежно до градієнта (зміни) швидкості, тобто, наприклад, більш швидкий верхній шар (рис. 1, градієнт du/dz – додатний) буде гальмуватись, а коли він більш повільний, то буде прискорюватися. Отже, виходячи з газокінетичних уявлень, нам вдалося не тільки прийти до правильної залежності f від градієнта швидкості (du/dz) і S, але й отримати вираз для коефіцієнта в'язкості η.

Дослідимо залежність в'язкості (9) від температури газу та маси молекули m_0. Знаючи, як залежить середня швидкість від температури, а середня довжина вільного пробігу λ від концентрації n і перерізу зіткнень σ (або діаметру молекули d), отримаємо:

$$\eta = \frac{1}{3} n m_0 \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \sim \frac{\sqrt{m_0}}{\sigma}\sqrt{T}. \qquad (10)$$

1) В'язкість газів не залежить від кількості молекул в одиниці об'єму, а отже, і від тиску ($p=nkT$). Цей, на перший погляд, дивний результат має наступне пояснення. З пониженням тиску зменшується кількість молекул, які беруть участь в перенесенні імпульсу, але одночасно збільшується λ, а отже, і різниця в імпульсах, що переносяться молекулами в протилежних напрямках, оскільки при цьому зростає $\Delta u = u_2 - u_1$. В підсумку виходить, що сумарний імпульс (в'язкість) не залежить від тиску. Але це справедливо лише до тих пір, поки λ залишається малим порівняно з розмірами потоку газу, який досліджується (наприклад, з діаметром трубки, в якій газ тече).

2) Згідно (10) в'язкість повинна зростати пропорційно $\sqrt{T}$ і пропорційно $\sqrt{m_0}$. В таблиці 1 приведені експериментальні значення в'язкості повітря, отримані при різних температурах. Як бачимо, відношення $\eta/\sqrt{T}$ є майже сталою величиною, але все-таки дещо збільшується із зростанням T. Причиною цьому є відмічена у попередній лекції залежність σ (або λ) від температури (формула Сезерленда). Залежність від маси молекул також підтверджується експериментально, наприклад, для газів водню і дейтерію, які мають практично однакові молекулярні розміри і міжмолекулярні кулонівські взаємодії, оскільки саме вони визначають величину σ, але вдвічі різні маси, що дає теоретичне відношення коефіцієнтів в'язкості $\sqrt{2}:1$, а експериментальне – 1,39.

Таблиця 1

T, К	η, мкПа·с	$\frac{\eta}{\sqrt{T}}$
273	17,1	1,04
313	19,0	1,07
573	29,5	1,23
673	32,8	1,26
773	35,8	1,29

Теплопровідність

Вчення про теплопровідність почало розвиватися у другій половині XVIII століття і дістало своє завершення в роботах Жан Батист Жозеф Фур'є (Jean Baptiste Joseph Fourier, 1768-1830 рр., французький математик і фізик), котрий опублікував у 1822 році монографію "Аналітична теорія теплоти".

Ми розглядаємо так звані *стаціонарні* процеси переносу, тобто незмінні в часі. В даному випадку наявна *різна температура* в двох частинах (точках) газу і їх різниця *підтримується незмінною*

протягом всього процесу переносу тепла (енергії). У той же час тиск газу всюди однаковий, а отже, переміщення речовини (газу) також не відбувається, тому через будь-який переріз S в об'ємі газу в обидві сторони проходить однакова кількість молекул dN ($dN_{\mapsto} = dN_{\leftarrow}$).

Знак "–" у рівнянні Фур'є (2) відображає ту обставину, що напрямок, в якому зростає температура, і напрямок в якому тече тепло, протилежні, тобто тепло тече в напрямку зменшення температури. Потік тепла – величина алгебраїчна: якщо тепло тече у додатному напрямі осі x, q додатне, якщо ж тепло тече у від'ємному напрямі осі x, то q від'ємне (рис. 3).

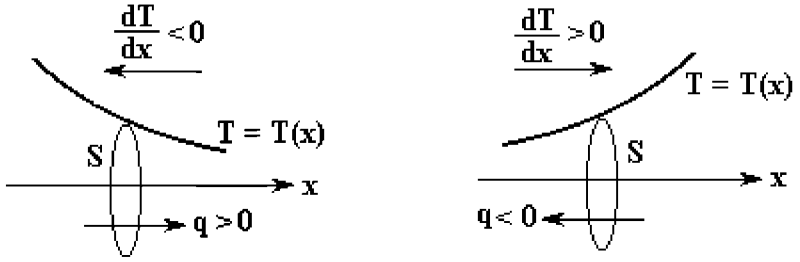


Рис. 3

Обчислимо потік тепла в газовому середовищі, ґрунтуючись на молекулярно-кінетичних уявленнях. Якщо температура газу в різних точках різна, то і середня енергія молекул у цих точках також буде неоднаковою. Переміщуючись внаслідок теплового руху із одних місць в інші, *молекули переносять запасену ними енергію і передають її через зіткнення іншим молекулам*. Цей перенос енергії і обумовлює процес теплопровідності у газах.

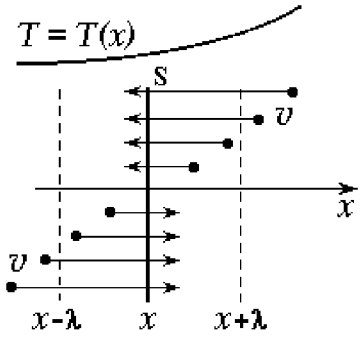


Рис. 4

Повторюючи попередні міркування і маючи на увазі тепер те, що кожна молекула несе (переносить через площу S) енергію, отриману в тому місці, де було останнє зіткнення, а саме, на відстані λ від S (рис. 4), запишемо такі формули і рівності:

