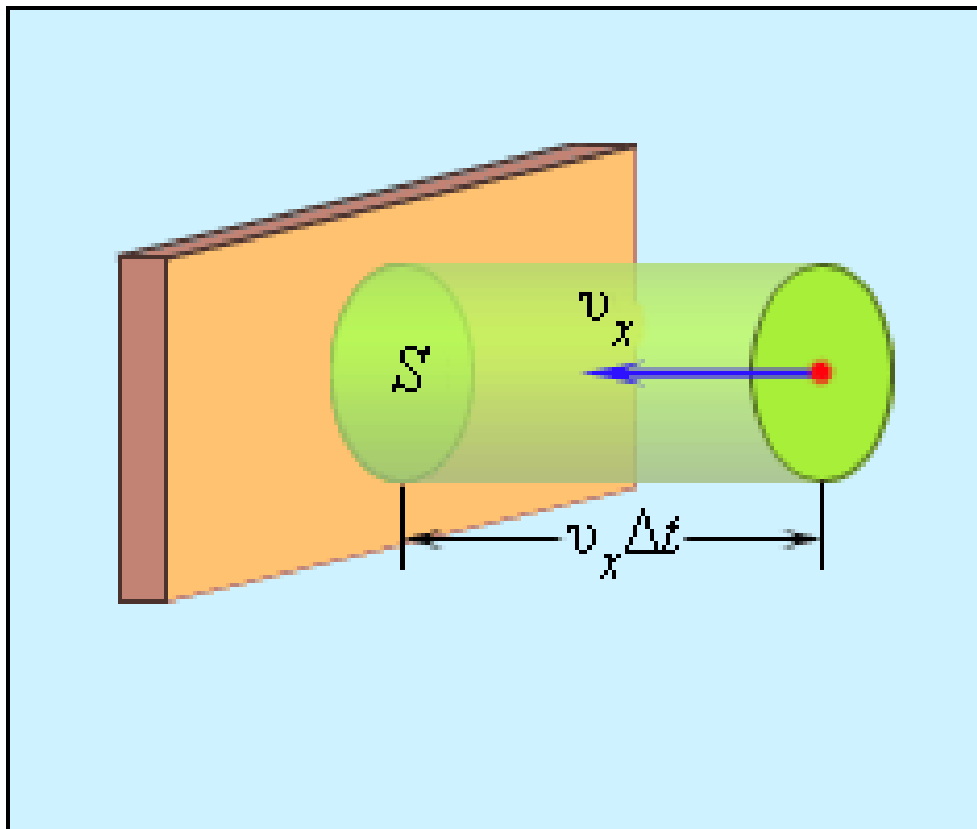


В.Ф. РУСАКОВ

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА



Вінниця 2018

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ЗАГАЛЬНОЇ ФІЗИКИ І ДИДАКТИКИ ФІЗИКИ

В. Ф. РУСАКОВ

МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА

Навчальний посібник

Частина I

Вінниця 2018

УДК 539.19(075.8)
Р 88

Рекомендовано рішенням Вченої ради Донецького національного університету
імені Василя Стуса
Протокол № від

Автор: *В. Ф. Русаков*, д-р фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри загальної фізики і дидактики фізики ДонНУ імені Василя Стуса.

Рецензенти: *Е. Є. Зубов*, д-р фіз.-мат. наук, с.н.с., головний науковий співробітник Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України;
В. Г. Крижановський, д-р технічних наук, професор, професор кафедри прикладної фізики і наноматеріалів ДонНУ імені Василя Стуса.

Русаков В. Ф.

Р 88 Молекулярна фізика: навчальний посібник / В. Ф. Русаков. – Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2018. – Частина I. – 88 с.

Посібник містить матеріал, що викладається студентам спеціальностей «Фізика та астрономія», «Середня освіта. Фізика», «Прикладна фізика та наноматеріали», «Комп'ютерні науки» та «Кібербезпека».

Він також може бути використаний студентами інших спеціальностей під час вивчення курсу молекулярної фізики.

УДК 539.19(075.8)

© Русаков В. Ф., 2018
© ДонНУ, 2018

Вступ

Предметом молекулярної фізики є вивчення будови та властивостей речовини, виходячи з так званих молекулярно-кінетичних уявлень. Згідно з цими уявленнями, всі тіла, незалежно від їхнього агрегатного стану, складаються з найдрібніших частинок – атомів і молекул, що знаходяться у стані неперервного хаотичного руху і взаємодіють між собою. Інтенсивність цього руху залежить від температури системи. З огляду на величезну кількість атомів, які беруть участь у русі, цілком очевидна безперспективність спроби описати такий рух на основі принципів класичної механіки. У посібнику, виходячи з молекулярно-кінетичної теорії, пояснюються різні факти, які спостерігаються експериментально, як результат сукупного руху та взаємодії молекул. Тобто розглядають не характеристики окремих молекул, а середні величини, що визначаються сукупним рухом величезного числа частинок. Такий підхід до вивчення властивостей систем великого числа частинок називається статистичним. Тому молекулярну фізику називають ще статистичною фізикою. Вивченню саме цих питань присвячено навчальний посібник. Поряд з якісним поясненням наведено детальний математичний опис фізичних процесів, що вивчаються.

Глава I. Статистична фізика

§ 1. Предмет молекулярної фізики

Всі речовини, як відомо, складаються з атомів і молекул, які знаходяться в неперервному хаотичному русі. Такий погляд на будову речовини виник не відразу – він формувався протягом століть роботою багатьох поколінь вчених.

Ще в античні часи (V ст. до н. е.) була висловлена гіпотеза про атомістичну будову речовини. Атоми розглядалися як найменші неподільні частинки речовини. Засновниками атомістичних поглядів на будову речовини вважаються Демокрит та Епікур – їхні роботи дійшли до нашого часу. Однак тоді ця гіпотеза, зі зрозумілих причин (відсутність відповідних пристроїв), не отримала експериментального підтвердження. Але критерієм істини є експеримент. Тому гіпотеза, не підтверджена експериментально, не може бути покладена в основу фундаментальної теорії. В силу зазначених причин атомістична гіпотеза про будову речовини розвитку не отримала і практично була забута.

Відродження атомістичних поглядів на будову речовини спостерігається з XVII століття, основну роль тут відіграли роботи Бойля і Ньютона.

У середині XVIII століття, головним чином дослідженнями М. В. Ломоносова, були, по суті, закладені основи сучасної молекулярно-кінетичної теорії. Йому належить перше наукове пояснення природи теплоти: «Теплота – суть коловоротний рух частинок матерії – молекул».

Однак визнання молекулярно-кінетична теорія отримала аж через 100 років. У XIX столітті був розвинений строго науковий підхід до проблем молекулярно-кінетичної теорії. У роботах Клаузіуса, Максвелла і Больцмана були розроблені основи кінетичної теорії газів. Підхід будувався на основі загальних принципів – законах збереження енергії й імпульсу з використанням методів теорії ймовірностей. Отримані результати верифікувались експериментом. Але і в цей час були противники атомістичних уявлень.

Наприклад, Е. Мах і В. Освальд заперечували існування атомів, вважаючи їх не більше ніж плодом людських фантазій, а різноманіття явищ природи зводили тільки до енергетичних уявлень, які були покладені в основу теорії, що отримала назву «Енергетизм». Пізніше ця теорія була відхилена і сьогодні має лише історичний інтерес.

Остаточна перемога молекулярно-кінетичної теорії наступила після появи робіт французького фізика Перрена, який у 1908 році експериментально досліджував броунівський рух. На підставі цих експериментів пізніше була знайдена важлива в молекулярній фізиці стала величина: число молекул в 1 молі речовини – число Авогадро: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

У кінці ХІХ ст. були відкриті закони електролізу та хімічних реакцій, стало відомо, що в молі будь-якої речовини міститься однакове число молекул і, таким чином, остаточно встановився погляд на природу речовини як на дискретну структуру.

Спостереження таких явищ, як броунівський рух, дифузія, теплове розширення є непрямым підтвердженням молекулярно-кінетичної теорії, вони можуть бути пояснені із застосуванням елементів теорії поля, тобто з точки зору континуальних уявлень.

Броунівський рух може бути пояснений на підставі флуктуацій неперервного середовища (континуального) – поля; і швидше доводить існування флуктуаційних процесів (випадкової зміни густини середовища у малих об'ємах).

Дифузія може бути пояснена на основі принципу суперпозиції континуального середовища. Теплове розширення – здатністю поля займати (формально) весь доступний простір.

Потрібно було пряме спостереження. Однак спостереження окремих молекул досить важке. Простіше спостерігати пучки атомів або молекул.

У 1920 р. був поставлений дослід Штерна. У найпростішому варіанті експериментальний прилад складався з двох коаксіальних циліндрів,

усередині яких створювався вакуум. По осі циліндрів був натягнутий платиновий дріт, покритий сріблом (рис. 1). По ньому пропускався струм,

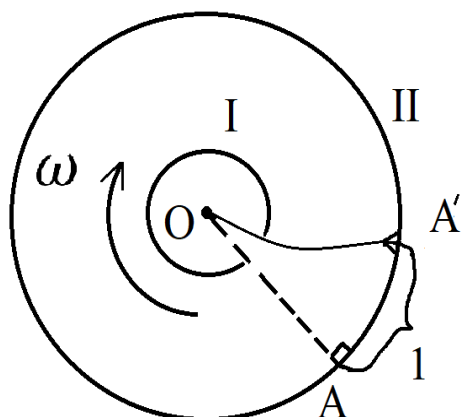


Рис. 1

внаслідок чого дріт нагрівався, і з нього випаровувалося срібло. У внутрішньому циліндрі була вузька поздовжня щілина. Зовнішній циліндр був скляний і охолоджувався. Атоми срібла, яке випаровувалося, проходили через щілину в першому циліндрі і конденсувались на другому, утворюючи чітке зображення щілини A . Вся система потім приводилася в

обертальний рух. За таких умов, поки атоми срібла дійдуть до другого циліндра, він встигає повернутися, і зображення щілини A' зміщується на відстань l , крім того, оскільки швидкості атомів мають різні величини, це зображення виявиться розмитим. Знаючи l , R_2 , R_1 та ω , можна знайти швидкість атомів. Швидкість визначається стандартним виразом: $v = (R_2 - R_1)/t$, а час визначається за величиною зміщення зображення щілини $l = \omega R_2 t$. Якщо вважати, що атоми рухаються із середньою тепловою швидкістю, то дані експерименту збігаються з результатами, отриманими з молекулярно-кінетичної теорії:

$$\bar{v} = \frac{\omega R_2 (R_2 - R_1)}{l}.$$

Сукупність усіх наявних експериментальних фактів дозволяє стверджувати достовірність факту молекулярної будови речовини.

Таким чином, ми підійшли до предмета молекулярної фізики: вона вивчає властивості речовини, обумовлені її молекулярною будовою. Усі складні речовини складаються з порівняно невеликої кількості простих речовин – хімічних елементів. Хімічні елементи зведені у єдину таблицю –

таблицю Менделєєва. На сьогоднішній день налічується 118 елементів. Елементи з атомним номером до 92 включно зустрічаються у природному стані, усі інші синтезовані штучно.

Атом – найдрібніша неподільна частинка хімічного елемента (розділивши атом, отримаємо нові хімічні елементи). Атом складається з важкого позитивно зарядженого ядра, навколо якого обертаються негативно заряджені електрони. Вони утворюють так звану електронну оболонку атома. В цілому атом нейтральний, тому що заряд ядра дорівнює сумарному заряду електронів, які входять до його складу. Хімічні елементи розрізняються складом ядер, тоді як електрони є тотожними частинками. Електрони – легкі частинки, маса електрона майже у 2000 разів менша за масу структурних частинок ядра – протона і нейтрона. Незважаючи на те, що об'єм ядра значно менший за об'єм усього атома, майже уся маса атома зосереджена у ядрі. Сили взаємодії в атомах мають, головним чином, електричну природу – це електрична взаємодія електронів з ядром і між собою.

Атоми взаємодіють між собою. Внаслідок цієї взаємодії можуть виникати нові утворення – молекули. Взаємодія між атомами в молекулах називається хімічною взаємодією, вона має електричну природу. Молекула – найдрібніша неподільна частинка хімічної речовини. Молекул, а отже, різних хімічних речовин, у природі існує величезна кількість. Оскільки молекули складаються з декількох атомів, вони можуть мати різноманітну форму. У простішому випадку, при розгляді ідеального газу, їх вважають кульками. При об'єднанні атомів у молекули, в загальному випадку змінюється конфігурація їхніх електронних оболонок. Ці питання вивчає квантова механіка, вони не можуть бути пояснені в межах класичної фізики. Молекули, як і атоми, взаємодіють між собою силами притягіння і відштовхування. Сили взаємодії між молекулами називають ван-дер-ваальсовими, вони також мають електричну природу. В залежності від величини сил притягіння між молекулами речовини можуть знаходитись у різних агрегатних станах: газоподібному, рідкому і твердому.

Так би мовити, атом – паспорт хімічного елемента, молекула – паспорт хімічної речовини.

Атоми і молекули мають малі розміри $d_{\text{хар}} \approx 10^{-10}$ м, вони набагато менше середньої відстані між молекулами (слід зазначити, що у природі існують молекули значно більших розмірів, наприклад, молекули ДНК, розмір яких сягає 100–400 мкм). Середня відстань між молекулами повітря за нормальних умов ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T = 273,15$ К) може бути визначена так: $l = (V_{\mu}/N_A)^{-1/3} = 33 \cdot 10^{-10}$ м, що у десятки разів перевищує розміри самих молекул, $V_{\mu} = 22,4 \cdot 10^{-3}$ м³ об'єм 1 моля ідеального газу за нормальних умов, він однаковий для усіх газів, N_A – число Авогадро. Тут припущено, що кожна молекула міститься в кубі, ребро якого дорівнює середній відстані між молекулами.

На завершення цього параграфа сформулюємо основні положення молекулярної фізики, які є узагальненням великої кількості експериментальних фактів:

- 1) Усі тіла складаються з атомів або молекул.
- 2) Атоми і молекули знаходяться у стані безперервного хаотичного руху, який є їхньою невід'ємною властивістю.
- 3) Атоми і молекули взаємодіють між собою силами притягіння і відштовхування, величина яких залежить від відстані між ними.

Надалі будемо користуватися поняттям макросистеми. Це система, яка складається з великої кількості частинок. Число частинок N у молекулярній фізиці вважається великим, якщо $\ln N \gg 1$. Наприклад, в 1 см³ повітря за нормальних умов міститься $n_n = 2,7 \cdot 10^{19}$ молекул (число Лошмідта), тоді, після логарифмування, отримаємо: $\ln n_n \approx 19 \ln 10 \gg 1$, тобто це макросистема.

§ 2. Статистичні та термодинамічні закономірності в системі великого числа частинок

Рух кожної окремої молекули підпорядковується законам механіки. Однак ми маємо справу з величезним числом молекул, що рухаються

хаотично, і поведінка системи не визначається поведінкою окремих частинок. Це якісно нова властивість. Такий рух виглядає як низка випадкових подій. Закономірності, притаманні такому роду рухів, називаються статистичними, а невпорядкований (хаотичний) рух – тепловим.

Здавалося б, систему можна розглядати, використовуючи динамічний підхід, записавши для кожної частинки рівняння її руху і розв'язавши їх. Положення і швидкості частинок в будь-який момент часу дають найбільш повну та детальну інформацію про систему частинок. Однак вся ця інформація у своєму безпосередньому вигляді неосяжна, більше того, навіть її фіксація технічно нездійсненна, і вже зовсім на тепер технічно нездійсненна її обробка.

Наприклад, число молекул в 1 см^3 повітря при нормальних умовах $n_l = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Щоб зафіксувати положення всіх частинок, потрібно записати $6 \cdot 2,7 \cdot 10^{19}$ чисел (для завдання положення частинки довільної форми необхідно задати 6 координат). Якщо їх записувати зі швидкістю 10^6 шт/с, то потрібен буде час, якій дорівнює $6 \cdot 2,7 \cdot 10^{13} \text{ с} \approx 6$ мільйонів років ($1 \text{ рік} = 3,15 \cdot 10^7 \text{ с}$). Якщо обробляти цю інформацію зі швидкістю 10^6 с^{-1} , то потрібно буде 21 мільйон років, і це лише для молекул в 1 см^3 . Така інформація не буде мати жодного сенсу. З цих даних витікає безперспективність спроб обробки інформації про молекули, з яких складається макросистема, динамічними методами. Але не це головне, сама по собі ця інформація не придатна для теоретичного аналізу і, тим більше, є некорисною з практичної точки зору. Тобто динамічний опис системи багатьох частинок (макросистеми) нездійснений з технічної, непридатний з теоретичної та є некорисним з практичної точок зору.

Отже, для опису системи багатьох частинок інформація повинна мати узагальнений характер і стосуватися не окремих частинок, а сукупності великого числа частинок. Такий метод опису, в якому властивості макроскопічних тіл вивчаються як наслідок хаотичного руху частинок, з яких вони складаються, називається статистичним. Закономірності поведінки

великого числа частинок називаються статистичними закономірностями. При цьому виходять із молекулярної будови речовини.