$dN = \frac{1}{6} n\bar{v} S dt$ – кількість молекул, що проходять за час dt через площадку S у зустрічних напрямках; n і v – значення, що відповідають перерізу S (тобто координаті x); позначимо енергію однієї молекули через ε і прийнявши, що $\varepsilon = \frac{i}{2} kT$, матимемо енергію, що йде від шару до шару:

$$dQ = dN\cdot\bar{\varepsilon}_1 - dN\cdot\bar{\varepsilon}_2 = \frac{1}{6}n\bar{v}Sdt\left(\frac{i}{2}kT_1 - \frac{i}{2}kT_2\right) \Rightarrow$$

$$q = \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{6}n\bar{v}S\frac{i}{2}k(T_1 - T_2) = \quad \| \; T_1 = T - \frac{dT}{dx}\lambda; \quad T_2 = T + \frac{dT}{dx}\lambda$$

$$= -\frac{1}{6}n\bar{v}S\frac{i}{2}k\frac{dT}{dx}2\lambda = \quad \| \times \frac{m_0}{m_0}\cdot\frac{N_A}{N_A} = \frac{m_0\cdot N_A}{\mu}; \; n\cdot m_0 = \rho; \; k\cdot N_A = R; \|$$

$$= -\frac{1}{3}\rho\bar{v}S\frac{dT}{dx}\lambda\frac{i}{2}R\frac{1}{\mu} = \quad \| \; {}^{\frac{i}{2}R}\!/_{\mu} = c_V \; \| \quad = -\frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda c_V\frac{dT}{dx}S. \qquad (11)$$

$\boxed{\chi = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda c_V}$; $\chi = \eta\cdot c_V$; χ – *теплопровідність*, $\rho = nm_0$ – густина газу.

Більш строгий розрахунок дає: $\chi = \frac{9\gamma - 5}{12}\rho\bar{v}\lambda c_V$, де $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$ – коефіцієнт Пуассона.

Оскільки радіуси всіх молекул приблизно однакові (~10^{-10} м), значення $C_{V\mu}$ також мало різняться для різних газів, головна зміна теплопровідності при фіксованій концентрації n частинок газу відбувається через відмінність у середній швидкості $\bar{v}$. Завдяки цьому легким газам притаманна значно більша теплопровідність, ніж важким. Так, при нормальних умовах теплопровідність водню 0,168 Вт/(м·К), кисню – 0,024 Вт/(м·К), а водяної пари – 0,016 Вт/(м·К).

Оскільки добуток $n\lambda = 1/\sigma$ не залежить від тиску, а $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \sim \sqrt{T}$ і також не залежить від тиску, можна зробити висновок, що теплопровідність газів не залежить від тиску і збільшується пропорційно кореню квадратному від температури: $\chi \sim \sqrt{T}$.

Якщо підійти більш строго до вияснення залежності χ від величин, що характеризують молекули, і параметрів газу, то необхідно врахувати, що

$$c_V = \frac{C_{V\mu}}{\mu} = \frac{1}{m_0 N_A}\frac{i}{2}R \sim \frac{i}{m_0}, \quad \text{в результаті} \quad \chi \sim \frac{i}{\sigma\sqrt{m_0}}\sqrt{T}. \qquad (12)$$

Ця залежність відрізняється від залежності (10) для в'язкості тим, що χ обернено пропорційний $\sqrt{m_0}$, у той час як η прямо пропорційний $\sqrt{m_0}$. Крім того, χ залежить від числа ступенів вільності молекули (від числа i). Залежність від тиску, як і у η, проявляється тільки тоді, коли $\lambda \geq l$, тобто стане того ж порядку або більше лінійного розміру посудини, вздовж якої передається тепло.

Дифузія в газах.

Нехай в деякій частині об'єму газу концентрація якоїсь його компоненти весь час підтримується з деяким сталим градієнтом вздовж напрямку x. Є дві компоненти: з концентраціями n_1 і n_2, $n=n_1+n_2$. T=const, тиск газу $p=nkT$ однаковий у всьому об'ємі, а це означає, що сума n_1+n_2 однакова всюди. Тому якщо молекули одної компоненти (n_1) рухаються в одну сторону, то іншої (n_2) – в протилежну, а перенесення маси описується рівнянням Фіка (3)

$M_1 = -D_1 \dfrac{d\rho_1}{dx} St$, де $\rho_1=n_1 m_{01}$ – *парціальна* густина молекул першого сорту; у протилежну сторону, відповідно, M_2 і $\rho_2=n_2 m_{02}$, причому $M_1=M_2$.

Нехай $m_{01}=m_{02}=m_0$ тобто маси дифундуючих компонент однакові, розглянемо процес *самодифузії*. Існує залежність густини (концентрації) вздовж x: $\rho_1=\rho_1(x)$ або $n_1=n_1(x)$. Через площу S (рисунок подібний до рис.4, концентрація збільшується в додатному напрямі x) за час dt пролітає в *прямому* напрямку $dN_{\mapsto} = \dfrac{1}{6} n_{1\to} \bar{v}_1 S dt$ молекул, кожна з масою m_{01}. Але частина з них в результаті зіткнень вертається і за той же час пролітає через S в *зворотному* напрямі, їх кількість $dN_{\leftarrow} = \dfrac{1}{6} n_{1\leftarrow} \bar{v}_1 S dt$. Тут $n_{1\to}$ концентрація молекул першого сорту, що відповідає перерізу газу в точці (x-λ), а $n_{1\leftarrow}$ – в перерізі (x+λ). Значення цих концентрацій можна представити через їх значення n_1 в перерізі S, розклавши функцію в ряд Тейлора і, скориставшись її монотонністю і малістю величини λ, залишивши тільки лінійний член розкладу:

$$n_{1\to} = n(z)_{z-\lambda} = n_1 - \frac{dn_1}{dx}\lambda; \quad n_{1\leftarrow} = n(z)_{z+\lambda} = n_1 + \frac{dn_1}{dx}\lambda;$$

Кількість молекул, отже і маса газу, що протікає через переріз S, дорівнює $dM_1 = (dN_{\mapsto} - dN_{\leftarrow}) m_0 = -\dfrac{1}{6}\bar{v}_1 S \dfrac{dn_1}{dx} 2\lambda dt \cdot m_0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \underline{M_1 = -\frac{1}{3}\bar{v}_1 \lambda \frac{d\rho_1}{dx} St}. \qquad \boxed{D_1 = \frac{1}{3}\bar{v}_1\lambda} \text{ – коефіцієнт дифузії.} \qquad (13)$$

Оскільки для обох компонент $m_{01}=m_{02}$ ("чорні" і "білі" молекули) то D для них однаковий. Але для різних за масою компонент вже $\bar{v}_1 \neq \bar{v}_2$, також довжини вільного пробігу молекул цих

компонент $\lambda_1 \neq \lambda_2$, де вже $\lambda \neq \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$, тому що повинні бути враховані зіткнення з молекулами різної маси і діаметру. В такому випадку для коефіцієнта дифузії може бути застосовний вираз:

$$D = \frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n_1 + n_2}, \quad \text{де} \quad D_1 = \frac{1}{3}\bar{v}_1\lambda_1, \quad D_2 = \frac{1}{3}\bar{v}_2\lambda_2 \qquad (14)$$

Для залежності D від параметрів молекул і газу отримуємо вираз:

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}\cdot\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \sim \underline{\frac{1}{n\sigma}\sqrt{\frac{T}{m_0}}}\ ; \quad D \sim \frac{1}{n} \sim \frac{1}{p} \text{ (при } T=const\text{).} \quad (15)$$

При V=const буде n=const, тому якщо σ=const, то $D \sim \underline{\sqrt{T} \equiv T^{\frac{1}{2}}}$;

якщо ж p=const то $n = \frac{p}{kT}$ і тоді $D \sim \frac{1}{\sigma}\frac{kT}{p}\sqrt{\frac{T}{m_0}} \sim \underline{T^{\frac{3}{2}}}$.

$$\{\ \sigma = \sigma_\infty\left(1 + \frac{C}{T}\right)\ \} \qquad \boxed{D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda;\ \eta = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda\rho;\ \chi = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda\rho c_V} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\begin{aligned} D &= \frac{\eta}{\rho} = \frac{\chi}{\rho c_V} \\ \eta &= D\rho = \frac{\chi}{c_V} \\ \chi &= \eta c_V = D\rho c_V \end{aligned}}$$

Як бачимо, процес дифузії (перенесення) молекул залежить не тільки від температури, але й від самого процесу нагрівання газу.

§3. Узагальнене рівняння процесів перенесення

В розглядах процесів переносу були зроблені два допущення.

1. Розраховуючи кількість молекул, які перетинають виділену площу, ми вважали, що всі вони мають однакову за модулем швидкість $\bar{v}$ і, крім того, спрямовану *тільки* вздовж додатного напряму координатної осі (наприклад, x). Насправді швидкість молекул різна як за модулем, так і за напрямком і підлягає розподілу Максвела. Зокрема, розподіл проекцій швидкостей молекул на вісь, наприклад, x (див. лекцію 4.ч.2) дає для числа (концентрації) молекул dn, що мають швидкості в інтервалі від v_x до v_x+dv_x, вираз

$$dn = \frac{n}{v_{\text{н.і.}}\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v_x}{v_{\text{н.і.}}}\right)^2} dv_x, \text{ де } v_{\text{н.і}} \text{ – найбільш імовірна швидкість: } v_{\text{н.і.}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}.$$

Тоді число молекул, що за t=1 с перетнуть перпендикулярну до осі x площадку S=1 м^2 (*густина потоку* молекул), обчислюється за

формулою (ця формула також визначає число ударів молекул в одиничну площу стінки посудини за одиницю часу)

$$z_0 = \int_0^\infty v_x dn = \frac{n}{2\sqrt{\pi}} v_{\text{н.і.}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{z_0 = \frac{1}{4} n\bar{v}} . \qquad (16)$$

Отже, за час dt площу (переріз) dS перетне $dN=nvdSdt/4$ молекул (тобто ділимо на 4, а не на 6, як ми приймали раніше).

2. Вважалося, що останнє зіткнення молекула зазнала на відстані λ від площі перетину S і звідтам перенесла досліджувану фізичну величину (імпульс, енергію, масу). Але молекули перетинають площу S під різними кутами. Це приводить до того, що навіть при дотриманні для всіх молекул однакової середньої довжини вільного пробігу λ середня відстань їх від площадки S (після останнього зіткнення) становить лише $\ell = \frac{2}{3}\lambda$. (17)

Припишемо *одній* молекулі деяку молекулярну властивість. Цією властивістю може бути енергія, імпульс, концентрація, електричний заряд і т.д. Позначимо цю властивість символом G. В процесі свого руху молекула переносить (передає) властивість G, перетинаючи площадку S. Якщо в рівноважному стані фізична величина G стала по всьому об'єму, то при наявності градієнта G має місце рух G в напрямку його зменшення.

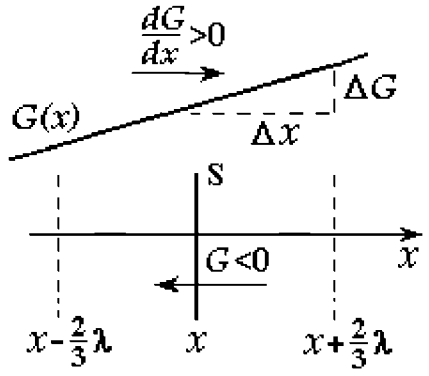


Рис. 5

Нехай вісь X спрямована вздовж в напрямку зростання G (рис. 5). Середня відстань молекул в момент останнього зіткнення до площадки S дорівнює, згідно (17), $2\lambda/3$. Ця величина в більшості випадків достатньо мала і зміну $G(x)$ на проміжку ℓ можна вважати лінійною, а саме значення G на відстані $2\lambda/3$ від S можна представити у вигляді

$$G(x \pm \tfrac{2}{3}\lambda) = G(x) \pm \frac{2}{3}\lambda \frac{dG(x)}{dx}, \qquad (18)$$

де відношення $\frac{dG}{dx}$ відіграє роль коефіцієнта нахилу прямої, $k = \frac{\Delta G}{\Delta x}$, а значення $G(x)$ відповідає положенню площі S, через яку проходить потік. Потік молекул, що проходить через одиничну площу, (густина потоку) в напрямку осі X дорівнює $nv/4$ (формула (16)). Отже, потік G

через площу S в напрямку від'ємних значень осі X (тобто зі сторони більшої кількості G) дорівнює

$$J_G^- = \frac{1}{4} n\bar{v}\left\{G(x) + \frac{2}{3}\lambda\frac{dG(x)}{dx}\right\}S \ , \qquad (19а)$$

а в напрямку додатних значень осі X відповідно дається виразом

$$J_G^+ = \frac{1}{4} n\bar{v}\left\{G(x) - \frac{2}{3}\lambda\frac{dG(x)}{dx}\right\}S \ . \qquad (19б)$$

Тоді повний потік в додатному напрямку осі X в точці x має вигляд

$$\boxed{J_G = J_G^+ - J_G^- = -\frac{1}{3} n\bar{v}\lambda\frac{dG}{dx}S} \ . \qquad (20)$$

Рівняння (20) є *основним рівнянням процесів перенесення* кількості фізичної величини G. З нього випливають отримані раніше рівняння трьох процесів перенесення.