Систему багатьох частинок можна розглядати й інакше, без урахування її внутрішньої структури і процесів, які протікають на мікроскопічному рівні. При такому підході використовуються поняття і фізичні величини, які належать до системи в цілому. Так, для опису ідеального газу у стані рівноваги використовуються такі параметри (макропараметри), як тиск, об'єм і температура. Ці параметри не є незалежними, рівняння, яке їх зв'язує $F(P, V, T) = 0$, називається рівнянням стану системи. Теорія будується на деяких загальних положеннях (наприклад, законах збереження). За своїм характером така теорія є феноменологічною (феноменологія – вчення про явища). Такий підхід називається термодинамічним. Співвідношення між макроскопічними параметрами встановлюються експериментально.

Статистичний і термодинамічний методи вивчення систем великої кількості частинок взаємно доповнюють один одного. Зазвичай використовується комбіноване застосування обох методів для отримання найбільш повного опису системи багатьох частинок.

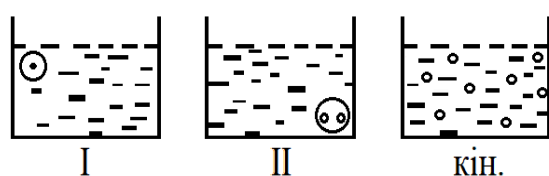


Рис. 2

Зі сказаного раніше про статистичні закономірності зрозуміло, що поведінка макросистеми не визначається однозначно її початковим станом.

При різних початкових станах кінцевий стан може бути одним і тим самим. Якщо взяти дві склянки з чистою водою і ввести в них по крапельці чорнил, в один – зліва – у верхні шари, а в другий – праворуч – ближче до дна, то через деякий час результат буде один і той самий: вода в обох склянках буде рівномірно забарвлена (рис. 2.) Тобто макросистема здатна забувати свій початковий стан (така властивість називається склеротичністю системи). Без зміни зовнішніх умов у кінцевому стані макросистема може перебувати скільки завгодно довго. Такий стан макросистеми називається рівноважним.

Тобто, якщо макросистема прийшла у рівноважний стан, то без зовнішніх впливів цей стан змінюватися не буде, хоча імпульси і координати окремих частинок (внаслідок теплового руху) змінюються неперервно. Такий стан макросистеми називається стаціонарним. Саме такі стани ми і будемо вивчати. Характерною особливістю стаціонарних станів є можливість їх опису невеликим числом, так званих, макропараметрів.

§ 3. Макропараметри

Отже, ми з'ясували, що характерною властивістю рівноважного стану є можливість його опису невеликим числом макропараметрів, причому макропараметри – це середні величини, що характеризують поведінку системи великого числа частинок.

Почнемо з тиску, який визначимо як середню силу, яка діє на одиничну площадку з боку молекул внаслідок їхнього теплового руху. Детальний розгляд тиску буде подано у наступному параграфі.

Наступним параметром є питомий об'єм (це об'єм, який припадає на одиницю маси) або густина (величина, обернена до питомого об'єму). Густина речовини – це маса, яка припадає на одиницю об'єму: $\rho = nm_0$, тут n – концентрація молекул, m_0 – маса однієї молекули. Густини рідин і твердих тіл лежать у порівняно вузькому інтервалі ($10^4 \div 10^3$) кг/м³. Найвища густина матерії – це густина атомного ядра $\rho_{\text{яд}} \approx 10^{17}$ кг/м³. Густина газу змінюється у досить широких межах: $\rho_{h=0}^b \approx 1,3$ кг/м³, $\rho_{h=20\text{км}}^b = 9 \cdot 10^{-2}$ кг/м³ – густина повітря на поверхні Землі і на висоті 20 км, відповідно. Для порівняння: густина міжзоряного газу $\rho \sim 10^{-20}$ кг/м³. У газах, як показано вище, середня відстань між частинками набагато більша за їх розміри.

Наступним макропараметром є температура. Поняття температури виникло з суб'єктивних відчуттів, «холодне»–«гаряче». З точки зору термодинаміки, температура – фізична величина, що характеризує напрямок

теплообміну. Енергія, що передається шляхом теплообміну, називається кількістю теплоти. У разі збігу температур $T_1 = T_2$, теплообмін відсутній. На цьому заснований метод вимірювання температур. Прилад для вимірювання температури – термометр – приводять у контакт з тілом, температуру якого потрібно виміряти, і чекають, поки припиниться теплообмін між тілом і термометром.

З точки зору молекулярно-кінетичної теорії температура характеризує середню кінетичну енергію молекул, для одноатомних молекул: $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$, тобто у процесі теплообміну вирівнюються середні кінетичні енергії молекул. Як тільки $\langle E_1 \rangle = \langle E_2 \rangle$, теплообмін припиняється. Таким чином, температура у статистичній фізиці є мірою середньої кінетичної енергії молекул. Теплообмін відбувається внаслідок зіткнень між молекулами у процесі їхнього хаотичного руху. Своєрідність температури як фізичної величини полягає в тому, що вона не є величиною адитивною. Температура – макроскопічна величина, що характеризує стан макросистеми. Тому не можна говорити про температуру однієї або кількох молекул.

Для вимірювання температури користуються тим, що при її зміні тіла змінюють свої властивості. Вимірюючи зміни відповідних величин, визначають температуру. Тому для створення приладу, що вимірює температуру, – термометра – обирають яку-небудь речовину (термометричну речовину) і певну величину, що характеризує властивості речовини (термометричну величину). Вибір першого і другого значною мірою довільний, звідси різноманіття наявних термометрів.

Сучасна термометрія заснована на температурній шкалі ідеального газу, що встановлюється за допомогою газового термометра, який використовують як еталон. Газовий термометр являє собою посудину, наповнену ідеальним газом (наприклад, воднем), з'єднану з манометром для вимірювання тиску. Вимірювання проводяться при сталому об'ємі (ізохорно). Вимірюючи зміну тиску, можна визначити температуру. Однак попередньо термометр необхідно

проградувати. Для цього вибирають так звані реперні точки, температура яких є сталою, за певних умов, і припускають, що тиск зростає прямо пропорційно температурі, тобто виконується закон Шарля для ідеального газу. В якості реперних точок вибирають температури плавлення льоду і кипіння води при нормальному атмосферному тиску. Таким чином можна знайти відношення температур

$$\frac{P_k}{P_n} = \frac{T_k}{T_n}.$$

На підставі багаторазових вимірювань було знайдено:

$$\frac{P_k}{P_n} = 1,3661.$$

Тоді і $\frac{T_k}{T_n} = 1,3661$, якщо за одиницю виміру температури прийняти 1К, соту частку температурного інтервалу між точкою плавлення льоду і кипіння води, при нормальному атмосферному тиску, то $T_k - T_n = 100\text{K}$. Розв'язавши ці два рівняння знайдемо температуру.

При такому виборі температура плавлення льоду буде дорівнювати $T_n = 273,15\text{K}$, а температура кипіння води – $T_k = 373,15\text{K}$.

Нарівні з наведеною температурною шкалою, яку запропонував Кельвін і яка носить його ім'я, або ще називається абсолютною температурною шкалою, використовується шкала Цельсія. Одиниці виміру в обох шкалах співпадають, а температури зв'язані співвідношенням:

$$t = (T - 273,15) \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Для точних наукових вимірів встановлена міжнародна температурна шкала, яка заснована на одинадцяти добре відтворюваних реперних точках, в

інтервалах між ними для вимірювання температури використовуються різні термометричні речовини.

Середня кінетична енергія пов'язана з температурою через сталу Больцмана: $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, тобто стала Больцмана зв'язує температуру й енергію, або макро- і мікропараметри, в цьому сенсі її можна назвати містком між макро- і мікросвітом.

§ 4. Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії. Рівняння стану ідеального газу

Молекулярно-кінетична теорія дозволяє встановити зв'язок між макропараметрами системи та параметрами, які характеризують хаотичний рух її молекул.

Розглянемо причину виникнення тиску газу на стінку посудини, в якій він міститься, на прикладі ідеального газу, який знаходиться у стані рівноваги. У моделі ідеального газу передбачається таке:

1) розміри молекул малі порівняно із середньою відстанню між ними (це означає, що власним об'ємом молекул можна знехтувати у порівнянні з об'ємом, в якому він міститься, тобто це досить розріджений газ);

2) взаємодія між молекулами відбувається безпосередньо в момент зіткнення і, причому, за законами абсолютно пружного зіткнення (інакше кажучи: сили діють тільки в момент безпосереднього контакту).

Будемо вважати, що газ у посудині знаходиться у стані рівноваги. Тиск газу на стінку посудини обумовлений взаємодією з нею молекул газу. У процесі цієї взаємодії імпульси частинок змінюються, і стінка отримує імпульс, який дорівнює зміні імпульсу частинок, які з нею провзаємодіяли. За другим законом Ньютона, сила, яка діє на стінку, дорівнює зміні імпульсу всіх частинок, які провзаємодіяли зі стінкою в одиницю часу. Усереднивши силу, яка діє на одиницю площі стінки посудини, отримаємо тиск.

Почнемо із визначення зміни імпульсу однієї частинки в результаті її зіткнення зі стінкою. Розглянемо частинку, яка рухається під довільним кутом α до стінки площею S , (рис. 3). Оскільки взаємодія відбувається за законами

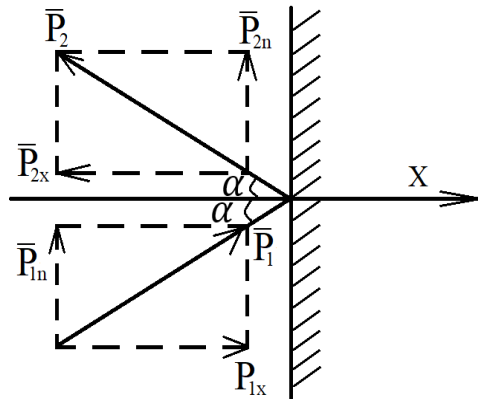


Рис. 3

абсолютно пружного зіткнення, молекула відіб'ється від стінки під тим же кутом. Розкладемо імпульс на дві складові: перпендикулярну до стінки \vec{P}_{1x} і ту, що лежить у площині стінки \vec{P}_{1n} . Систему координат виберемо так: вісь OX спрямуємо перпендикулярно стінці, як показано на рисунку 3, а осі OY і OZ лежать у площині стінки (на рисунку не показані). Внаслідок пружного зіткнення молекули зі стінкою посудини перпендикулярна складова її імпульсу, не змінюючись за модулем, змінить напрямок на протилежний, а поздовжня складова імпульсу молекули не зміниться взагалі. Таким чином, зміна x – складової імпульсу однієї частинки, в результаті її взаємодії зі стінкою, є:

$$\delta P_x = -mv_x - mv_x = -2mv_x. \quad (I.1)$$

Відповідно до третього закону Ньютона, стінка отримує такий самий за величиною, але протилежно спрямований імпульс сили:

$$\delta \pi = -\delta P_x = 2mv_x, \quad (I.2)$$

тут m – маса однієї молекули, v_x – x – проекція її швидкості.

Будемо вважати, що газ складається з однакових молекул. Щоб знайти імпульс, який отримує стінка за час Δt , необхідно вираз (I.2) помножити на число частинок, які провзаємодіють зі стінкою за цей проміжок часу.

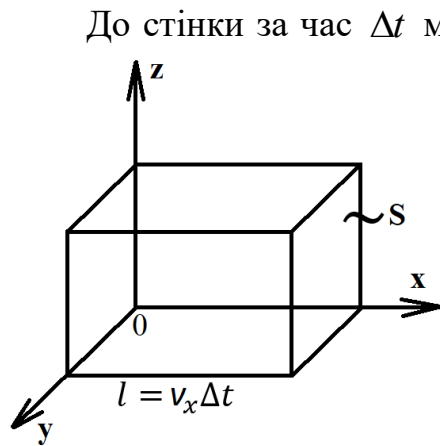


Рис. 4

До стінки за час Δt можуть дійти частинки, які знаходяться від неї на відстані не більше ніж $l = v_x \Delta t$. Це шлях, який пройде частинка за час Δt , тобто зі стінкою можуть провзаємодіяти частинки, які містяться в об'ємі $V = lS = v_x S \Delta t$. Якщо концентрація молекул n , то всього в цьому об'ємі міститься $N' = nV = n v_x S \Delta t$ молекул.

Газ, як вказано вище, знаходиться у стані рівноваги, тобто усі напрямки руху молекул рівноймовірні. Це означає, що половина усіх частинок, які мають відмінну від нуля x -проекцію швидкості, рухається до стінки, а друга – від неї. Таким чином, за вказаний проміжок часу зі стінкою провзаємодіє число частинок, яке дорівнює половині усіх частинок N' , які містяться у вказаному об'ємі:

$$N = \frac{1}{2} N' = \frac{1}{2} n v_x S \Delta t. \quad (\text{I.3})$$

Повний імпульс, отриманий стінкою, буде:

$$\Delta \pi = \delta \pi \cdot N = 2 m v_x \cdot \frac{1}{2} n v_x S \Delta t. \quad (\text{I.4})$$

Використовуючи (I.4), легко знайти середню силу:

$$\langle F \rangle = \left\langle \frac{\Delta \pi}{\Delta t} \right\rangle = n m \langle v_x^2 \rangle S. \quad (\text{I.5})$$

Враховуючи, що в силу рівноправності всіх напрямків руху середнє значення x -проекції швидкості утричі менше середнього значення квадрата швидкості $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$, отримаємо:

$$P = \frac{\langle F \rangle}{S} = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \langle E_k \rangle, \quad (I.6)$$

де $\langle E_k \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}$ – середня кінетична енергія молекул.

Рівняння (I.6) вперше було отримано Клаузіусом у 1857 р. і називається рівнянням Клаузіуса, або основним рівнянням молекулярно-кінетичної теорії. Воно зв'язує макроскопічний параметр газу – тиск з мікроскопічним параметром – середньою кінетичною енергією однієї молекули.

Згадаємо, що з точки зору статистичної фізики для одноатомних газів:

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (I.7)$$

Підставивши вираз (I.7) у (I.6), знайдемо:

$$P = nkT. \quad (I.8)$$

Рівняння (I.8) називається рівнянням стану ідеального газу, воно зв'язує між собою макроскопічні параметри. Йому можна надати різну форму, якщо згадати, що $n = N/V$, $N = \nu N_A$, $N_A \cdot k = R$, $\nu = m/\mu$, де n – концентрація молекул газу, N – повне число частинок в системі, V – об'єм, який займає ідеальний газ, N_A – число Авогадро, ν – кількість речовини, R – універсальна газова стала, m – маса газу, μ – його молярна маса. Комбінуючи вказані величини, можна отримати різні форми рівняння стану ідеального газу:

$$PV = \nu N_A kT, \quad (I.9)$$

$$PV = \nu RT, \quad (I.10)$$

$$PV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (I.11)$$

Останнє співвідношення називають рівнянням Менделєєва–Клапейрона. З цих рівнянь, при відповідних умовах, можна отримати газові закони Бойля–Маріотта, Шарля і Гей–Люссака.

§ 5. Характерні особливості макроскопічних систем

Типові макросистеми містять понад 10^{25} атомів. Найпростіший приклад макросистеми – однорідний газ. Якщо його густина мала, то газ можна вважати ідеальним, знехтувати енергією взаємодії між частинками, знехтувати їхніми розмірами, тобто вважати, що відстані між ними багато більші за власні розміри і, що взаємодіють частинки за законами абсолютно пружного удару, $t_{\text{вз}} \ll \tau$ - часу вільного пробігу. Ізольованою називається система, яка не взаємодіє із зовнішнім середовищем.

Розглянемо ізольований газ, який складається з N молекул, які знаходяться в посудині об'ємом V . Розділимо посудину уявно на дві половини. У кожній з них буде міститися n_1 і n_2 молекул. Якщо газ знаходиться у стані рівноваги і число частинок

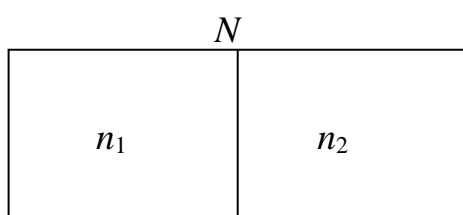


Рис. 5

N велике, то із загальних міркувань зрозуміло,

що $n_1 \approx n_2 = \frac{1}{2}N$. Виникає питання, чи може виникнути ситуація, коли всі N частинок зберуться в одній половині посудини? Якщо ми маємо справу зі статистичною системою, то потрібно використовувати і відповідний апарат. При цьому слід говорити лише про ймовірність такої події. І, отже, потрібно дати визначення ймовірності, яке справедливе при кінцевому наборі подій. При цьому подіями або випадками в теорії ймовірності називають будь-які явища, щодо яких має сенс ставити питання, можуть вони відбуватися чи ні. Сукупність умов, у результаті яких з'являється та чи інша подія, називається випробуванням. Подія називається випадковою, якщо в результаті випробування вона може як відбутися, так і не відбутися.