В'язкість (рівняння Ньютона). Сила внутрішнього тертя в газах, або в'язкість, дорівнює, очевидно, потоку імпульсу ($F = \frac{dK}{dt}$) впорядкованого руху в напрямку, перпендикулярному до швидкості. В даному випадку $G=m_0u$ і, отже, рівняння (20) набуває вигляду

$$J_{m_0u} = -\frac{1}{3} n\bar{v}\lambda\frac{d(m_0u)}{dx}S = -\frac{1}{3} nm_0\bar{v}\lambda\frac{d(u)}{dx}S = -\eta\frac{du}{dx}S. \qquad (nm_0=\rho)$$

Теплопровідність (рівняння або закон Фур'є). В цьому випадку G є середня енергія теплового руху, що припадає на одну молекулу. Вона змінна в тому випадку, якщо від точки до точки змінюється температура. При цьому J_G – потік теплоти, який будемо позначати J_q. Із теореми про рівнорозподіл енергії за ступенями вільності маємо

$$G = \frac{i}{2}kT = \frac{i}{2}\frac{kN_A}{N_A}T = \frac{i}{2}\frac{R}{N_A}T = \frac{C_{V\mu}}{N_A}T = \frac{\mu}{N_A}\frac{C_{V\mu}}{\mu}T = m_0c_VT \ ,$$

де $C_{V\mu}$ - теплоємність одного моля (молярна теплоємність), а c_V – теплоємність одного кілограма (питома теплоємність). Тоді рівняння переносу (20) набуває вигляду

$$J_q = -\frac{1}{3} n\bar{v}\lambda m_0c_V\frac{dT}{dx}S = -\frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda c_V\frac{dT}{dx}S = -\chi\frac{dT}{dx}S \ .$$

Дифузія (рівняння або закон Фіка). При неоднорідному розподілу в об'ємі газу кількості молекул деякого сорту почнеться вирівнювання їх концентрації в результаті зіткнень між молекулами.

Властивістю (кількістю), що переноситься в цьому випадку, буде концентрація $n_1(x)$ розглядуваного сорту молекул, потік їх частинок або маси. Враховуючи те, що G в (20) є характеристика перенесеної кількості (властивості), що припадає на одну молекулу, необхідно записати $G=n_1/n$, де n – рівноважна концентрація, а G має зміст *відносної парціальної концентрації.* Тоді рівняння (20) набуває вигляду

$$J_{n_1} = -\frac{1}{3}n\bar{v}\lambda\frac{d}{dx}\left(\frac{n_1}{n}\right)S = -\frac{1}{3}\bar{v}\lambda\frac{dn_1}{dx}S = -D\frac{dn_1}{dx}S \quad \text{або} \quad J_m = -D\frac{d\rho}{dx}S\ .$$

Коефіцієнт дифузії для кисню і азоту в повітрі за нормальних умов має порядок 10^{-5} м^2/с, як це безпосередньо видно з цього рівняння, якщо врахувати, що для них $\lambda\sim(10^{-8}\text{-}10^{-7})$ м, а $\bar{v}\sim500$ м/с.

§4. Нестаціонарні процеси перенесення. Час релаксації

В попередніх параграфах ми розглядали *стаціонарні* процеси перенесення: в процесі перенесення імпульсу (рівняння Ньютона) весь час зберігалася стала різниця швидкостей між шарами газу, в процесі теплопровідності (перенесення енергії – рівняння Фур'є) сталою була різниця температур в газовому середовищі, рівняння Фіка, яке описує дифузію, було виведене при сталій різниці концентрації або густини молекул, що беруть участь у перенесенні маси, тобто $\Delta\rho=const$ незважаючи на те, що частинки виходили з розглядуваної частини об'єму в іншу, отже вважалося, що існує стаціонарне джерело надходження нових частинок. Всі ці три потоки фізичних величин описуються узагальненим рівнянням (20). Отже, воно описує *нерівноважний але стаціонарний* (незмінний у часі) стан системи.

Якщо градієнт фізичної величини, що переноситься, не є сталим, то величина потоку змінюється з часом, виникають *нестаціонарні явища перенесення*. Зокрема, такі процеси виникають тоді, коли певні зовнішні чинники вивели систему з рівноважного стаціонарного стану, створивши градієнт або швидкості, або температури, або концентрації, а далі система починає самочинно переходити до рівноважного стану. Звісно, що цей процес повернення триватиме певний час, який *характеризується часом релаксації.*

При малих відхиленнях від рівноважного стану швидкість наближення (прямування) до нього можна вважати пропорційною

цьому відхиленню (це випливає з теоретичного аналізу і експериментальних спостережень). Нехай у деякий момент часу відхилення фізичної величини (властивості) G від рівноважного значення G_0 було $\Delta G = G\text{-}G_0$. Миттєва швидкість зміни цього відхилення з часом визначається, як відомо, формулою $\frac{d(\Delta G)}{dt}$, яка є пропорційною ΔG, отже

$$\frac{d(\Delta G)}{dt} \sim \Delta G \quad \rightarrow \quad \frac{d(\Delta G)}{dt} = -\beta \cdot \Delta G \quad \rightarrow \quad \int \frac{d(\Delta G)}{\Delta G} = -\int \beta dt \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \ln \Delta G = -\beta t + \ln C\,; \qquad (21)$$

у початковий момент $t=0$ відхилення було ΔG_0, тому знаходимо, що $\ln C = \ln G_0$ або $C=G_0$ і в результаті інтегрування отримуємо

формулу $\boxed{\Delta G = \Delta G_0 e^{-\beta t} = \Delta G_0 e^{-\frac{t}{\tau}}}$, де $\beta = \frac{1}{\tau}$. (22)

Відхилення від рівноважного стану, створене зовнішніми діями у попередньо рівноважної системи, зменшується з часом за *експоненціальним* законом.