Ймовірністю події A називається відношення числа рівноможливих випадків, сприятливих цій події n_A , до числа всіх рівноможливих випадків, які можуть зустрітися при випробуванні n .

$$P_A = \frac{n_A}{n}.$$

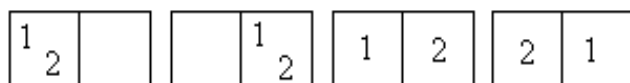
Приклад: ймовірність випадання орла при киданні монети $P = \frac{1}{2}$.

Щоб відповісти на поставлене запитання про можливість виникнення ситуації, коли всі N частинок зберуться в одній половині посудини, скористаємося методом математичної індукції.

1. Нехай у посудині 1 молекула. Для неї можливі 2 конфігурації. Конфігурація – будь-який можливий розподіл молекул. Молекула буде або в правій, або в лівій половині посудини. Тоді

$$P_{\text{л}} = P_{\text{п}} = \frac{1}{2}.$$

2. Дві молекули – кожна з них може опинитися в будь-якій половині



посудини. Повне число конфігурацій визначається числом можливих варіантів розподілу

молекул за двома половинами посудини: обидві в лівій половині, обидві в правій і т. д.

$$2 \times 2 = 2^2 = 4,$$

$$P_{\text{л}} = \frac{1}{2^2} = \frac{1}{4}.$$

Для кожного положення однієї молекули існує два положення іншої.

3. При $N = 3$ число можливих конфігурацій:

$$2 \times 2 \times 2 = 2^3 = 8, P_L = 1/8.$$

4. При N молекулах число можливих конфігурацій 2^N . При цьому ймовірність того, що всі частинки зберуться в одній лівій половині $P_L = \frac{1}{2^N}$, оскільки із 2^N можливих конфігурацій тільки одна приводить до бажаного результату.

Якщо нас цікавить ситуація, коли n молекул із N буде знаходитися в одній половині, потрібно знайти число можливих конфігурацій, що приводять до бажаного результату. Щоб це число визначити, потрібно знайти число можливих поєднань з N по n , яке, як відомо з комбінаторики, визначається формулою

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Ймовірність того, що n молекул із загальної кількості молекул N будуть знаходитися, наприклад, в лівій половині

$$P_L(n) = \frac{C_N^n}{2^N}.$$

Розглянемо приклад з $N = 4$ і визначимо ймовірності того, що в лівій половині не буде частинок, буде одна частинка, дві і т. д. $C_4^0 = 1$, оскільки $0! = 1$. Тоді

$$C_4^1 = \frac{4!}{1!(4-1)!} = 4; C_4^2 = \frac{4!}{2!2!} = 6; C_4^3 = \frac{4!}{3!1!} = 4; C_4^4 = \frac{4!}{4!0!} = 1.$$

$$P_4 = P_0 = \frac{1}{16} = \left(\frac{1}{2^4}\right); P_3 = P_1 = \frac{4}{16} = \frac{1}{4}; P_2 = \frac{6}{16} = \frac{3}{8}.$$

Звідси отримуємо таке співвідношення між ймовірностями розподілу молекул по половинках посудини:

$$P_2 > P_3 = P_1 > P_4 = P_0.$$

Таким чином, ймовірність неоднорідного розподілу менша, ніж ймовірність однорідного, причому вона тим менша, чим більша неоднорідність.

Чим вища неоднорідність, тим більша впорядкованість, тим рідше такі стани реалізуються.

Ймовірність однорідного розподілу тим вища, чим більше N , такий розподіл називається випадковим або хаотичним.

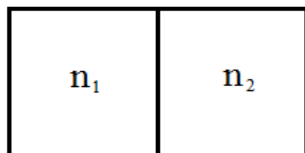
Проведемо деякі чисельні оцінки. У розглянутому випадку чотирьох молекул у середньому в одному випадку із 16 всі молекули збираються в лівій половині посудини. Проводячи кінозйомку з частотою 16 кадрів у секунду, в середньому на одному із 16 кадрів будемо бачити ситуацію, коли усі частинки будуть знаходитися у лівій половині посудини. Такі флуктуації, тобто відхилення від однорідності, зустрічаються досить часто. Якщо взяти $N = 80$, то $2^{80} \approx 10^{24}$. Ймовірність упорядкованого стану, тобто всі молекули зліва, $P_{\text{л}} = 1/10^{24}$. Щоб реально побачити таку ситуацію, то, проводячи зйомку зі швидкістю 10^6 кадр/с, довелося б затратити приблизно $2 \cdot 10^{11}$ років, щоб побачити бажану ситуацію, що значно перевищує вік Землі ($\sim 6 \cdot 10^9$ років). Гіббс, один із основоположників статистичної фізики, в таких випадках казав, що все може статися, тільки іноді доведеться дуже довго чекати.

Таким чином, якщо число частинок велике, то відхилення від однорідного розподілу (флуктуації), відповідні неоднорідному розподілу, виникають досить рідко (майже ніколи).

§ 6. Рівновага та необоротність

У стані рівноваги, як показано вище, частинки рівномірно розподіляються по об'єму $n_1 \approx n_2 \approx N/2$. Причому число частинок у кожній половині посудини

флюктує біля значення $n = \frac{1}{2}N$. Такий стан не залежить від моменту початку спостереження. Він не залежить від часу. Таким чином, система знаходиться у стані рівноваги, якщо її макростан не залежить від часу. Час, протягом якого

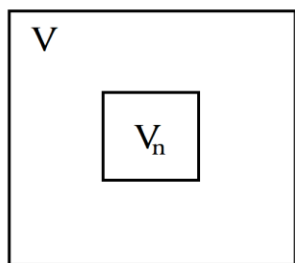


система приходить у стан рівноваги, називається часом релаксації. До встановлення рівноваги приводить хаотичний рух частинок і зіткнення

між ними. Дослід показує, що будь-яка система, надана сама собі, обов'язково прийде до стану рівноваги – найбільш випадкового розподілу молекул. Цей факт вказує на напрямок протікання самодовільного процесу – від менш випадкового розподілу до більш випадкового, причому такий процес необоротний, тому що оборотний йому неможливий, точніше, малоімовірний. Приклад: газ у посудині з перегородкою, яку прибирають, рівномірно розподіляється по всьому об'єму і ніколи самодовільно не збирається в одній половині, точніше, ймовірність такої події з ростом числа частинок прямує до нуля.

§ 7. Флюктуації густини в газі

Нехай в об'ємі V міститься N молекул. Виділимо в V малий об'єм V_n (рис. 6), число частинок у ньому в середньому дорівнюватиме концентрації частинок, помноженій на величину об'єму:



$$\langle n \rangle = \frac{N}{V} V_n.$$

Рис. 6

Величина флюктуації, тобто відхилення значення величини, яка спостерігається, від її середнього значення ϵ :

$\Delta n = n - \langle n \rangle$. Якщо $V_n = \frac{1}{2}V$, тоді $\langle n \rangle = \frac{1}{2}N$, якщо N велике, то $\langle n \rangle$ велике і,

як ми бачили, $|\Delta n| \ll \langle n \rangle$. Нехай тепер $V_n \approx 10^{-14} \text{ см}^3$, газ у ньому буде, тим не менше, макросистемою, тому що об'єм атома $V_a \approx 10^{-24} \text{ см}^3$. Нехай виділений об'єм знаходиться в атмосфері Землі. Тоді характерний лінійний розмір цього об'єму буде порівнянний з довжиною хвилі видимого світла. Якщо число частинок у кожному такому об'ємі однакове, тобто середовище просторово однорідне, світло буде проходити без розсіювання (як крізь скло). Однак газ у верхніх шарах атмосфери розріджений, число частинок у такому об'ємі буде не дуже великим, і в цьому випадку не можна нехтувати флуктуаціями густини, які приведуть до неоднорідності середовища, і світло буде розсіюватися на неоднорідностях. З оптики відомо, що коефіцієнт розсіювання світла пропорційний ω^4 , ω – частота світлової хвилі, тобто найбільше розсіюються високочастотні складові природного світла (видимого спектра), саме цим пояснюється блакитний колір неба. Таким чином, за відсутності флуктуацій небо було б чорним, яким його бачать космонавти. Блакитний колір неба – доказ існування флуктуацій густини в малих об'ємах.

§ 8. Основні відомості з теорії ймовірностей

У попередньому параграфі ми бачили, що випадкові події підпорядковані статистичним закономірностям. Такі закономірності вивчає теорія ймовірностей. Поряд з даним там визначенням ймовірності для рівноможливих подій існує так зване частотне визначення ймовірності для довільного набору випадкових подій

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}.$$

Ймовірністю появи події A називається границя відношення числа випадків N_A , коли випадала подія A , до загальної кількості випробувань N , при прямуванні останнього до нескінченності.

Класифікація подій

1. Достовірна – подія, яка обов’язково відбудеться $P = 1$.
2. Неможлива – подія, яка не відбувається ніколи $P = 0$.
3. Несумісні події – одночасна їх поява неможлива.
4. Рівноможливі події – ймовірності їх реалізації однакові.
5. Протилежні події – якщо дві події несумісні і єдино можливі.

Теорема додавання ймовірностей (або – або)

Нехай є дві події A і B . Подія, яка полягає в тому, що станеться, або подія A , або подія B , називається сумою подій $C = A + B$. Нехай у результаті N іспитів подія A з’явилась N_A разів, а подія B – N_B разів. Ймовірність настання події C є:

$$P(A + B) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A + N_B}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{N_A}{N} + \frac{N_B}{N} \right) = P(A) + P(B),$$

тобто ймовірність випадання або події A , або події B дорівнює сумі ймовірностей випадання цих подій.

Нехай нас цікавить поява або 7 або туза пік. Тоді $P(C) = \frac{1}{32} + \frac{1}{32} = \frac{1}{16}$.

У ящику 50 куль: 20 синіх, 5 жовтих, 10 червоних, 15 зелених. Знайти ймовірність вилучення синьої, жовтої або червоної кулі

$$P(C) = \frac{2}{5} + \frac{1}{10} + \frac{1}{5} = \frac{7}{10}.$$

Теорема множення ймовірностей (і – і)

Нехай маємо незалежні події A і B . Подія C , яка полягає в тому, що станеться і подія A , і подія B , називається добутком подій.

Ймовірність того, що і подія A , і подія B відбудуться, дорівнює добутку ймовірностей появи цих подій:

$$P(C) = P(A \cdot B) = P(A)P(B).$$

Нехай маємо дві гральні кістки. Яка ймовірність того, що і на одній, і на другій випадуть 5? $P(A) = \frac{1}{6}$; $P(B) = \frac{1}{6}$ тоді

$$P(C) = P(A)P(B) = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}.$$

Ймовірність народження хлопчика 0,515. Яка ймовірність того, що три підряд народжені дитини будуть хлопчиками?

$$P(C) = 0,515 \cdot 0,515 \cdot 0,515 \approx 0,137.$$

Якщо події залежні, слід говорити про умовну ймовірність настання, скажімо, події B , тобто про її ймовірність за умови, що подія A вже відбулась

$$P(AB) = P(A)P(B/A).$$

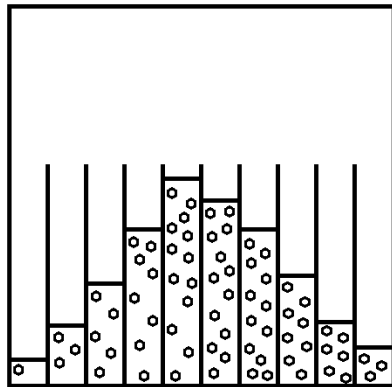
В ящику 10 куль: 4 червоних, 6 синіх. Знайти ймовірність того, що послідовно одна за другою будуть вилучені червона і синя кулі

$$P(AB) = \frac{4}{10} \cdot \frac{6}{9} = \frac{4}{15}.$$

Нормування ймовірності

Дошка Гальтона являє собою прямий паралелепіпед із набором однакових вертикальних комірок у нижній частині і розсіювачів у верхній

частині. Зверху на розсіювачі вузьким пучком сиплють дрібний дріб або пішоно. В результаті взаємодії дробинки із розсіювачами вони розподіляються по комірках, як показано на рис. 7. Число всіх дробинок z , у кожній комірці виявляється n_i дробинок. Тоді ймовірність попадання дробинки в i -комірку



$$P_i = \frac{n_i}{z},$$

але

$$\frac{n_1}{z} + \frac{n_2}{z} + \dots + \frac{n_k}{z} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i}{z} = \frac{z}{z} = 1 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{z} = \sum_{i=1}^k P_i = 1.$$

Рис. 7

Таким чином, ми прийшли до умови нормування ймовірності, яка має місце для повної системи подій.

Система взаємно виключних подій є повною, тобто кожен результат випробувань належить цій сукупності подій.

Якщо події складають повну систему, то сума ймовірностей їхньої появи дорівнює одиниці: $\sum_i P_i(A) = 1$.

§ 9. Характеристики випадкових величин

Випадкові величини діляться на два великі класи: дискретні і неперервні. Дискретні величини – величини, які приймають зліченну множину значень.

Дискретна випадкова величина вважається заданою, якщо відомі її можливі значення і ймовірності їх появи. Приклад: для гральної кістки ймовірність випадання відповідної грані задається таблицею:

x_i	1	2	3	4	5	6
p_i	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6

Математичне очікування дискретної випадкової величини – сума добутків всіляких її значень та ймовірностей їх появи:

$$M(x) = x_1 p_1 + x_2 p_2 + \dots + x_n p_n = \sum_{i=1}^N x_i p_i = \sum_{i=1}^N \frac{x_i n_i}{N} = \langle x \rangle. \quad (\text{I.12})$$

Приклад. Знайти математичне очікування для дискретної випадкової величини, яка задана номером на картці спортлото. Використовуючи (I.12), отримаємо:

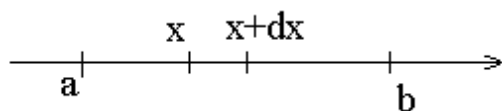
$$M(x) = 1 \cdot \frac{1}{49} + 2 \cdot \frac{1}{49} + \dots + 49 \cdot \frac{1}{49} = \frac{1+49}{2 \cdot 49} \cdot 49 = 25.$$

Самі значення випадкової величини x_i розкидані навколо значення математичного очікування $M(x)$, тобто x_i можуть бути як більші, так і менші $M(x)$. Як оцінити ступінь розкиду? Легко бачити, що середнє значення відхилення випадкової величини від її середнього значення дорівнює нулю: $\langle \langle A_i \rangle - A_i \rangle = 0$, у той час як середнє значення квадрата цієї величини відрізняється від нуля:

$$\langle (\langle A_i \rangle - A_i)^2 \rangle = \langle A_i \rangle^2 - 2\langle A_i \rangle \langle A_i \rangle + \langle A_i^2 \rangle = \langle A_i^2 \rangle - \langle A_i \rangle^2 \neq 0.$$

Ця величина називається дисперсією $D(A)$ дискретної випадкової величини. Середньоквадратичне відхилення дискретної випадкової величини $\sigma = \sqrt{D(A)}$, воно характеризує розподіл випадкової величини навколо її середнього значення.

Неперервні випадкові величини – величини, що набувають будь-яких значень у заданому інтервалі.



У цьому випадку наведений вище вираз для ймовірності непридатний. Ймовірність випадання точного значення x

з інтервалу $[a, b]$ дорівнює нулю, оскільки число можливих значень неперервної випадкової величини нескінченне. Є сенс говорити лише про ймовірність потрапляння значень шуканої величини в інтервал від x_1 до $x_1 + dx$. Із загальних міркувань зрозуміло, що ймовірність буде пропорційна величині інтервалу dx , якщо інтервал $\Delta x = b - a$, то ймовірність буде дорівнювати одиниці, якимсь значенням з усіх можливих випадкова величина x обов'язково прийме. Ймовірність у цьому випадку записується у вигляді: $dP(x) = f(x)dx$, або $f(x) = \frac{dP}{dx}$, функція $f(x)$ називається густиною ймовірності розподілу величини x . Ймовірність того, що величина x прийме значення в інтервалі $[x_1, x_2]$, визначається виразом:

$$P(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx. \quad (\text{I.13})$$

Якщо, як було сказано, x змінюється на $[a, b]$, то

$$P[a, b] = \int_a^b f(x)dx = 1. \quad M(x) = \int_a^b xf(x)dx. \quad (\text{I.14})$$

Це умова нормування для ймовірності неперервної величини і визначення її математичного очікування.

Гістограма. Нехай неперервна випадкова величина задана таблицею, яка визначає вік студентів:

Γ	16–17	17–18	18–19	19–20	20–21	21–22
n_i	9	40	25	15	8	6

Тут верхній рядок визначає віковий інтервал, а нижній – число студентів у цьому віковому інтервалі. Розподіл студентів за віковими групами можна задати гістограмою.

Гістограмою називається ступінчаста фігура, яка складається з прямокутників, основами яких є часткові інтервали зміни випадкової величини, а висоти дорівнюють кількості потраплянь вимірюваної величини в даний частковий інтервал. Якщо зменшувати довжину часткового інтервалу,

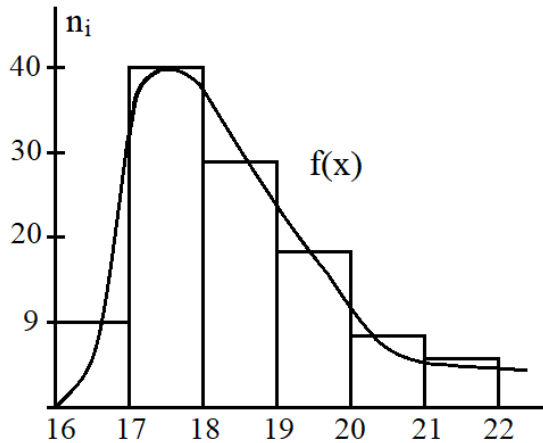


Рис. 8

то ступінчаста фігура наближається до плавної кривої, зображеної на рис. 8.

Функція $f(x)$ може мати будь-який вигляд, у залежності від поведінки випадкової величини. У теорії ймовірностей досить поширеним є так званий розподіл Гауса, $f(x)$ для якого має вигляд:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}}.$$

Тут σ , як і раніше, – середньоквадратичне відхилення випадкової величини.

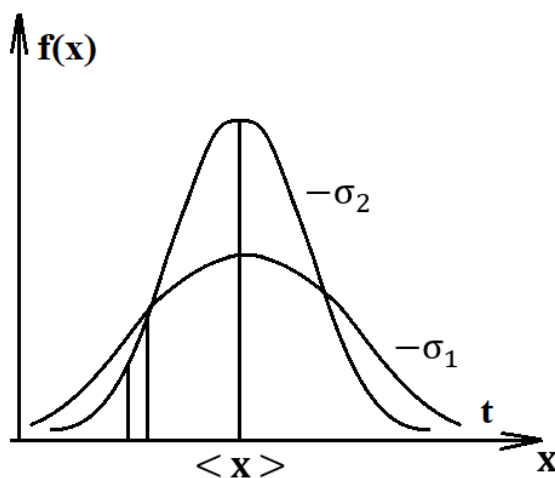


Рис. 9

При значенні неперервної випадкової величини, що дорівнює її середньому значенню (математичному очікуванню) $x = \langle x \rangle = M(x)$, функція розподілу має максимум

$$f_{\max}(\langle x \rangle) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}.$$

Чим менше σ , тим вужчий графік функції розподілу (рис. 9), $\sigma_2 < \sigma_1$.

Ймовірність потрапити в інтервал Δx_i поблизу x_i , якщо Δx_i мала величина, наближено можна записати у вигляді:

$$\Delta P(x_i) = f(x_i) \Delta x_i.$$

Підкреслимо ще раз, що цей вираз є справедливим тільки за умови малості інтервалу Δx .

Функція Гауса визначена на всій числовій осі, умова нормування для неї виглядає так:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}} dx.$$

З геометричної точки зору це означає, що площа під кривою Гауса дорівнює одиниці.

Можна спростити вид функції, зробивши заміну $t = \frac{x - \langle x \rangle}{\sigma}$:

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-t^2/2}.$$

В якості параметра t може виступати будь-яка змінна величина, яка підпорядковується вказаному розподілу. Зокрема, це може бути і безрозмірна величина швидкості молекул.

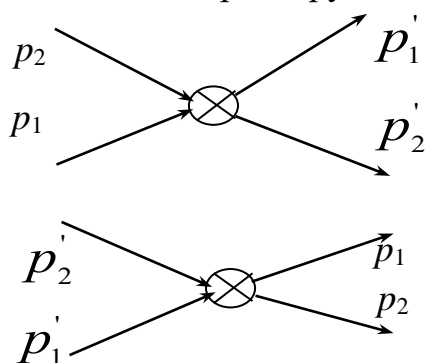
§ 10. Розподіл Максвелла

Макроскопічні параметри системи великої кількості частинок – макропараметри – визначаються середніми значеннями параметрів, що визначають стан мікрочастинок, які складають макросистему. Отже, щоб визначити макропараметри, необхідно обчислити середні значення величин, які характеризують стан мікрочастинок.

Вивчення систем великого числа частинок почнемо з найпростішого випадку – ідеального газу. В ідеальному газі основну частину всього часу частинки, кожна з них, знаходяться порівняно далеко одна від одної і рухаються вільно. Звідси випливає, що протягом переважної частини часу сили міжмолекулярної взаємодії малі і, отже, за відсутності взаємодії частинки рухаються прямолінійно доти, поки не відбудеться зіткнення між частинками або зі стінкою посудини. Взаємодії, як вказувалося, відбуваються за законами абсолютно пружного зіткнення, у процесі якого частинки обмінюються енергіями та імпульсами.

Будемо проводити розгляд для рівноважного стану. У ньому система може перебувати хоч скільки довго. За відсутності зовнішніх силових полів молекули газу рівномірно заповнюють увесь об'єм посудини, в якій він міститься; швидкості молекул газу рівномірно розподілені за всіма напрямками у просторі, тобто число молекул, що рухаються у всіх напрямках у просторі, однакове. Такий розподіл встановлюється в результаті зіткнень, у процесі яких довільно змінюється напрям і величина швидкості молекул. Якщо навіть у початковий момент часу рух був впорядкований, то протягом часу релаксації встановиться стан повного хаосу, тобто рівноваги, і, як підкреслювалося раніше, самодовільно з цього стану система вже не вийде, незважаючи на те, що зіткнення продовжуються. Якщо газ досить розріджений, то найчастіше зустрічаються парні зіткнення, зіткнення трьох та більше частинок мало ймовірні.

Розглянемо процес зіткнення двох частинок більш докладно. Нехай у деякій точці простору зіткнулися дві частинки з імпульсами поблизу значень



\vec{p}_1 та \vec{p}_2 , тобто імпульси розглянутих частинок хоч як мало відрізняються від зазначених значень, у результаті взаємодії вони отримують імпульси, значення яких лежать поблизу \vec{p}_1' та \vec{p}_2' . Це прямий процес. Зворотним називається процес зіткнення частинок з імпульсами поблизу \vec{p}_1' та \vec{p}_2' , в

результаті якого вони набувають імпульсів поблизу \vec{p}_1 та \vec{p}_2 . У стані рівноваги ймовірності прямого і зворотного процесів співпадають, оскільки в іншому випадку будемо мати спрямовану зміну імпульсів. Якщо, наприклад, будуть

переважати прямі процеси, то буде збільшуватися число частинок з імпульсами поблизу \vec{p}'_1 та \vec{p}'_2 , що і призведе до упорядкування в системі, а це значить – система самодовільно вийде зі стану рівноваги, чого бути не може. Тобто у стані рівноваги ймовірності прямого і зворотного процесів співпадають. Це твердження називається принципом детальної рівноваги.

Розглянемо ймовірність прямого процесу. Оскільки події незалежні, скористаємося теоремою множення ймовірностей, адже обидві частинки повинні опинитися в малому околі даної точки і мати імпульси поблизу заданих значень.

$$dP_I = f_1(\vec{x})d\vec{x}f_2(\vec{x})d\vec{x}f(\vec{p}_1)d\vec{p}_1f(\vec{p}_2)d\vec{p}_2M_I(\vec{p}_1, \vec{p}_2; \vec{p}'_1, \vec{p}'_2)d\vec{p}'_1d\vec{p}'_2.$$

Для зворотного процесу

$$dP_{II} = f_1(\vec{x})d\vec{x}f_2(\vec{x})d\vec{x}f(\vec{p}'_1)d\vec{p}'_1f(\vec{p}'_2)d\vec{p}'_2M_{II}(\vec{p}'_1, \vec{p}'_2; \vec{p}_1, \vec{p}_2)d\vec{p}_1d\vec{p}_2.$$

Тут $M(p; p')$ – фактор розсіювання, він не залежить від x , оскільки простір ізотропний і зовнішні сили відсутні, але залежить від характеру взаємодії і визначається ефективним перерізом взаємодії. При абсолютно пружній взаємодії частинок

$$M \sim \delta(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}'_1 - \vec{p}'_2)\delta(E_1 + E_2 - E'_1 - E'_2),$$

$$\delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ \infty, & x = 0 \end{cases}$$

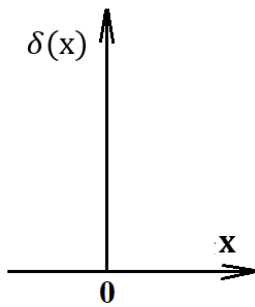


Рис. 10

Графік функції $\delta(x)$ зображений на рис. 10, ця функція називається дельта-функція Дірака. Оскільки розглядаються абсолютно пружні зіткнення, виконуються закони збереження імпульсу й енергії:

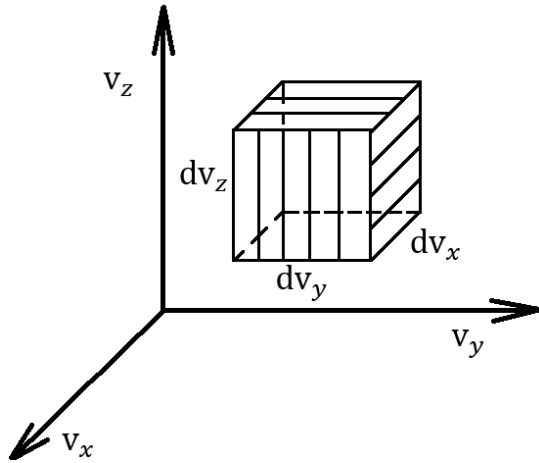
$$\begin{cases} \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2 \\ E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2 \end{cases}$$

$M_I = M_{II}$, оскільки фактор розсіювання не залежить від напрямку процесу через ізотропність простору (крім того, закони механіки інваріантні щодо зміни знаку часу).

Тоді із рівності $dP_I = dP_{II}$ отримаємо функціональне рівняння:

$$f(\vec{p}_1)f(\vec{p}_2) = f(\vec{p}'_1)f(\vec{p}'_2). \quad (I.15)$$

Перш ніж вирішувати це рівняння, введемо ще одне поняття: простір швидкостей. Швидкості мають різноманітні напрями, розподіл швидкостей ізотропний. Можна вибрати три довільні взаємно перпендикулярні напрями і



на них проектувати усі швидкості. Тобто можна сказати, що швидкості частинок утворюють тривимірний простір, який будемо називати простором швидкостей. Елемент об'єму в такому просторі буде $dV = d^3v = d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$, dn – середнє число частинок в цьому об'ємі, тобто число частинок, швидкості яких лежать в

інтервалі від \vec{v} до $\vec{v} + d\vec{v}$ або від v_x до $v_x + dv_x$; v_y ; $v_y + dv_y$; v_z ; $v_z + dv_z$.

Нехай в реальному просторі газ займає одиничний об'єм, тоді число частинок дорівнює n . Ймовірність того, що швидкості частинок будуть лежати в зазначеному інтервалі, є:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \frac{dn(v_x, v_y, v_z)}{n},$$

а з іншого боку:

$$dP(\vec{v}) = f(\vec{v})d^3v = f(\vec{v})d\vec{v} = f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z.$$

Порівнюючи дві останні рівності, отримаємо:

$$f(\vec{v}) = \frac{1}{n} \frac{dn(\vec{v})}{d^3v}.$$

За змістом – це відносне число частинок, швидкості яких лежать в одиничному інтервалі швидкостей поблизу заданого значення швидкості.

Умова нормування для функції $f(\vec{v})$ має вигляд:

$$\int_{(\text{заусіма } v)} f(\vec{v}) d\vec{v} = 1.$$

Введемо величину

$$n(\vec{v}) = nf(\vec{v}).$$

Вона визначає середнє число молекул, швидкості яких лежать в одиничному інтервалі поблизу швидкості $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$.

Врахуємо ще одну обставину. Оскільки значення різних компонент швидкості не залежать одне від одного, то $f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$ і, крім того, з ізотропності простору швидкостей витікає, що

$$f(v_x) = f(v_y) = f(v_z).$$

Отримане раніше функціональне рівняння (I.15) можна переписати інакше, враховуючи, що $p = mv$:

$$n(v_1)n(v_2) = n(v_3)n(v_4). \quad (\text{I.16})$$

Тут ми замість векторних аргументів написали скалярні, тому що в силу ізотропності простору число частинок, зі швидкостями в заданому інтервалі, не може залежати від напрямку швидкості, воно може залежати тільки від величини інтервалу і значення швидкості. Але тоді замість скалярного аргументу v можна ввести v^2 .

З чотирьох значень швидкості, в силу закону збереження енергії, незалежними є тільки три. Одне з них можна виразити через три інші, враховуючи, що газ складається з однакових частинок, отримаємо:

$$v_4^2 = v_1^2 + v_2^2 - v_3^2.$$

Підставимо v_4^2 у функціональне рівняння (I.16)

$$n(v_1^2)n(v_2^2) = n(v_3^2)n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2). \quad (\text{I.17})$$

Щоб знайти невідомі функції $n(v_i^2)$, застосуємо прийом, за допомогою якого функціональне рівняння зводиться до диференціального. Прологарифмуємо вираз (I.17):

$$\ln n(v_1^2) + \ln n(v_2^2) = \ln n(v_3^2) + \ln n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2). \quad (\text{I.18})$$

Потім продиференціюємо отримане рівняння по черзі по v_1^2, v_2^2, v_3^2 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{n(v_1^2)} \frac{dn(v_1^2)}{d(v_1^2)} &= \frac{1}{n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)} \frac{dn(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}{d(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)} \frac{d(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}{d(v_1^2)}, \\ \frac{1}{n(v_2^2)} \frac{dn(v_2^2)}{d(v_2^2)} &= \frac{1}{n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)} \frac{dn(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}{d(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)} \frac{d(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}{d(v_2^2)}, \\ 0 &= \frac{1}{n(v_3^2)} \frac{dn(v_3^2)}{d(v_3^2)} + \frac{1}{n(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)} \frac{dn(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}{d(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)} \frac{d(v_1^2 + v_2^2 - v_3^2)}{d(v_3^2)}. \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

Внаслідок незалежності значень v_i з рівності правих частин (I.19) витікає рівність лівих частин між собою і константі:

$$\frac{1}{n(v_1^2)} \frac{dn(v_1^2)}{d(v_1^2)} = \frac{1}{n(v_2^2)} \frac{dn(v_2^2)}{d(v_2^2)} = -\alpha; \quad \alpha > 0,$$

тобто

$$\frac{1}{n(v^2)} \frac{dn(v^2)}{d(v^2)} = -\alpha; \quad \frac{dn(v^2)}{n(v^2)} = -\alpha d(v^2).$$

Тут враховано, що похідна від кількості частинок за швидкістю є від'ємною, оскільки кількість молекул є кінцевою величиною, то зі

збільшенням швидкості кількість частинок, які мають швидкість поблизу даного значення, повинна зменшуватись. Останнє рівняння можна проінтегрувати

$$\ln n(v^2) = -\alpha v^2 + \ln A,$$

Виконавши потенціювання, отримаємо:

$$n(v^2) = A e^{-\alpha v^2}. \quad (\text{I.20})$$

Тут константи A та α підлягають визначенню. А легко знайти з умови нормування. Для цього необхідно знайти повне число частинок

$$\int_{(\text{заусіма } v)} n(v^2) d^3 v = n. \quad (\text{I.21})$$

Щоб визначити границі інтегрування, скористаємося ізотропністю функції і перейдемо у сферичну систему координат (рис. 11):

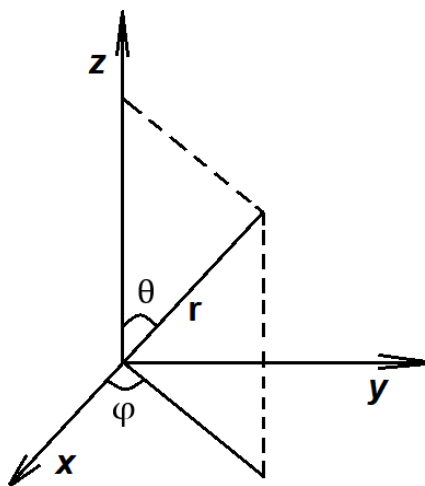


Рис. 11

$$d^3 v = dv_x dv_y dv_z = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi,$$

$$0 \leq \theta \leq \pi; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

Границі інтегрування за швидкістю v встановимо з таких міркувань: мінімальне значення модуля швидкості, очевидно, дорівнює 0, далі, при заданій температурі системи, є хоч яке велике, але кінцеве значення швидкості. З вигляду функції $n(v^2)$ (I.20) зрозуміло, що вона дуже швидко зменшується з ростом v , тому без особливої помилки верхню границю інтеграла можна спрямувати в нескінченність, при цьому ми додамо нескінченно малу вищого порядку, тоді:

$$A \int_0^{\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} dv \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = n,$$

$$4\pi A \int_0^{\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} dv = n. \quad (\text{I.22})$$

З останнього інтеграла видно, що, як і передбачалося, параметр α повинен бути позитивним, оскільки в іншому випадку інтеграл розійдеться.

Таким чином, задача зводиться до обчислення інтеграла $\int_0^{\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} dv$.

Щоб знайти вказаний інтеграл, знайдемо спочатку так званий інтеграл Пуассона.