У формулі (22), щоб степінь була безрозмірною, величина β повинна мати розмірність [$с^{-1}$], тому її зручно замінити величиною τ, (оберненою до β), яка має розмірність часу і називається *характеристичним (характерним)* *часом релаксації*. Як видно з (22), якщо $t = \tau$, то за цей час початкове відхилення від рівноважного стану ΔG_0 зменшиться в e (≈ 2,7) рази – в цьому полягає *фізичний зміст* часу релаксації. Його можна оцінити і графічно (рис. 6). У логарифмічному по осі ΔG масштабі графік стає лінійним, з нахилом прямої β=1/τ, з якого легко знайти час релаксації:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\ln(\Delta G_0) - \ln(\Delta G_1)}{t_1 - t_0} = \frac{\Delta[\ln(\Delta G)]}{\Delta t}.$$

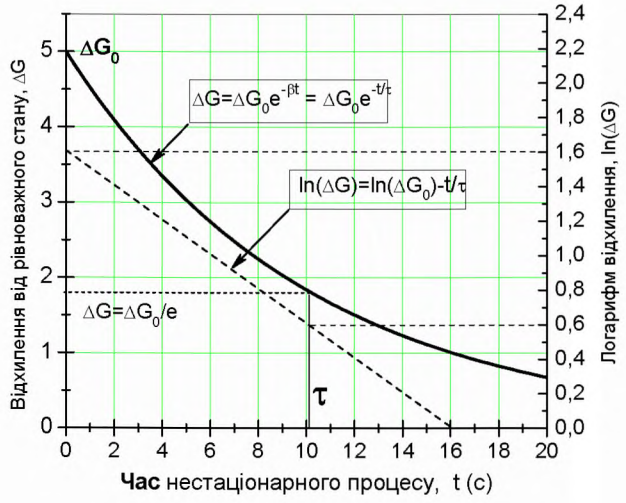


Рис. 6. Графік залежності (22), де ΔG_0=5, β=0,1 $с^{-1}$.

"Молекулярна фізика і термодинамічні властивості речовин"
Частина 1: Молекулярно-кінетична теорія ідеального газу

Лекція 8. Фізичні явища в розріджених газах

Поняття фізичного вакууму. Процес переносу імпульсу і сила тертя за малих тисків. Теплопередача за малих тисків. Явища в посудинах розділених пористою перегородкою. Ефузія.

§1. Процеси переносу в ультрарозріджених газах

У випадку, коли довжина вільного пробігу λ молекул перевищує лінійні розміри l посудини ($\lambda \geq l$), говорять, що в посудині досягнуто вакуум. Газ в цьому випадку називають розрідженим (ультрарозрідженим). Хоча у буквальному сенсі слова вакуум означає "пустоту", в таких газах в одиниці об'єму міститься велика кількість молекул. Так, за тиску $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ Па в 1 м^3 знаходиться приблизно 10^{16} молекул. Більше того, в дуже малих об'ємах, наприклад, у порах, стан, що визначається як вакуум, може бути досягнутий і за атмосферного тиску, оскільки в них може справджуватися нерівність $\lambda \geq l$. Тому поняття вакууму відносне – чим більші лінійні розміри області газового середовища, тим при меншому тиску він досягається. Оскільки $\lambda \sim 1/p$, то за тиску $p \sim 10^{-3}$ Па $\lambda \sim 1$ м, тобто умови вакууму дотримуються в достатньо великих об'ємах.

Поведінка ультрарозріджених газів різниться цілим рядом особливостей. У звичних умовах молекули часто стикаються одна з одною. Тому через будь-яку уявну поверхню, якою можна мислено розмежувати газ на дві частини, буде відбуватися обмін імпульсами між молекулами, і, отже, одна частина газу буде діяти по цій поверхні розділу на іншу з тиском p. Але в умовах вакууму вже не можна говорити про тиск одної частини газу на іншу. У вакуумі молекули обмінюються імпульсами тільки зі стінками посудини, тому має зміст лише поняття тиску газу на стінку. Внутрішнє тертя у газі також відсутнє. Немає сенсу говорити і про теплопровідність ультрарозрідженого газу в розумінні послідовної передачі енергії від молекули до молекули через їх зіткнення між собою, оскільки такого зіткнення не відбувається. Але тіло, яке рухається в такому газовому середовищі, буде зазнавати дію сили тертя, обумовлену тим, що молекули, які вдаряються у це тіло, будуть змінювати його імпульс. Також буде відбуватися і передача тепла від більш нагрітого тіла до

менш нагрітого, від стінки до стінки посудини, в результаті переносу енергії молекулами газу. Тому, коли розрідження таке, що $\lambda \approx l$, правильніше говорити не про теплопровідність, а про *передачу газом теплоти*, оскільки ніякого градієнта температур в об'ємі посудини немає. Розглянемо ці процеси переносу імпульсу і енергії більш докладніше.

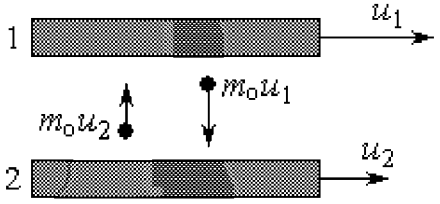


Рис. 1

Нехай у розрідженому газі дві пластинки рухаються паралельно одна одній (рис. 1). Швидкості пластинок дорівнюють u_1 і u_2. Взаємодія між молекулою і пластинкою в момент удару приводить до того, що молекула, відскочивши від пластинки, має в додаток до теплової швидкості ще й складову, що дорівнює, за значенням і напрямком, швидкості пластинки.

В одиницю (1 м^2) поверхні верхньої пластинки-1 вдаряється щосекунди $\frac{1}{4}n\bar{v}$ молекул, що мають складову швидкості u_2, набуту ними при попередньому ударі у нижню пластинку-2. Кожна з цих молекул несе складову імпульсу m_0u_2. Відбившись від верхньої пластинки, молекули вже мають складову імпульсу m_0u_1. Отже, удар кожної молекули у верхню пластинку приводить до зміни імпульсу молекули на величину $m_0(u_1-u_2)$. Ця зміна супроводжується (оскільки система замкнута – діє закон збереження імпульсу) протилежною за знаком зміною імпульсу пластинки, а саме, $m_0(u_2-u_1)$. Отже, всі удари молекул, що відбулися за час t у всю площу S пластинки, призвели до зміни її імпульсу на величину

$$\Delta K = \frac{1}{4}n\bar{v}\cdot S\cdot t\cdot m_0(u_2-u_1) = \frac{1}{4}\rho\bar{v}(u_2-u_1)St. \qquad (\rho = m_0n)$$

Зміна імпульсу за секунду дорівнює силі, що діє на пластинку:

$$F = \frac{\Delta K}{t} = \frac{1}{4}\rho\bar{v}(u_2-u_1)S. \qquad (1)$$

Така ж за величиною, але протилежна спрямована сила (тертя) діє на поверхню, а більш точно – вздовж поверхні, нижньої пластинки-2. Коефіцієнт пропорційності між силою тертя, віднесеної до одиничної площі поверхні, і різницею швидкостей пластинок природно назвати коефіцієнтом тертя або, по аналогії з "густими

газами" і формулою Ньютона (1) або (8) з попередньої лекції, коефіцієнтом в'язкості. Як видно з (1) цей коефіцієнт

$$\eta = \frac{1}{4}\rho\bar{v}, \qquad \eta = \frac{1}{4} m_0 \frac{p}{kT}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \sim p\cdot\frac{\sqrt{m_0}}{\sqrt{T}} \qquad (2)$$

тобто пропорційний густині газу, а отже, і тиску газу на пластинку і стінки посудини (для цього тиску зберігається вираз $p=nkT$).