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx.$$

Простіше розрахувати не сам інтеграл Пуассона, а його квадрат. Для цього від декартової системи координат перейдемо до полярної:

$$I^2 = 4 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_0^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy = 4 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy = 4 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} r dr d\varphi = 4 \frac{\pi}{2} \frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha u} d(\alpha u) = \frac{\pi}{\alpha}.$$

Звідки отримуємо: $I = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$.

Тут ми врахували, що елемент площі в полярній системі координат може бути записаний у вигляді (рис. 12):

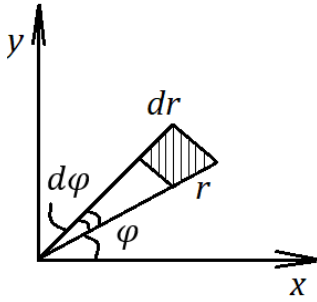


Рис. 12

Таким чином,

$$ds = r dr d\varphi.$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Користуючись тим, що операції інтегрування і диференціювання для неперервних функцій аргументу і параметра комутативні, інтеграл, який нас цікавить, можна представити у вигляді

$$\int_0^{\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} dv = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} dv = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}} \right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-\frac{3}{2}}.$$

Повертаючись до умови нормування (I.22), отримаємо:

$$4\pi A \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2} = n, \quad A = n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2}.$$

Таким чином,

$$n(v) = n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha v^2}.$$

Тоді число частинок, швидкості яких лежать в інтервалі d^3v , або, що те ж саме, число частинок в об'ємі простору швидкостей $dv_x dv_y dv_z$ дорівнює:

$$dn(v_x, v_y, v_z) = n(v) d^3v = n f(v) d^3v.$$

Звідси функція розподілу може бути записана у вигляді:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}. \quad (\text{I.23})$$

Це функція розподілу частинок за швидкостями в декартовому просторі швидкостей. Її можна представити інакше:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha v_x^2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha v_y^2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha v_z^2}.$$

Порівнюючи ліві та праві частини останньої рівності, можемо написати:

$$f(v_x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha v_x^2}. \quad (\text{I.24})$$

Вираз (I.24) дає функцію розподілу за x -компонентами швидкості. Функції розподілу по v_y та v_z мають аналогічний вигляд, з відповідною заміною

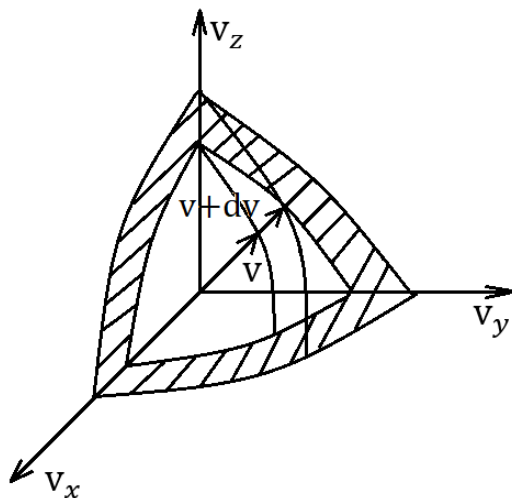


Рис. 13

проекцій швидкості. Знайдемо функцію розподілу у сферичній системі координат – функцію розподілу за модулями швидкостей, без урахування їхнього напрямку. Для цього визначимо число частинок, модулі швидкості яких лежать в інтервалі від v до $v + dv$, при довільному напрямку v , тобто число частинок, швидкості яких лежать у сферичному шарі, нескінченно малою товщиною dv , між сферами радіусами v та $v + dv$. Об'єм цього шару є $d^3v = 4\pi v^2 dv$, рис. 13.

Тоді

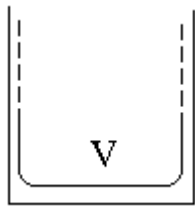
$$dn = n \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v^2} 4\pi v^2 dv.$$

Множник при ndv дає потрібну функцію

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} v^2 e^{-\alpha v^2},$$

оскільки

$$f(v) = \frac{1}{n} \frac{dn(v)}{dv}. \quad (I.25)$$



Ця функція називається функцією розподілу у сферичній системі координат або функцією розподілу за модулями швидкостей, а сам розподіл називається розподілом молекул за швидкостями, або розподілом Максвелла. Вона визначає відносну кількість молекул, які мають швидкість в одиничному інтервалі поблизу довільного її значення v .

Для визначення параметра α знайдемо тиск газу на стінку посудини. У процесі руху молекули взаємодіють зі стінками посудини. З точки зору молекулярно-кінетичної теорії стінка має молекулярну будову. Молекула, яка наближається до стінки, відчуває сильне відштовхування зі сторони молекул останньої і відбивається всередину посудини. Потенціальну енергію молекули поблизу стінки можна розглядати як нескінченно високий потенційний бар'єр, непроникний для молекул.

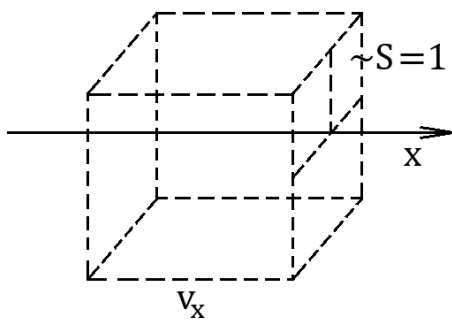


Рис. 14

Відбиття молекули від стінки будемо вважати абсолютно пружним, тобто компонента швидкості, перпендикулярна стінці, при відбитті змінюється на протилежну. З цим фактом ми вже зустрічалися при виведенні основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії. Як і там, виділимо одиничну площадку на стінці

перпендикулярній напрямку осі Ox (рис. 14). Для визначення тиску газу потрібно знайти повну зміну імпульсу молекул, що відбиваються від одиничної площадки за одиницю часу. Очевидно, вона дорівнює зміні імпульсу в одному зіткненні, помноженому на число ударів. Імпульс, що передається стінці однією молекулою, як показано раніше, є $2mv_x$, помноживши його на число ударів, що припадають на $S = 1 \text{ м}^2$ за $t = 1 \text{ с}$ з боку

молекул, які мають дану компоненту швидкості v_x , тобто на число молекул, швидкості яких лежать в інтервалі від v_x до $v_x + dv_x$, і, проінтегрувавши цей вираз за всіма значеннями v_x , знайдемо шуканий тиск. За час t до стінки дійдуть всі молекули, які знаходяться від неї на відстані $l = v_x \cdot t$, при $t = 1$ с, $l = v_x$, оскільки площа $S = 1 \text{ м}^2$, то до стінки дійдуть всі молекули, що містяться в об'ємі, $V = v_x t S = v_x$. У ньому знаходиться $dn_{v_x} v_x$ молекул, швидкості яких лежать в інтервалі $v_x, v_x + dv_x$.

$$dn_{v_x} = n f(v_x) dv_x = n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\alpha v_x^2} dv_x.$$

Тоді число зіткнень зі стінкою буде дорівнювати числу молекул в об'ємі v_x , швидкості яких лежать в інтервалі $v_x, v_x + dv_x$ і які досягають площадки $S = 1 \text{ м}^2$ за $t = 1$ с:

$$d\omega = dn_{v_x} v_x = n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\alpha v_x^2} v_x dv_x.$$

За час $t = 1$ с молекули, які мають швидкість v_x у вказаному інтервалі, передають стінці імпульс

$$d\pi_x = 2m v_x d\omega = 2n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} m v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x.$$

Повний імпульс, переданий всіма частинками одиниці площі стінки за одиницю часу, і є тиск газу на стінку:

$$P = \int d\pi_x = \int_0^{\infty} (2m v_x) n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\alpha v_x^2} v_x dv_x.$$

Інтегрування ведеться тільки за позитивними значеннями проекції швидкості v_x , адже нас цікавлять тільки молекули, які рухаються до стінки, оскільки саме вони визначають імпульс, який передається. Виконуючи інтегрування, отримаємо:

$$\begin{aligned}
 P &= 2mn \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x = 2mn \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x \right) = \\
 &= 2mn \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\pi \alpha}^{-3/2} = \frac{mn}{2\alpha}.
 \end{aligned}$$

Або, оскільки $n = \frac{N}{V}$:

$$P = \frac{m}{2\alpha} \frac{N}{V}.$$

Для визначення α необхідно зіставити отриманий результат з експериментальним значенням тиску розрідженого газу. Його можна знайти з рівняння Менделєєва–Клапейрона:

$$PV = NkT = \frac{m}{2\alpha} N.$$

Звідси

$$\alpha = \frac{m}{2kT}.$$

Звідки видно, що α – дійсно позитивна величина.

Тепер можемо, з урахуванням знайденого значення α , записати функції розподілу (I.23–25) через макропараметр T (температуру) і масу молекул газу m :

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}. \quad (\text{I.26})$$

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}. \quad (\text{I.27})$$

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (\text{I.28})$$

Нагадаємо, що $f(v) = \frac{1}{n} \frac{dn(v)}{dv}$.

Побудуємо графіки функцій. За змістом функція розподілу частинок за проекціями швидкостей $f(v_x, v_y, v_z)$ дає можливість потрапляння частинки в певний стан у просторі швидкостей, який характеризується значеннями компонент в одиничному інтервалі поблизу v_x, v_y, v_z .

Першу з написаних функцій на графіку зобразити не можна, тому що не можна зобразити графічно функцію трьох змінних.

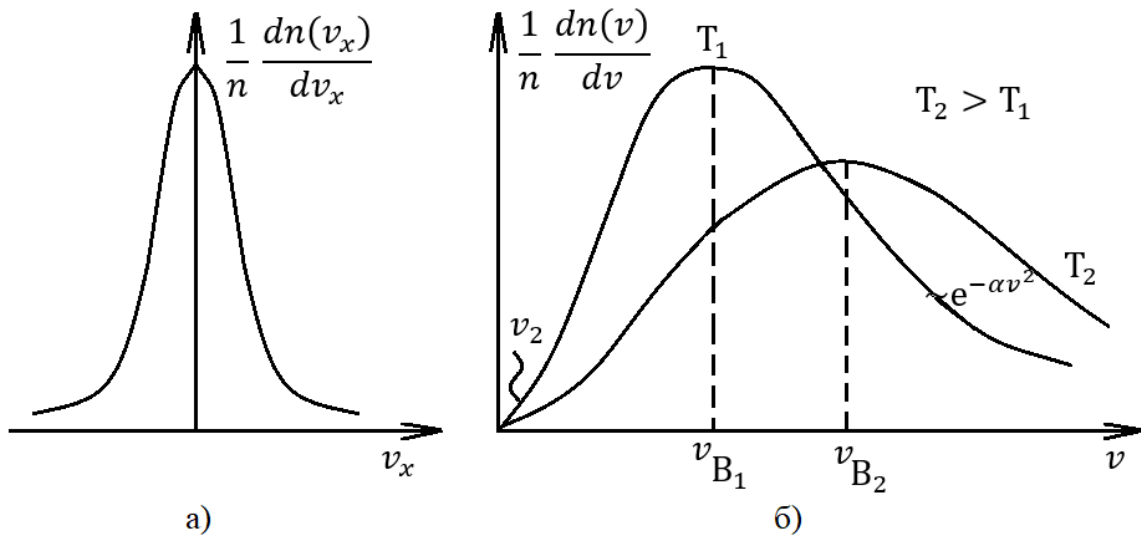


Рис. 15

Зобразимо графіки функцій $f(v_x)$ та $f(v)$. Зі співвідношення (I.27) видно, що $f(v_x)$ симетрична щодо осі ординат (рис. 15а).

З графіка $f(v)$ (рис. 15б) видно, що відносне число частинок з дуже малими і дуже великими значеннями швидкостей порівняно мале. Проте, завжди можна знайти певне число молекул з дуже малими і великими швидкостями. Функція $f(v)$ має максимум при значенні швидкості, яка називається найбільш ймовірною v_0 . Максимум $f(v)$ визначається конкуренцією двох множників v^2 та $e^{-\alpha v^2}$. Ця функція несиметрична. Площа під кривою лівіше v_0 , менша за площу справа. З ростом температури графік функції стає більш пологим, і її максимум знижується і зміщується у бік великих швидкостей. У силу умови нормування площа під кривою зберігається і дорівнює одиниці.

Поряд з розподілом за швидкостями часто користуються функціями розподілу за імпульсами та енергіями. Покажемо перехід до нових змінних на прикладі $f(v)$.

$$dn = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Виразимо швидкість через імпульс, підставимо в попереднє співвідношення і знайдемо функцію розподілу за імпульсами:

$$p = mv, \quad dp = m dv, \quad dv = \frac{dp}{m}; \quad v = \frac{p}{m}.$$

Підставивши отримані значення у попереднє співвідношення, отримаємо:

$$dn = 4\pi n \left(\frac{1}{m2\pi kT} \right)^{3/2} p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp.$$

Звідки легко знайти шукану функцію:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dp} = f(p) = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}}. \quad (I.29)$$

Функція (I.29) дає розподіл частинок за абсолютними значеннями імпульсів – відносну кількість молекул, імпульси яких лежать в одиничному інтервалі поблизу довільного значення імпульсу p . Аналогічно знайдемо функцію розподілу молекул за енергіями, виразивши швидкість через енергію і підставивши результат у відповідну функцію розподілу:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{mv^2}{2}; \quad v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}; \quad dv = \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{2m\varepsilon}} d\varepsilon. \\ dn &= 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{2\varepsilon}{m} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\frac{1}{2m\varepsilon}} d\varepsilon. \\ \frac{1}{n} \frac{dn}{d\varepsilon} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = f(\varepsilon).\end{aligned}\tag{I.30}$$

Останній вираз визначає функцію розподілу молекул за їхніми кінетичними енергіями.

Число частинок, швидкості яких лежать в інтервалі від v_1 до v_2 , у випадку довільних значень швидкостей, обчислюється так:

$$\Delta n(v_1 \leq v \leq v_2) = n \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = n[F(v_2) - F(v_1)].$$

Візьмемо $v_2 = v_1 + \Delta v$ і розглянемо випадок $\Delta v \ll v_1$. Тоді $F(v_1 + \Delta v)$ можна розкласти в ряд:

$$\begin{aligned}\Delta n(v_1 \leq v \leq v_1 + \Delta v) &= n[F(v_1 + \Delta v) - F(v_1)] = \\ &= n \left[F(v_1) + \frac{dF(v_1)}{dv_1} \Delta v + \frac{d^2 F(v_1)}{dv_1^2} \Delta v^2 - F(v_1) \right].\end{aligned}$$

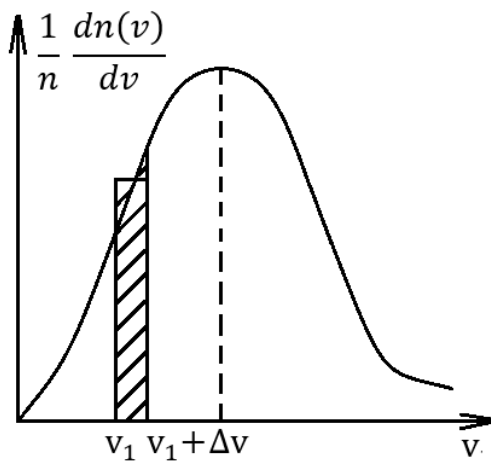


Рис. 16

Враховуючи, що $\frac{dF(v_1)}{dv_1} = f(v_1)$, і

нехтуючи членами вищого порядку малості, отримаємо:

$$\begin{aligned}\Delta n &= n f(v_1) \Delta v, \\ \frac{\Delta n}{n} &= f(v_1) \Delta v.\end{aligned}$$

Відносне число частинок, швидкості яких лежать у заданому інтервалі, дорівнює площі під відповідною ділянкою кривої (рис. 16).

Кількісне експериментальне підтвердження закону розподілу молекул за швидкостями, розподілу Максвелла, було виконано лише у 1929 році. Ламерт удосконалив дослід Штерна, який давав тільки якісний результат. Два диски, 1 і 2, насаджені на загальну вісь і розташовані на відстані l , могли обертатися навколо неї з кутовою швидкістю ω , рис. 17. У дисках прорізані дві радіальні щілини, які були зміщені одна відносно іншої на кут φ . Навпроти першої щілини було розташовано джерело атомів срібла, спеціальна піч 3, і коліматорний пристрій 4, що забезпечував отримання паралельного пучка атомів. За другою щілиною була розташована мішень 5. Молекула, яка має

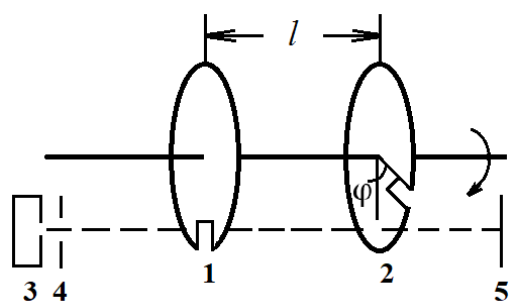


Рис. 17

швидкість v , потрапляє на мішень і осідає на ній тільки в тому випадку, коли час її руху між дисками дорівнює часу, за який другий диск повернеться на кут φ і щілина опиниться на шляху молекули. Весь пристрій був розташований у високому

вакуумі, щоб уникнути розсіювання атомів срібла. Змінюючи кутову швидкість обертання дисків, можна виділити з пучка молекули, які мають різні швидкості. Знаючи l , φ , ω , можна визначити швидкість молекул $v=l\omega/\varphi$, які проходять обидві щілини. Вимірюючи густину осаду срібла, який утворюється на мішені за рівні проміжки часу, можна визначити розподіл молекул за швидкостями. Аналіз експериментальних результатів, з точністю до похибки вимірювань, підтвердив розподіл Максвелла молекул за швидкостями.

Обчислення характерних величин

Якщо розподіл частинок за швидкостями відомий, можна знайти найбільш ймовірне значення швидкості частинок і середні значення будь-яких величин, що залежать від швидкості, та величин, які характеризують

параметри цієї системи. Почнемо з обчислення найбільш ймовірної швидкості. При цьому значенні швидкості функція розподілу $f(v)$ має максимум. Отже, щоб знайти найбільш ймовірну швидкість молекул, необхідно продиференціювати функцію розподілу молекул за швидкостями, прирівняти похідну до нуля і розв'язати отримане рівняння.

Тоді, виконуючи оголошену програму покроково, отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dv} \left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right) &= 0; \\ 2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} - \frac{2mv^3}{2kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} &= 0; \\ ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(1 - \frac{mv^2}{2kT} \right) &= 0. \end{aligned}$$

Останнє рівняння має три корені. Два з них $v = 0$; $v \rightarrow \infty$, як легко показати, відповідають мінімумам функції розподілу. Третій корінь:

$$v_e = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (\text{I.31})$$

відповідає максимуму функції розподілу $f(v)$. Це значення швидкості називається найбільш ймовірною швидкістю, оскільки число частинок, які мають швидкості в одиничному інтервалі поблизу даного значення, максимальне порівняно з усіма іншими значеннями швидкостей, площа під відповідною ділянкою кривої розподілу буде найбільшою.

Знайдемо середнє значення проекції швидкості на вісь OX – $\langle v_x \rangle$. За визначенням середнього

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} v_x \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = 0.$$

Під знаком інтеграла непарна функція, інтеграл у симетричних границях від непарної функції дорівнює нулю, тобто:

$$\langle v_x \rangle = 0.$$

Далі визначимо середнє значення модуля швидкості $\langle v \rangle$:

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

Внісши v під знак диференціала і зробивши заміну змінних $x = \frac{mv^2}{2kT}$,

отримаємо:

$$\langle v \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} x e^{-x} dx. \quad (I.32)$$

Цей інтеграл можна обчислити інтегруванням за частинами. Однак такі інтеграли зустрічаються при розрахунку середніх досить часто. Тому запишемо його в загальному вигляді:

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx = (n-1)! \quad (I.33)$$

Інтеграл (1.33) називається гамма-функцією. З останнього співвідношення при $n = 1$ витікає, що $0! = 1$. Легко показати, що для гамма-функції має місце рекурентне співвідношення:

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n).$$

Гамма-функція визначена як для цілого, так і для напівцілого аргументу:

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-\frac{1}{2}} dx = \frac{\sqrt{\pi}(2n-1)!!}{2^n} = \left(n - \frac{1}{2}\right)! \quad (\text{I.34})$$

Для гамма-функції, яка залежить від параметра, можна записати:

$$\Gamma\left(\mu, n + \frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} e^{-\mu x} x^{n-\frac{1}{2}} dx = \frac{1}{\mu^{n+\frac{1}{2}}} \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\mu^{n+\frac{1}{2}}} \frac{\sqrt{\pi}(2n-1)!!}{2^n}$$

Використовуючи цю гамма-функцію, можна не робити заміну змінної інтегрування при розрахунках відповідних величин.

Отриманий для розрахунку середньої швидкості $\langle v \rangle$ інтеграл (I.32) з урахуванням (I.33) дорівнює $\Gamma(2) = 1$. Для середнього значення модуля швидкості знайдемо:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}. \quad (\text{I.35})$$

Тут, як і раніше: m – маса однієї молекули, μ – молярна маса газу, T – його температура, k – стала Больцмана, R – універсальна газова стала.

Перейдемо до обчислення $\langle v^2 \rangle$. За визначенням середнього:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right) \int_0^{\infty} x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right) \sqrt{\pi} \frac{1 \cdot 3}{2^2} = \frac{3kT}{m}. \end{aligned}$$

У процесі розрахунків ми зробили заміну змінної $x = \frac{mv^2}{2kT}$ і скористалися співвідношенням (I.34), таким чином:

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

Корінь квадратний з цього виразу називається середньоквадратичною швидкістю, вона визначає середнє значення кінетичної енергії однієї молекули:

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \bar{v} = v_{\text{сер.кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (\text{I.36})$$

З отриманих результатів видно, що характерні швидкості збільшуються з ростом температури. Швидкості зв'язані співвідношенням (рис. 18):

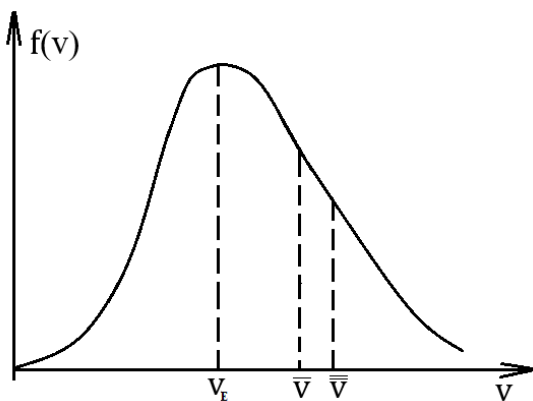


Рис. 18

$$\bar{v} > \bar{v} > v_g.$$

Використовуючи (I.31, 32, 36), легко отримати:

$$v_g : \bar{v} : \bar{v} = 1 : 1,13 : 1,22 = 1 : \sqrt{\frac{4}{\pi}} : \sqrt{\frac{3}{2}}.$$

Аналогічним чином, використовуючи відповідні функції розподілу, можна знайти середні значення енергії, імпульсу та інших величин. Для енергії молекули одноатомного газу отримаємо відомий результат

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT.$$

Якщо врахувати, що молекула одноатомного ідеального газу має три ступеня свободи, то можна сказати, що на кожний ступінь свободи припадає енергія, яка дорівнює $\frac{1}{2}kT$.

Це частинний випадок теореми про рівномірний розподіл кінетичної енергії за ступенями свободи, яку пізніше розглянемо більш детально під час розгляду теплоємності газу.

У кінці цього параграфа відзначимо, що дуже часто для розрахунків зручно записати функцію розподілу в безрозмірних змінних, прийнявши за одиницю виміру швидкості найбільш ймовірну швидкість, тоді, виконавши відповідну заміну змінних у функції розподілу молекул за модулями швидкостей, отримаємо:

$$u = \frac{v}{v_g} \quad \text{і} \quad dn = 4n \frac{1}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du, \quad \text{тоді}$$

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{du} = f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} \quad - \quad \text{ймовірність того, що частинка буде мати}$$

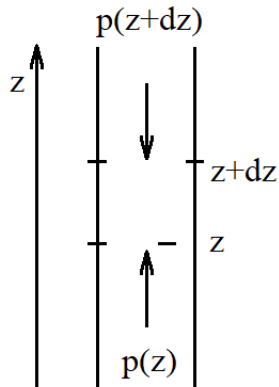
швидкість в одиничному інтервалі поблизу $u = \frac{v}{v_g}$.

§ 11. Розподіл Больцмана

Досі ми розглядали газ, на який не діють зовнішні сили. За відсутності зовнішніх сил середня концентрація n молекул газу у стані рівноваги всюди однакова. Тепер врахуємо вплив зовнішнього силового поля. Як приклад розглянемо газ, що знаходиться в заданому зовнішньому потенціальному полі – полі тяжіння. Припустимо, що газ знаходиться у стані рівноваги. У стані теплової рівноваги температура всюди повинна бути однакова, в іншому випадку виникли б потоки тепла, і, отже, система не знаходилася б у стані рівноваги. На кожен молекулу діє сила тяжіння mg , яка притискає молекулу до поверхні Землі або до дна посудини, в якій знаходиться газ. При нульовій середній кінетичній енергії $\langle E_k \rangle = 0$, тобто нульовій температурі $T = 0$, ніякого розподілу не було б, усі молекули лежали б на поверхні Землі. Але при відмінній від нуля температурі $T \neq 0$ молекули беруть участь у тепловому русі. Таким чином, при встановленні рівноважного розподілу працюють два фактори: хаотичний тепловий рух і вплив зовнішнього силового поля. Внаслідок теплового руху молекули піднімаються вгору, за рахунок кінетичної енергії виконується робота проти сили тяжіння, швидкість молекул зменшується, вплив сили тяжіння змушує їх рухатися вниз. У стані рівноваги ці два потоки рівні між собою.

Знайдемо закон, за яким змінюється концентрація газових молекул в атмосфері Землі з висотою.

Направимо вісь z угору і розглянемо стовп газу з площею основи $S = 1 \text{ м}^2$ (рис. 19). Виділимо подумки шар газу в цьому стовпі товщиною dz , яку можна



визначити з умови незмінності густини газу в межах даного шару.

Умова рівноваги для цього шару може бути записана у вигляді рівності сил, які на нього діють (оскільки площа основи дорівнює одиниці, сила, чисельно, дорівнює тиску):

$$P(z) - P(z + dz) = \rho g dz.$$

Рис. 19

Будемо вважати, що поле тяжіння однорідне, тобто $g = \text{const}$.

Розкладемо $P(z + dz)$ в ряд по dz і збережемо тільки члени першого порядку малості:

$$P(z + dz) = P(z) + \frac{dP}{dz} \cdot dz + \dots, \quad \rho = nm.$$

Підставляючи отриманий результат у попереднє рівняння, знайдемо

$$dP = -nmg dz.$$

Оскільки ми розглядаємо випадок $T = \text{const}$, то з рівняння стану $P = nkT$ отримаємо:

$$dP = kT dn. \quad (\text{I.37a})$$

Або

$$kT dn = -nmg dz. \quad (\text{I.37})$$

Розділяючи у рівнянні (I.37) змінні та інтегруючи, знайдемо:

$$\ln n = -\frac{mgz}{kT} + \ln n_0.$$

Після потенціювання будемо мати:

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}. \quad (I.38a)$$

Тут n_0 концентрація молекул на поверхні Землі, при $z = 0$. Враховуючи, що $mgz = U_p$ – потенціальна енергія частинки в полі тяжіння, останнє співвідношення (I.38a) можна переписати у вигляді:

$$n = n_0 e^{-\frac{U_p}{kT}}. \quad (I.38)$$

Написане співвідношення (1.38) вже не містить ніяких ознак однорідності і навіть природи силового поля. Це співвідношення називається законом розподілу Больцмана або просто розподілом Больцмана частинок за потенціальними енергіями в довільному потенціальному силовому полі. Розподіл Больцмана (I.38) має місце не тільки для молекул, а й для будь-яких частинок у довільному потенціальному полі, замулених у газоподібному або рідкому середовищі. Експериментальне підтвердження розподілу Больцмана було проведено Перреном. Він досліджував розподіл броунівських частинок у гравітаційному полі Землі, замулених у рідині, з висотою. Отримані результати підтвердили справедливість розподілу Больцмана. До більш детального розгляду цього питання повернемося у наступній главі, де буде розглянуто броунівський рух.

Помноживши обидві частини рівності (I.38a) на kT , з урахуванням того, що температура атмосфери вважається сталою величиною: $T = const$, отримаємо барометричну формулу, тобто закон зміни тиску з висотою в земній атмосфері:

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}, \quad (I.39)$$

P_0 – тиск на поверхні Землі.

У такому вигляді барометрична формула придатна тільки для нижнього шару атмосфери (тропосфери) товщиною 10÷11 км, де можна знехтувати залежністю $g(h)$ та $T(h)$. Якщо необхідно враховувати залежність температури від висоти $T(h)$, треба внести це уточнення до рівняння (1.37а). Барометричну формулу, уточнену з урахуванням залежності температури від висоти, використовують для визначення висоти над поверхнею Землі (над рівнем моря). Прилад для визначення висоти називається альтиметром, застосовується, зокрема, у літаках.

Наведений спосіб виводу розподілу Больцмана називається гідростатичним, бо при розгляді виділеного шару ми вважали газ суцільним середовищем. Нам байдуже, однорідний газ за складом чи це суміш, в останньому випадку в якості μ слід було б взяти $\mu_{\text{сум}}$. Однак це суперечить нашим знанням про ідеальний газ. Поведінка ідеального газу в даному об'ємі не залежить від того, чи є в ньому інші гази, чи ні. У стані рівноваги концентрації різних компонент повинні спадати з висотою із різними швидкостями, обумовленими їхніми молярними масами. У реальній тропосфері цього не відбувається через інтенсивний тепловий рух, який приводить до перемішування різних компонент. Для більш високих шарів атмосфери відношення концентрацій наближено описується розподілом Больцмана:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{(m_1 - m_2)gh}{kT}} = e^{-\frac{(\mu_1 - \mu_2)gh}{RT}}.$$

За умови, що $n_{01} = n_{02}$, тобто концентрації газів на поверхні Землі співпадають.

§ 12. Дисипація атмосфери

Застосуємо розподіл Больцмана до розгляду атмосфери довільної планети, наприклад, Землі. Потенціальна енергія молекули в полі тяжіння Землі запишеться у вигляді: $U_p = -\gamma \frac{M_3 m}{r}$, r – відстань від молекули до центру Землі. Тоді густина земної атмосфери

$$n = n_0 e^{\gamma \frac{M_3 m}{kTr}},$$

n_0 – концентрація при $U_p = 0$, тобто при $r \rightarrow \infty$, n_0 – концентрація у космічному просторі. При $r = R_3$ отримаємо:

$$n(R_3) = n_0 e^{\gamma \frac{M_3 m}{R_3 kT}}.$$

Або

$$n_0 = n(R_3) e^{-\gamma \frac{M_3 m}{R_3 kT}}. \quad (I.40)$$

Якщо розподіл Больцмана виконується на будь-якій відстані від Землі, зі співвідношення (I.40) отримаємо, що n_0 – концентрація у далекому космічному просторі цілком визначена величина, бо концентрація на поверхні Землі $n(R_3)$ визначена, що суперечить астрономічним спостереженням, відповідно до яких густина міжзоряного газу не залежить ні від маси Землі M_3 , ні від маси будь якої іншої планети, ні від її температури. З досить великою точністю можна вважати, що $n_0 \approx 0$, але тоді з наших припущень і з (I.40) витікає, що $n(R_3) = 0$, що не так. Звідси беззаперечно випливає висновок, що зроблене нами припущення про рівноважність атмосфери Землі неправильне. Рівновага має місце тільки локально, тобто в малих об'ємах, у цілому система нерівноважна. За рахунок теплового руху атмосфера планет розсіюється. Відбувається, як кажуть, її дисипація, і, рано чи пізно, Земля втратить свою атмосферу, як це сталося, наприклад, із Місяцем. Час дисипації істотно залежить від маси планети та її температури. Чим більша маса і нижче температура, тим довше вона може зберегти газову оболонку – атмосферу.

§ 13. Розподіл Максвелла-Больцмана

Між розподілом Максвелла і Больцмана існує певна аналогія. Вони мають експоненціальну залежність, у показнику якої стоять відношення кінетичної або потенціальної енергії до характерної теплової енергії.

Якщо газ знаходиться в зовнішньому силовому полі, то вплив поля описується функцією

$$dP(\vec{x}) = B e^{-\frac{U_p(\vec{x})}{kT}} d\vec{x},$$

яка визначає ймовірність того, що частинка опиниться в околі $d\vec{x}$ точки \vec{x} .

За рахунок теплового руху встановлюється розподіл Максвелла

$$dP(v_x, v_y, v_z) = C e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3v,$$

який визначає ймовірність того, що частинка буде мати швидкість в заданому інтервалі поблизу даного значення швидкості. Ці процеси незалежні, тоді ймовірність того, що частинка буде перебувати поблизу даної точки простору \vec{x} і мати швидкість поблизу даного значення швидкості \vec{v} , буде визначатися добутком написаних вище ймовірностей:

$$dP(\vec{x}, \vec{v}) = dP(\vec{x})dP(\vec{v}) = A \cdot e^{-\frac{1}{kT}\left(U_p + \frac{mv^2}{2}\right)} d\vec{x}d\vec{v}. \quad (I.41)$$

Тут $U_p + \frac{mv^2}{2} = E$ – повна механічна енергія, і вона зберігається при пружних взаємодіях молекул. Розподіл (I.41) відповідних ймовірностей називається розподілом Максвелла–Больцмана, а відповідна функція – функцією розподілу Максвелла–Больцмана. Розподіл Максвелла–Больцмана, незважаючи на те, що був отриманий для ідеального газу, має універсальний характер і виконується для будь-яких систем у рамках класичної статистики.