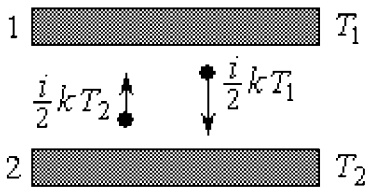


Рис. 2

Звернемося тепер до питання передачі тепла в умовах вакууму. Розглянемо дві пластинки з температурами T_1 і T_2 , між якими перебуває розріджений газ за умови $\lambda \geq l$ – відстані між пластинками (рис. 2). Якби удар молекул у поверхню твердого тіла був абсолютно пружнім, молекули відскакували б від пластинки з такою ж за значенням швидкістю (а отже, і енергією), яку вони мали перед ударом. В результаті молекули не могли б переносити енергію від пластинки до пластинки. Але такий висновок суперечить досліду. Отже, взаємодія між стінкою і молекулою не носить характеру пружного удару. В дійсності вона відбувається так: вдаряючись у стінку, молекула якби прилипає до неї на короткий час, після чого покидає стінку у зовсім довільному напрямку зі швидкістю, значення якої в середньому відповідає температурі стінки. Відмітимо, що вказане уточнення характеру взаємодії не впливає на результати, отримані нами при розрахунку тиску (див. основне рівняння МКТ). Якщо температура газу і стінки однакова, то молекула буде покидати стінку з тією ж швидкістю, з якою вона в неї вдаряється, так що зміна її імпульсу буде така ж, як при абсолютно пружному ударі.

Звернемося знову до рис. 2. Молекули летять у різних напрямках, з різними швидкостями, по прямій, але на шляху від пластинки (стінки) до пластинки (стінки) не зазнають зіткнень між собою. Кількість ударів молекул у площу S пластинки 1 за час t визначається формулою $N = \frac{1}{4} n\bar{v} S t$, при цьому кожна з молекул приносить енергію $\frac{i}{2}kT_2$ (що вона перед цим отримала, зіткнувшись з пластинкою 2), а забирає енергію $\frac{i}{2}kT_1$, відповідно. Отже, кожен удар

приводить до втрати пластинкою 1 енергії $\frac{i}{2}k(T_1-T_2)$. Таку ж кількість енергії пластинка 2 отримує при кожному ударі молекул. Таким чином, кількість енергії (тепла), що переноситься молекулами від пластинки до пластинки, буде дорівнювати

$$Q=\frac{1}{4}n\bar{v}\frac{i}{2}k(T_1-T_2)St = \left\{\times\frac{m_0N_A}{m_0N_A};\quad c_V=\frac{iR/2}{\mu}\right\} = \frac{1}{4}\rho\bar{v}c_V(T_1-T_2)St\,.$$

Потік тепла і коефіцієнт теплопровідності (теплопередачі) у розріджених газах

$$q=\frac{Q}{t}=\frac{1}{4}\rho\bar{v}c_V(T_1-T_2)S,\qquad \chi=\frac{1}{4}\rho\bar{v}c_V\sim n\sim p. \qquad (3)$$

Бачимо, що теплопередача від одної стінки посудини до іншої у розрідженому газі прямо пропорційно залежить від тиску газу: з пониженням тиску потік тепла зменшується і в абсолютному вакуумі зовсім припиняється.

§2. Явища в посудинах, розділених пористою перегородкою

Розглянемо посудину, розділену на дві частини пористою перегородкою. Розміри пор в ній можуть бути такими, що молекули, пролітаючи крізь них, не будуть зазнавати зіткнення одна з одною, тобто в порах виконуються умови вакууму навіть якщо в посудині газ перебуває за "нормального" тиску ($d_{\text{пор}}\approx\lambda$, але $d_{\text{пор}}<<d_{\text{атома}}$). В результаті цього виникає ряд цікавих явищ (подібний ефект досягається і у випадку, коли перегородка має тільки один малий отвір, діаметр якого порівняний з довжиною вільного пробігу, $d\approx\lambda$). Витік газу через такі пори (отвори) за цих умов називається *ефузією*.

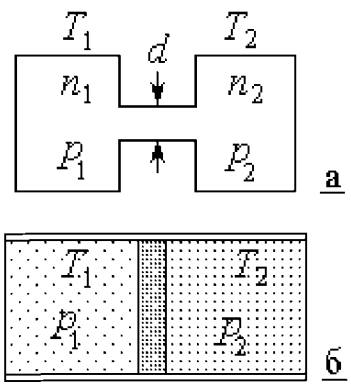


Рис. 3

Нехай стінки обох частин посудини підтримуються при різних температурах, T_1 і T_2, а $d>>\lambda$ (рис. 3а). Тоді умовою динамічної рівноваги газу, що заповнює посудину, буде рівність тисків p_1 і p_2. Оскільки $p=nkT$, то за цих умов концентрація і густина газу в різних частинах посудини будуть знаходитись у оберненому відношенні до температур:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2}=\frac{n_1}{n_2}=\frac{T_2}{T_1}\,. \qquad (4)$$

Для розрідженого газу, або у випадку пористої перегородки (рис. 3б), при діаметрах пор (отворів) $d \le \lambda$, умови динамічної рівноваги будуть вже інші. Незмінний у часі (стаціонарний) стан утвориться в тому випадку, якщо число молекул N_1, що проходять за секунду через отвір (пори) із першої частини у другу, буде дорівнювати такому ж числу молекул N_2, що йдуть у зворотному напрямку. Воно визначається тією ж формулою, що і число ударів молекул у стінку посудини (тепер молекули "ударяються" в отвір):

$$N = \frac{1}{4} n \bar{v} S t \quad \Rightarrow \quad N_1 = N_2 \quad \rightarrow \quad n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2 . \qquad (5)$$