§ 14. Область виродження

Досі ми розглядали систему – ідеальний газ – при не дуже низьких температурах. Поведінка системи визначалася статистикою Больцмана. При визначенні числа мікростанів, у яких може перебувати система, були пронумеровані усі частинки, і їх перестановки вважалися різними станами.

Класичний підхід до розгляду молекулярної системи можна застосовувати тоді, коли не проявляється хвильова природа мікрочастинок, тобто якщо довжина хвилі мікрочастинок значно менша за відстань між ними. Такі вимоги задовольняє, наприклад, ідеальний газ, тому розподіл Максвелла–Больцмана дає для нього досить гарні результати. Якщо ця вимога не виконана, для розгляду системи необхідно застосовувати квантово-механічний підхід.

Згідно з уявленнями квантової механіки, частинки одного сорту нерозрізненні і, крім того, залежно від величини спіна (квантова характеристика мікрочастинок) частинки діляться на два великих класи. До першого належать частинки з цілим спіном – бозони, що підкоряються

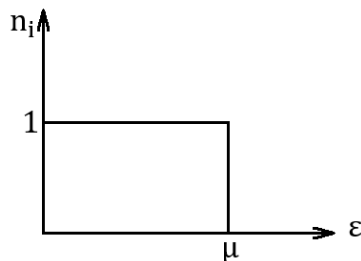


Рис. 20

статистиці Бозе–Ейнштейна, до другого – з напівцілим спіном – ферміони, які підкорюються статистиці Фермі–Дірака. Статистика Больцмана є граничним випадком зазначених статистик, тобто за певних умов ці статистики переходять у статистику Больцмана. Як правило, це можна зробити при

високих температурах. В області низьких температур істотно проявляються квантові властивості систем, тому що спостерігається, як кажуть, виродження системи. При $T = 0$ настає повне виродження системи. Розподіл Фермі–Дірака при $T = 0$ має вигляд, зображений на рис. 20. Цікаву властивість має бозе-газ, коли температура прямує до нуля $T \rightarrow 0$. Всі частинки прагнуть зібратися на найнижчому енергетичному рівні, настає бозе-конденсація, яка не має нічого спільного з реальною конденсацією рідин. На підставі бозе-конденсації виродженого газу пояснюють такі явища, як надпровідність провідників та надплинність гелію. До розгляду цих явищ ми повернемося пізніше.

Таким чином, ми з'ясували, що залежно від температури системи необхідно застосовувати ту чи іншу статистику. За температур, які вищі за так звану температуру виродження $T_{вир} = (h^2 n^{2/3}) / (3mk)$, h – стала Планка, k – стала Больцмана, n – концентрація частинок, m – маса однієї частинки системи, можна застосовувати класичну статистику Максвелла–Больцмана.

Глава II. Основи фізичної кінетики

У попередніх розділах розглянуто явища, що відбуваються у системах, які знаходяться у стані рівноваги. В нерівноважних системах виникають потоки різних термодинамічних величин (перенос енергії – теплопровідність, перенос заряду – електричний струм і т. д.) які за певних умов приводять до встановлення рівноважного стану. Як показано у попередньому розділі, такі процеси є необоротними. При виконанні особливих умов вони можуть бути стаціонарними. Такі процеси називаються кінетичними, або явищами переносу, а розділ фізики, який їх вивчає, називається фізичною кінетикою. Процеси переносу маси, енергії та імпульсу у різних середовищах, умови їх виникнення і наслідки будуть розглянуті в цій главі.

§ 15. Довжина вільного пробігу

Розглянемо рух частинок на мікроскопічному рівні. Введено фундаментальне поняття – довжини вільного пробігу молекули. Довжина

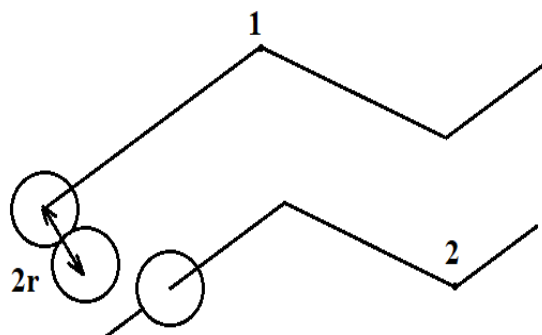


Рис. 21

вільного пробігу λ – це середня відстань, яку проходить частинка між двома послідовними зіткненнями. Для розгляду використовується модель твердих куль, які між зіткненнями рухаються рівномірно і прямолінійно. Під час зіткнення (взаємодії) між молекулами виникають великі сили

відштовхування, що довільно змінюють величину і напрямок швидкості \vec{v} .

Така модель є доволі грубою, вона передає далеко не всі тонкощі взаємодії, але вона правильно описує процеси розсіювання молекул, в яких відбувається зміна швидкості і напрямку руху молекул внаслідок їх зіткнення між собою і зі стінками посудини.

Для кількісного розрахунку припускають, що одна частинка – «пробна» рухається, а решта – «польові» – нерухомі (рис. 21). У процесі руху молекула буде взаємодіяти тільки з тими частинками, центри яких розташовані від її центру на відстані не більше ніж $2r$, де r – радіус молекули. Тоді можна ввести

поняття сфери огорожі радіусом $2r$ (рис. 22). Тобто пробній молекулі приписати вдвічі більший радіус, а «польові» молекули вважати точковими.

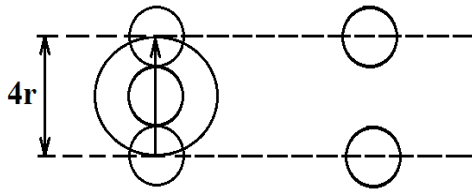


Рис. 22

Їхнє становище буде визначатися положенням їх центру мас. За 1 секунду пробна молекула пройде шлях $l = v_{відн}t = v_{відн}$, де $v_{відн}$ – відносна швидкість руху пробної молекули. При своєму русі у просторі вона

описує ламаний циліндр. Причому, якщо центр мас польової молекули знаходиться всередині або на твірній циліндра, взаємодія відбудеться, якщо далі, то ні. Тоді легко порахувати число молекул, з якими провзаємодіє пробна молекула за одиницю часу. Число взаємодій дорівнює числу частинок усередині циліндра, об'єм якого $V = v_{відн} \cdot \sigma = v_{відн} \cdot \pi d^2 = v_{відн} \cdot \pi 4r^2$, σ – поперечний переріз сфери огорожі, він називається ефективним перерізом взаємодії, d – ефективний діаметр молекули, який визначається як середня мінімальна відстань між центрами молекул, у процесі їх зіткнення. Якщо концентрація частинок дорівнює n , то число зіткнень пробної молекули з польовими, визначається співвідношенням:

$$z' = V \cdot n = n v_{відн} \cdot \pi 4r^2 = n v_{відн} \sigma.$$

Але, як завжди у статистиці, нас цікавить середнє число зіткнень в одиницю часу: $\langle z' \rangle = z$ і

$$z = n \langle v_{відн} \rangle \sigma.$$

Знайдемо $\langle v_{відн} \rangle$ – середнє значення відносної швидкості. За визначенням відносної швидкості маємо

$$\vec{v}_{відн} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2,$$

а її модуль

$$v_{відн} = \sqrt{(\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2}.$$

Далі необхідно провести усереднення за всіма напрямками швидкостей:

$$\langle v_{\text{відн}} \rangle = \int_0^\infty \int_0^\infty d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 v_{\text{відн}} f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2) = \sqrt{2} \langle v \rangle.$$

Тут усереднення проводиться розподілом Максвелла молекул за швидкостями.

Але такий інтеграл передбачає громіздкий розрахунок. Той же результат можна отримати більш простим способом. Піднесемо до квадрата і усереднимо значення квадрата відносної швидкості:

$$\langle v_{\text{відн}}^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle. \quad (\text{II.1})$$

Оскільки ймовірності частинкам мати швидкості \vec{v}_1 та \vec{v}_2 незалежні, то останній член у (II.1) дорівнює 0. Тоді, враховуючи, що $\langle v_1^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle$, оскільки усереднення проводиться по одному й тому ж самому ансамблю молекул, отримаємо:

$$v_{\text{сер.кв.відн}} = \sqrt{2} v_{\text{сер.кв.}}$$

І оскільки $v_{\text{сер.кв.}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \langle v \rangle$, тобто відрізняється тільки чисельним множником, то отримаємо таке ж співвідношення для середніх значень швидкостей:

$$\langle v_{\text{відн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle.$$

Для числа зіткнень за 1 секунду матимемо:

$$z = \sqrt{2} \langle v \rangle \sigma n.$$

Середній час руху молекули між двома послідовними зіткненнями називається середнім часом вільного пробігу τ і визначається як величина, зворотна числу зіткнень в одиницю часу:

$$\tau = \frac{1}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\langle v \rangle \sigma n}.$$

Тоді довжина вільного пробігу молекули визначиться таким співвідношенням:

$$\lambda = \tau \cdot \langle v \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \quad (\text{II.2})$$

У результаті зіткнень молекули обмінюються імпульсами й енергією, через кілька зіткнень встановлюється максвеллівський розподіл. τ – називають часом встановлення рівноваги або часом релаксації, він залежить від середньої швидкості і концентрації молекул $\tau = f(\langle v \rangle, n)$. Чим більша щільність газу (більше n) і вища температура ($\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$), тим швидше встановлюється рівновага. Довжина вільного пробігу $\lambda \sim \frac{1}{n}$, але $p = nkT$, виходить, при незмінній температурі довжина вільного пробігу обернено пропорційна тиску $\lambda \sim \frac{1}{p}$, і можна так знизити тиск, що молекули будуть рухатися між стінками посудини без зіткнень. При характерному розмірі посудини $l_{\text{хар}} \approx 25$ см, відповідний тиск складає близько $p \approx 7 \cdot 10^{-5}$ Тор (10^{-7} атм.). При більш низькому тиску – $p \approx 10^{-10} \div 10^{-11}$ Тор, газ має істотно інші властивості і для нього не можна застосувати проведений розгляд, оскільки основну роль гратимуть зіткнення молекул не між собою, а зі стінками посудини.

Проведемо чисельну оцінку λ при нормальних умовах $r \sim 10^{-8}$ см; $\sigma = 4\pi r^2 = 12 \cdot 10^{-16}$ см²; $n_0 = 2,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Підставляючи ці значення у (II.2), отримаємо:

$$\lambda = \frac{1}{1,41 \cdot 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 12 \cdot 10^{-16}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ (см)},$$

тобто $\lambda \gg r$. Таким чином, газ за нормальних умов задовольняє критеріям застосування моделі ідеального газу. З іншого боку, λ набагато менша за реальні розміри посудини, і, отже, до газу може бути застосовано проведений розгляд.

Величина ефективного перерізу взаємодії σ характеризує взаємодію, чим більше σ , чим частіше молекули стикаються, тим менший час релаксації τ і тим швидше в системі настає рівновага. Поняттям σ часто користуються при розгляді зіткнень частинок при розсіюванні, поглинанні, дисоціації, іонізації.

§ 16. Дифузія

Дифузією називається явище проникання двох або декількох речовин, що стикаються, одна в одну, або явище проникнення однієї речовини в область, зайняту іншою.

CO ₂	CO ₂
n ₁	n ₂

Такий процес виникає в речовині неоднорідній за складом або за концентрацією і полягає в тому, що

завдяки тепловому руху молекул з плином часу кожна речовина переходить із області, де її концентрація більша, в область, де вона менша, тобто в напрямку падіння концентрації. В неоднорідній за складом речовині спостерігається концентраційна (взаємна) дифузія. Переміщення деякої компоненти системи через відмінності концентрацій називається дифузійним потоком. Якщо в посудині з різних боків перегородки міститься один і той самий газ (різних концентрацій або однакових), то при видаленні перегородки буде спостерігатися самодифузія. Для її спостереження потрібно взяти, наприклад, одну компоненту, яка складається з радіоактивного ізотопу. Дифузійний потік приводить до вирівнювання концентрацій, це процес нестационарної дифузії.

Густина дифузійного потоку – кількість дифундуючих молекул, що проходять через одиничну площадку, перпендикулярну напрямку градієнта концентрації, в одиницю часу.

Дослід показав, що дифузійний потік пропорційний градієнту концентрації – $grad n$. Функція $grad f$ – це вектор, який спрямований у напрямку максимальної швидкості зростання функції f у просторі.

Розглянемо одномірну задачу, коли концентрація змінюється тільки уздовж осі Ox . Густина дифузійного потоку j є функцією градієнта концентрації: $j = j\left(\frac{dn}{dx}\right)$. Якщо градієнт малий, тобто n змінюється повільно, j можна розкласти в ряд:

$$j = j\left(\frac{dn}{dx}\right) = j(0) + j'|_0 \frac{dn}{dx} + \dots$$

$j(0) = 0$, оскільки за відсутності градієнта концентрації, незважаючи на наявність теплового руху, перенесення речовини відсутнє, тому що усі напрямки руху рівноймовірні. Позначимо $j'|_0 = -D$, $D > 0$ – коефіцієнт дифузії, це стала величина.

Тоді

$$j = -D \frac{dn}{dx}. \quad (\text{II.3})$$

Це співвідношення визначає зв'язок між густиною дифузійного потоку і градієнтом концентрації і називається законом Фіка. Знак « \rightarrow » у співвідношенні (II.3) показує, що потік частинок спрямований у напрямку, протилежному напрямку градієнта концентрації. Підкреслимо ще раз, що рівняння (II.3) справедливе тільки при малих градієнтах концентрації. Рівняння (II.3) описує процес дифузії феноменологічним способом, за його зовнішніми проявами.

Коефіцієнт дифузії D залежить від властивостей речовини, що дифундує, від ефективного перерізу взаємодії. Він зростає з ростом температури.

Враховуючи розмірності густини потоку $[j] = \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ і градієнта концентрації $[dn/dx] = \text{м}^{-4}$, для розмірності коефіцієнта дифузії отримаємо $[D] = \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

§ 17. Мікроскопічна теорія дифузії в газах

Розглянемо процес дифузії в газах з точки зору їхньої молекулярної будови. Використовуючи поняття про довжину вільного пробігу молекул, можна визначити коефіцієнт дифузії і його залежність від параметрів газу.

Розглянемо газ, який складається з двох різних ізотопів, неоднорідний за концентрацією ізотопів, але в середньому концентрація в системі є сталою.

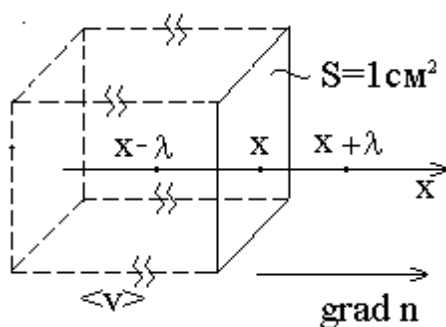


Рис. 23

У такому випадку, за умови, що температура всюди однакова, тиск у системі буде сталим. У такій системі буде спостерігатися явище самодифузії. Будемо вважати, що система, як ціле, знаходиться у стані спокою, а концентрація змінюється тільки уздовж осі OX . Оберемо одиничну площадку, перпендикулярну осі OX , яка спрямована уздовж градієнта концентрації (рис. 23) і розташовану у точці з координатою x . Знайдемо потік частинок через цю площадку. Для цього з'ясуємо, яке число молекул перетинає цю площадку в позитивному й негативному напрямках осі OX за одиницю часу. Всі молекули, що рухаються в напрямку площадки і знаходяться від неї на відстані не більше ніж $l = \langle v \rangle$, за одиницю часу перетнуть її, зазнавши останнє зіткнення на відстані λ від площадки. Тоді густина потоку в позитивному напрямку осі OX буде визначатися концентрацією у точці з координатою $x - \lambda$, у точці де відбулось останнє, перед переходом через площадку, зіткнення:

$$j_+ = \frac{1}{6} \langle v \rangle n(x - \lambda).$$

У зворотному напрямку

$$j_- = \frac{1}{6} \langle v \rangle n(x + \lambda).$$

Сумарний потік j через площадку отримаємо, розклавши потоки j_+ та j_- у ряд за ступенями малого параметра λ . З точністю до величин другого порядку малості по λ , матимемо:

$$\begin{aligned}
 j &= j_+ - j_- = \frac{1}{6} \langle v \rangle (n(x - \lambda) - n(x + \lambda)) = \\
 &= \frac{1}{6} \langle v \rangle \left(n(x) - \frac{dn}{dx} \Big|_x \lambda + \frac{1}{2} \frac{d^2 n}{dx^2} \Big|_x \lambda^2 - n(x) - \frac{dn}{dx} \Big|_x \lambda - \frac{1}{2} \frac{d^2 n}{dx^2} \Big|_x \lambda^2 + \dots \right) = \quad (\text{II.4}) \\
 &= -\frac{1}{6} \langle v \rangle 2\lambda \frac{dn}{dx} \Big|_x = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \frac{dn}{dx}.
 \end{aligned}$$

Порівнюючи (II.4) із законом Фіка (II.3), отримаємо коефіцієнт дифузії через мікропараметри:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda. \quad (\text{II.4a})$$

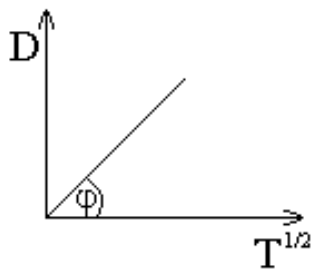


Рис. 24

Підкреслимо, що закон Фіка справедливий з точністю до квадратичних за λ доданками. Слід зазначити, що закон Фіка можна застосовувати і для взаємної дифузії у випадку, коли концентрація однієї компоненти значно менша за концентрацію другої, або коли розміри молекул, що дифундують, мало відрізняються. Коефіцієнт дифузії пропорційний кореню з температури $D \sim \sqrt{T}$, оскільки $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$, а довжина вільного пробігу, в нехтуванні залежністю від температури ефективного діаметра молекул, від температури не залежить $\lambda \neq f(T)$. Якщо побудувати залежність коефіцієнта дифузії від кореня квадратного з температури $D = f(\sqrt{T})$, то за кутом нахилу можна знайти таку характеристику системи, як довжина вільного пробігу λ (рис. 24). Таким чином можна перевірити справедливість мікроскопічного розрахунку довжини вільного пробігу молекули.