Оскільки $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \sim \sqrt{T}$, можна написати (у відповідності із сказаним у попередньому параграфі приймається, що молекула після удару у стінку набуває швидкість, що відповідає температурі стінки):

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\sqrt{T_2}}{\sqrt{T_1}} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} . \qquad (6)$$

Бачимо, відношення концентрацій газу виявляється інакшим, ніж у звичних "густих" газах (див. (4)), хоча і тут також у частині посудини з більшою температурою створюється менша концентрація молекул. Але для тисків, з врахуванням (6), отримуємо:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1 k T_1}{n_2 k T_2} = \frac{\sqrt{T_2}}{\sqrt{T_1}} \cdot \frac{T_1}{T_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad \text{або} \quad \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} . \qquad (7)$$

На відміну від звичних умов, коли рівновага спостерігається при рівності тисків в обох частинах посудини, в умовах вакууму <u>тиск виявляється більшим у тій частині посудини, де температура стінок вища</u> (така ситуація за нормальних умов неможлива, оскільки гідродинамічні потоки, що виникають при різниці тисків, швидко урівнюють тиск). Формула (7) була перевірена експериментально у 1879 році Рейнольдсом (Osborne Reynolds, 1842-1912, англійський інженер і фізик).

Така поведінка розрідженого газу в науці і техніці використовується для досягнення більш глибокого вакууму в досліджуваному об'ємі шляхом під'єднання до нього через вузьку трубку (яка тут відіграє роль "стінки з отвором") додаткового об'єму, стінки якого охолоджуються до дуже низької температури. Тому в холодний об'єм відбувається ефузія молекул із гарячого, значно понижуючи в ньому тиск.

Обмін молекулами різних сортів через пористу перегородку (зустрічна ізотермічна ефузія двох газів).

Розглянемо випадок, коли температура стінок посудини (отже і газу) всюди однакова і попередньо в різних розділених перегородкою частинах містяться різні гази з помітно відмінними за масою молекулами. Для визначеності візьмемо у лівій частині водень H_2 ($M_r = 2$), у правій – кисень O_2 ($M_r = 32$). Нехай тиски цих газів попередньо (в момент часу $t=0$) також є однакові. Тим не менше, такий стан по обидві сторони пористої перегородки не є рівноважним (також, у випадку достатньо розріджених газів обидві частини об'єму, а власне два об'єми, можуть бути розділені (з'єднані) тонкою трубкою, довжина якої $d \le \lambda$). Хоча концентрація молекул в обох частинах однакова, але оскільки частота ударів у пористу перегородку, або іншими словами, їх потік через пори (отвори, трубку) пропорційний $n\bar{v}$ (див. формулу (5)), а середня швидкість $\bar{v} \sim 1/\sqrt{m_0}$ і у легких молекул водню вона буде в 4 рази більшою, ніж у важких молекул кисню, то кількість легких молекул, що проникають у об'єм важких, буде більшою, ніж зворотна кількість важких молекул. В результаті цього тиск в половині посудині, занятій попередньо важкими молекулами, почне підвищуватися, а на стороні легких – зменшуватися. По мірі перемішування молекул зростання тиску сповільнюється, потім припиняється (аналогічно припиняється і зменшення тиску на стороні легких молекул). В цей момент число молекул, що проникають через пори в одиницю часу в обох напрямках, зрівнюється, але концентрація кожного сорту молекул на різних сторонах перегородки не зрівнялася: вона на стороні важких молекул більша. В подальшому молекули з обох сторін все більше перемішуються, їх зустрічні потоки стають більш рівномірні, відбувається вирівнювання концентрації спочатку легких, а потім і важких молекул в обох частинах посудини і тиски по обидва боки перегородки наближаються до однакового значення. Залежність p по різні боки пористої перегородки від часу t схематично зображена на рис. 4.

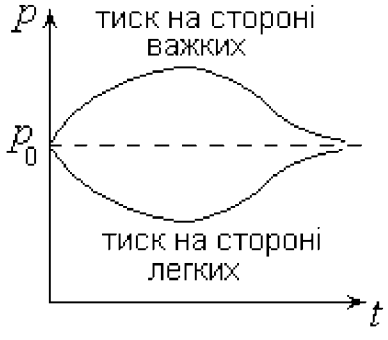


Рис. 4

(Див. приклад-задачу 54.1 на стор.382 підручника А.Н.Матвеев. "Молекулярная физика", 1981 г.)

Як випливає з цього розгляду, беручи як приклад водень і кисень, навіть за тиску водню p_1 у 2 рази меншому за тиск кисню p_2, отже $n_2=2n_1$, через те що для цих молекул $\bar{v}_1 = 4\bar{v}_2$, потік молекул H_2 буде в 2 рази більшим за потік молекул O_2, і тиск зі сторони молекул O_2 в результаті ефузії буде знову ж таки не зменшуватись, а зростати.

За наявності з одного боку пористої перегородки суміші газу з двох компонент з різними масами m_1 і m_2, (вважаємо, що з іншої сторони газу немає) в результаті ефузії відбудеться перерозподіл концентрації n_1 і n_2 цих компонент. Позначимо другим індексом в позначенні концентрації компоненти номер сторони 1 і 2. Тоді, вважаючи однаковими об'єми з обох сторін перегородки, концентрацію n_1 молекул 1-го сорту можна представити як суму їх концентрацій з обох сторін перегородки $n_1 = n_{11} + n_{12}$. Відповідно $n_2 = n_{22} + n_{21}$. Тоді умова динамічної рівноваги (5) запишеться у такому вигляді: $n_{11}\bar{v}_1 + n_{21}\bar{v}_2 = n_{12}\bar{v}_1 + n_{22}\bar{v}_2$ або

$$n_{11}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}} + n_{21}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_2}} = n_{12}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}} + n_{22}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_2}} \rightarrow \frac{n_{11}}{\sqrt{m_1}} + \frac{n_{21}}{\sqrt{m_2}} = \frac{n_{12}}{\sqrt{m_1}} + \frac{n_{22}}{\sqrt{m_2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{n_{11} - n_{12}}{\sqrt{m_1}} = \frac{n_{22} - n_{21}}{\sqrt{m_2}} \Rightarrow \underline{\frac{\Delta n_1}{\sqrt{m_1}} = \frac{\Delta n_2}{\sqrt{m_2}}} \text{ або } \underline{\frac{\Delta n_1}{\Delta n_2} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}},$$

де Δn_1 і Δn_2 різниця концентрацій, відповідно, 1-ї і 2-ї компоненти газу з протилежних сторін перегородки. Отже, чим більша різниця в масах компонент газу або їх відношення, тим відчутнішою є різниця їх концентрацій по обидві сторони перегородки в період встановлення динамічної рівноваги (коли $N_1=N_2$). Так, для нашого прикладу з O_2 і H_2 відношення $\Delta n_2/\Delta n_1=4$, отже, крізь пори пройшли в основному легкі молекули H_2.

Явище ефузії використовується для розділення газових сумішей, компоненти яких різняться тільки тим, що в склад їх молекул входять різні ізотопи одних і тих же хімічних елементів. Внаслідок тотожності хімічних властивостей ізотопів здійснити їх розділення хімічними способами не вдається.

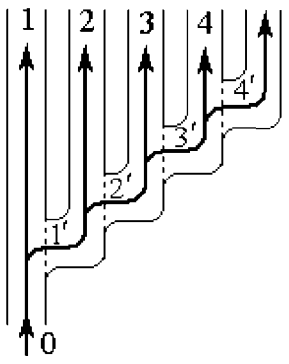


Рис. 5

Принцип ефузійного методу розділення ізотопів (але історично склалася не зовсім точна назва "дифузійний метод розділення

ізотопів") показаний на рис. 5. Потік газової суміші (позначений символом "0") розгалужується на дві частини, одна з яких пропускається через перегородку з порами (λ > розмірів пор). Оскільки молекули з меншою масою володіють більшою середньою швидкістю теплового руху, потік, що пройшов через перегородку, буде дещо збагачений легкими молекулами в порівнянні з початковим потоком. Цей збагачений потік (потік 1′) знову поділяється на дві частини, одна з яких, пройшовши через другу таку ж перегородку, збагачується додатково більш легкими молекулами. В результаті багаторазового повторення такого процесу вдається отримати газ, молекули якого містять переважно більш легкий ізотоп відповідного хімічного елементу.

На самостійне вивчення виносяться питання:
Поняття вакууму. Потік газу по трубах, об'ємна швидкість течії газу. Методи та установки одержання і вимірювання вакууму (малих тисків).

Питання 1-ї модульної контрольної роботи (колоквіум 1)

1. Абстракції, модельні уявлення і моделі в молекулярній фізиці. Методи вивчення систем з великою кількістю частинок.
2. Модель ідеального газу. Основні положення МКТ. Характер руху молекул і агрегатний стан речовини
3. Розміри і маси молекул. . Кількість речовини, молярна маса і число Авогадро. Тиск газу з точки зору МКТ.
4. Поняття про температуру як міру середньої кінетичної енергії молекул. Температурні шкали і типи термометрів.
5. Основні поняття теорії ймовірності. Ймовірність випадкової величини. Середні значення, функція розподілу ймовірності і густини ймовірності.
6. Мікро- і макропараметри статистичної системи. Статистичний ансамбль. Ергодична гіпотеза. Імовірність макростану, біноміальний розподіл. Флуктуація, її обчислення, імовірність появи флуктуації заданої величини.
7. Розподіл молекул за швидкостями (розподіл Максвелла). Вимірювання швидкостей молекул: досліди Штерна і Ламмерта.
8. Знаходження характерних швидкостей молекул з розподілу Максвелла: середня арифметична, середня квадратична та найімовірніша швидкості та взаємозв'язок між ними.
9. Незалежність температури від зовнішнього потенціального поля. Розподіл молекул у полі потенціальних сил (розподіл Больцмана). Барометрична формула. Атмосфера планет.
10. Розподіл молекул за кінетичною енергією (розподіл Максвелла-Больцмана).
11. Дослідна перевірка розподілу Больцмана та експериментальне визначення постійної Больцмана. Суть броунівського руху. Теорія Ейнштейна-Смолуховського та наслідки з неї.
12. Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії газу. Газокінетичне трактування температури. Ступені вільності молекули та розподіл енергії за ступенями вільності в молекулі.
13. Рівняння Клапейрона-Менделєєва. Основні закони ідеального газу, їх графічне зображення в різних координатах (p,V,T).
14. Кінематичні характеристики молекулярного руху: ефективний переріз зіткнень σ (імовірнісне трактування та модель жорстких сфер), середня довжина вільного пробігу λ, середнє число зіткнень молекул.
15. Розподіл молекул за довжинами вільного пробігу (розподіл Клаузіуса) та його експериментальна перевірка, визначення газокінетичних параметрів σ, λ.
16. Загальна характеристика явищ переносу. Узагальнене рівняння переносу.
17. Дифузія в газах. Рівняння Фіка. Визначення коефіцієнта дифузії.
18. Явище внутрішнього тертя в газах. Рівняння Ньютона. Визначення коефіцієнта в'зкості.

19. Теплопровідність газів. Рівняння Фур'є. Експериментальне визначення коефіцієнта теплопровідності.
20. Нестаціонарні процеси переносу. Час релаксації та його фізичний зміст. Взаємозв'язок між коефіцієнтами переносу.
21. Особливості дифузії, теплопередачі і внутрішнього тертя у розріджених газах. Явища в посудинах, розділених пористою перегородкою.
22. Поняття вакууму. Потік газу і об'ємна швидкість течії газу. Методи одержання і вимірювання вакууму.

Використані підручники та підручники для поглибленого вивчення лекційного матеріалу

1. Кучерук І.М. Загальний курс фізики. Т.1. Механіка. Молекулярна фізика. Термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – 520 с.
2. Бушок Г.Ф., Венгер Є.Ф. Курс фізики. Фізичні основи механіки. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Вища школа, 2002. – 336 с.
3. Кікоїн А.К., Кікоїн І.К. Молекулярна фізика. – К.: Рад-ка школа, 1968.- 477 с.
4. Савельев И.В. Курс общей физики. Т.1. Механика, колебания и волны, молекулярная физика. – М.: Наука, 1973. – 510 с.
5. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. - М.: Высшая школа, 1987.- 380 с.
6. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. - М.: Высшая школа, 1981.- 400 с
7. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. - М.: Наука, 1979.- 552 с.
8. Грошковский Я. Техника высокого вакуума.- М.: Мир, 1975.- 622 с.