§ 18. Дифузія у твердих тілах

У твердих тілах також має місце дифузія, але на відміну від газів вона відбувається значно повільніше, що обумовлено характером теплового руху атомів (іонів) у твердих тілах. Механізм дифузії у твердих тілах істотно відрізняється від механізму дифузії у газах. Це обумовлено тим, що, по-перше,

втрачає сенс уявлення про довжину вільного пробігу i , по-друге, сили взаємодії між молекулами у твердих тілах великі і чинять постійний вплив на їхній рух. У твердих тілах спостерігається як самодифузія, так і взаємодифузія. Наочно це демонструється у взаємопроникненні речовин, які перебували тривалий час у тісному контакті одна з одною.

Тверді тіла мають кристалічну структуру. Заповнення решітки відбувається так, щоб відношення порожнього простору до заповненого було мінімальним. Це відношення характеризується коефіцієнтом упаковки.

Розглянемо одновимірний кристал. Кожен атом здійснює коливання навколо положення рівноваги, тобто знаходиться в потенційній ямі (рис. 25).



Рис. 25

До жодного поступального руху, а отже, і до дифузії такий рух привести не може. Щоб який-небудь атом почав дифундувати, йому необхідно перейти в сусідню порожню потенційну яму (дифузія за вакансіями) або у міжвузля (дифузія поміж вузлами). Тобто атому або іону необхідно вийти зі своєї потенційної ями і подолати потенційний бар'єр або розсунути сусідів. Для цього він повинен мати деяку додаткову енергію u . Відповідно до розподілу Больцмана, ймовірність того, що за температури T атом буде мати таку енергію $P \sim e^{-u/kT}$. Чим вища температура, тим більша ймовірність отримати таку енергію. Існує загальний принцип Больцмана: ймовірність знайти систему у стані з енергією E : $P \sim e^{-E/kT}$.

Щоб атом перейшов у вакансію, йому необхідно зміститися на відстань $\sim a$ – сталої решітки за один перехід, інакше він повернеться в попереднє положення. Визначимо час, необхідний для переходу. У стані рівноваги атом коливається з частотою ν . В принципі під час кожного коливання він може зробити перехід за умови наявності достатньої енергії u . Ефективне число переходів пропорційне ймовірності мати відповідну енергію

$$\omega_{ef} = \omega_0 e^{-u/kT}.$$

Тоді $\frac{1}{\omega_{ef}} = \tau$ – це час переходу на відстань, порядку сталої решітки.

Можна ввести ефективну середню швидкість переходу як відношення відстані, що долається, до затраченого на перехід часу:

$$v_{ef} = \frac{a}{\tau} = a\omega_0 e^{-u/kT}.$$

Таким чином, стала решітки a відіграє роль довжини вільного пробігу λ , а τ – час вільного пробігу у газах. Використовуючи для коефіцієнта дифузії вираз (П.4а), отримаємо

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \cdot \lambda = \frac{1}{3} a^2 \omega_0 e^{-u/kT},$$

$$D = D_0 e^{-u/kT}. \quad (\text{П.5})$$

Коефіцієнт дифузії у твердих тілах (П.5) сильно залежить від температури. Для твердих тіл при кімнатних температурах він дуже малий. Наприклад, для золота $D \approx 10^{-35}$ м²/с, для кисню в атмосфері $D \approx 10^{-5}$ м²/с. Енергія, яку необхідно мати атому для переходу в інше положення у кристалі – u , називається енергією активації дифузії. При дифузії за вакансіями вона дорівнює $u = \varepsilon_s + \varepsilon_n$, де ε_s – енергія для утворення вакансії, ε_n – енергія, необхідна для переходу у наявну вакансію. Можна ввести характерну температуру дифузії $T^* = \frac{u}{k}$. Тоді коефіцієнт дифузії запишеться у вигляді

$$D = D_0 e^{-T^*/T}, \quad T^* \text{ визначається природою речовини, міжатомною взаємодією.}$$

Для різних речовин різні T^* і, як правило, $T^* = 0,8T_{пл}$, $T_{пл}$ – температура плавлення. На різкій залежності коефіцієнта дифузії D від температури T заснована порошкова металургія. Спресовуються гранули (дрібна фракція) металу при характерній температурі дифузії T^* . Завдяки дифузійним процесам можна отримати достатньо міцні масивні зразки заданої форми, які не потребують додаткової обробки. Найбільшого поширення порошкова металургія отримала при виготовленні деталей з тугоплавких металів, застосовується також для металів, у яких з підвищенням температури різко підвищується окислення. Зокрема така технологія використовується при обробці берилію, легкого і міцного металу, що застосовується в космічній і ядерній техніці. Оболонка заряду ядерної бомби зроблена з берилію. За рахунок відбиття повільних нейтронів можна зменшити критичний розмір ядерного боєзаряду. Порошкова металургія належить до енергозберігаючих

технологій, тому що процеси протікають при більш низьких температурах, а отримані вироби не потребують додаткової обробки.

Зростання коефіцієнта дифузії у твердих тілах зі зростанням температури використовують у так званому методі відпалу металів: для досягнення високої однорідності складу металевого сплаву його витримують досить тривалий час при високій температурі. Таким же чином видаляють внутрішні напруженості у металах і сплавах, збільшуючи їхню механічну міцність. Такі методи застосовуються як для наукових досліджень, так і у промислових технологіях.

§ 19. Теплопровідність

Явище перенесення енергії в неоднорідно нагрітому середовищі називається теплопровідністю.

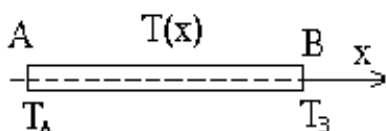


Рис. 26

Розглянемо неоднорідно нагрітий стрижень (рис. 26). Температура змінюється тільки уздовж осі Ox і постійна в перерізах, перпендикулярних до цієї осі. Енергія буде переноситись з області з більш високою температурою в область з більш низькою. Якщо не створити спеціальні умови, в кінцевому стані температури в усьому тілі стануть однаковими. Механізм теплопровідності в газах подібний до механізму дифузії. Він також обумовлений хаотичним тепловим рухом молекул. Будемо вважати, що градієнт температури $gradT$ – малий, це означає, що температура уздовж зразка змінюється повільно.

Введемо поняття густини потоку тепла – q .

Густиною потоку тепла називається кількість енергії, що протікає через одиничну площадку, перпендикулярну градієнту температури в одиницю часу – $q \left(\frac{dT}{dx} \right)$.

Як і у випадку густини дифузійного потоку, розкладемо густину потоку тепла в ряд за ступенями градієнта температури і збережемо тільки лінійні по градієнту складові:

$$q = q(0) + q'|_0 \frac{dT}{dx} + \dots = -\chi \frac{dT}{dx}.$$

Знак « \leftarrow » вказує, що напрямки потоку тепла і градієнта температури протилежні. χ – коефіцієнт теплопровідності. У векторній формі

$$\vec{q} = -\chi \vec{\nabla} T. \quad (\text{II.6})$$

Рівняння (II.6) є частковим випадком загального рівняння теплопровідності – рівняння Фур'є. Воно описує стаціонарний процес теплопровідності.

Дослід показує, що найнижча теплопровідність у газів, вона зростає у рідин, у твердих тіл сильно залежить від температури та електронних властивостей. Теплопровідність металів значно вища, ніж теплопровідність діелектриків.

§ 20. Мікроскопічна теорія теплопровідності в газах

Розглянемо процес переносу енергії в неоднорідно нагрітому газі, який як ціле знаходиться у стані спокою, з молекулярно кінетичної точки зору. Нехай його температура змінюється тільки уздовж осі OX . Будемо вважати,

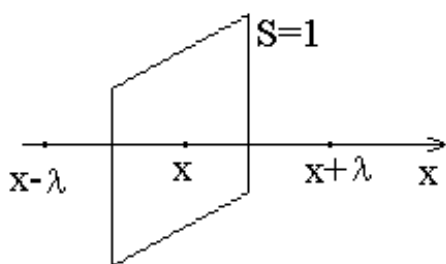


Рис. 27

що концентрація всюди в системі однакова, щоб виключити виникнення дифузійних процесів, тиск також всюди однаковий. Виберемо одиничну площадку, перпендикулярну осі OX (рис. 27). За таких умов число частинок, які перетинають площадку зліва направо і у зворотному напрямку, однакове, проте через різну температуру молекули мають різну енергію і, отже, сумарний потік енергії через площадку відмінний від нуля.

Кількість частинок, які перетинають площадку в одному напрямку в одиницю часу, як і раніше, є

$$j = \frac{1}{6} n \langle v \rangle.$$

Енергія, з якою молекула пройде через площадку, визначається температурою в тій точці, де вона зазнає останнього зіткнення, згадуючи сенс довжини вільного пробігу молекули, будемо вважати, що воно відбувається на відстані λ від площадки. Тоді енергія молекули буде визначатися температурою в цій точці. Запишемо вирази для густини потоків енергії зліва направо і справа наліво.

$$q_+ = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \varepsilon [T(x - \lambda)],$$

$$q_- = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \varepsilon [T(x + \lambda)].$$

Сумарна густина потоку енергії через площадку є

$$q = q_+ - q_- = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \{ \varepsilon [T(x - \lambda)] - \varepsilon [T(x + \lambda)] \}.$$

Тут $\varepsilon(T(x))$ – середнє значення енергії однієї молекули, яке відповідає температурі в точці x . У цьому рівнянні не враховано той факт, що швидкості молекул, внаслідок їх залежності від температури, в точках $x \pm \lambda$ теж різні. Можна показати, що врахування цього факту приведе до появи коригуючого коефіцієнта порядку одиниці. Таким чином у першому наближенні залежністю середньої швидкості молекул від температури можна знехтувати.

Знайдемо вираз для енергії молекули $\varepsilon(T)$. Згідно молекулярно-кінетичної теорії, середня енергія однієї молекули є $\frac{i}{2} kT$, де i – число ступенів свободи молекули (див. вище теорему про рівномірний розподіл енергії за ступенями свободи). Тоді внутрішня енергія одного моля ідеального газу буде дорівнювати $U^\mu = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T$. З огляду на те, що молярна теплоємність

при постійному об'ємі дорівнює $C_V^\mu = \frac{dU^\mu}{dT} = \frac{i}{2} k N_A$, отримаємо $\frac{i}{2} k = \frac{C_V^\mu}{N_A}$, або

$$\varepsilon(T) = \frac{C_V^\mu}{N_A} T.$$

Зауважимо, що теплоємність ідеального газу при постійному об'ємі від температури не залежить. З огляду на це для густини потоку енергії будемо мати

$$q = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \frac{C_V^\mu}{N_A} (T(x-\lambda) - T(x+\lambda)). \quad (\text{II.7})$$

У виразі (II.7) розкладемо температури в ряд за ступенями λ :

$$\begin{aligned} T(x-\lambda) - T(x+\lambda) &= \\ &= T(x) - \left. \frac{dT}{dx} \right|_x \lambda + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2T}{dx^2} \right|_x \lambda^2 - T(x) - \left. \frac{dT}{dx} \right|_x \lambda - \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2T}{dx^2} \right|_x \lambda^2 + \dots = \\ &= -2\lambda \frac{dT}{dx}. \end{aligned}$$

Підставляючи це в попереднє рівняння (I.48), знайдемо потік тепла:

$$q = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda \frac{C_V^\mu}{N_A} \frac{dT}{dx}. \quad (\text{II.8})$$

Це рівняння є справедливим з точністю до квадратичних по λ доданкам. Коефіцієнт при градієнті температури $gradT$ називається коефіцієнтом теплопровідності (див. (II.6)). З проведеного розгляду витікає, що у процесі теплопровідності переноситься енергія теплового руху молекул. Порівнюючи (II.8) та (II.6), отримаємо:

$$\chi = \frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda \frac{C_V^\mu}{N_A}.$$

Надамо йому стандартну форму: врахуємо, що зв'язок між молярною і питомою теплоємностями визначається співвідношенням $C_V^\mu = \mu C_V^Y$ і що

$\frac{\mu}{N_A} = m$ – маса однієї молекули, тоді:

$$\chi = \frac{1}{3} n m \langle v \rangle \lambda C_V^Y = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda C_V^Y. \quad (\text{II.9})$$

Коефіцієнт теплопровідності визначає швидкість передачі енергії від ділянок з більш високою температурою до ділянок з нижчою температурою. Коефіцієнт теплопровідності χ визначається середньою швидкістю руху молекул $\langle v \rangle$, довжиною вільного пробігу λ , питомою теплоємністю газу C_V^Y та його густиною ρ .

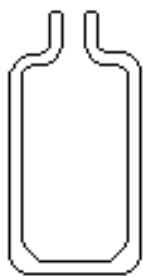
Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності така ж, як і у коефіцієнта дифузії, тобто пропорційна \sqrt{T} , оскільки λ від температури практично не залежить. Дослід дає трохи швидше зростання χ з температурою. Це пояснюється залежністю, хоча і слабкою, ефективного перерізу молекул σ від температури i , отже, слабким зростанням λ з температурою. Враховуючи, що $\lambda \sim \frac{1}{n}$, приходимо до висновку про те, що коефіцієнт теплопровідності χ не залежить від концентрації, тобто тиску. Ці результати підтверджуються експериментально.

Висновок про незалежність коефіцієнта теплопровідності від тиску справедливий для випадку, коли довжина вільного пробігу молекули набагато менша характерного розміру посудини ($\lambda \ll d$). Якщо $\lambda \sim d$, то коефіцієнт теплопровідності χ починає залежати від тиску $\left(\chi = \frac{1}{3} n m_0 \langle v \rangle d C_V^Y \right)$, це так звана «кнудсенівська ситуація» для сильно розріджених газів.

Вперше висновок про незалежність коефіцієнта теплопровідності χ від тиску p отримав Максвелл, він здався йому парадоксальним, проте експеримент підтвердив висновок. Цей результат послужив одним із перших підтверджень молекулярно-кінетичної теорії. З точки зору молекулярно-кінетичної теорії, при високій концентрації n у передачі енергії й імпульсу бере участь багато частинок. Однак між зіткненнями енергія передається малими порціями на малі відстані.

У випадку розріджених газів, коли $\lambda \geq d$, як зазначено вище, перестають грати роль зіткнення між молекулами, основну роль грають зіткнення зі стінками посудини. Молекули переносять енергію від стінки до стінки. Чим більше розріджений газ, чим нижча концентрація молекул, тим менше взаємодій, тим повільніше передається енергія. При $\lambda \sim d$ коефіцієнт теплопровідності χ спадає зі зменшенням концентрації. На цьому заснована конструкція пристрою, який називається посудина Дьюара (на честь

шотландського фізика Дьюара). Це скляна або металева посудина з подвійними стінками, відстань між якими d . Поки $d \gg \lambda$, відкачка газу з простору між стінками не зменшує теплопровідність, але при $\lambda \geq d$ відкачка зменшує теплопровідність, як витікає з формули для цього випадку $\left(\chi = \frac{1}{3} n m_0 \langle v \rangle d C_V^y \right)$, за лінійним законом. Посудини Дьюара використовуються для зберігання і транспортування зріджених газів. Побутовий термос є найпростішою посудиною Дьюара.



§ 21. Теплопровідність твердих тіл

Механізм теплопровідності тут істотно відрізняється від газів, де перенесення тепла пов'язане, як ми бачили, із переміщенням молекул. У твердому тілі, як було показано при розгляді дифузії, структурні елементи кристалічної решітки основну частину часу здійснюють коливання біля положення рівноваги. З цим коливальним рухом пов'язані хвилі, які поширюються у пружному середовищі – кристалі. Процес поширення хвиль можна розглядати як процес поширення квазічастинок – фононів (аналог: електромагнітна хвиля – потік фотонів). Фонон – квант коливання кристалічної решітки. Тверде тіло, з точки зору теплових коливань решітки, можна розглядати як ідеальний газ фононів. Тепер можна застосувати отримані для коефіцієнта теплопровідності газу результати, попередньо зіставивши відповідні величини: n – концентрація атомів у твердому тілі, $v = v_{зв}$ – швидкість фононів, що дорівнює швидкості звуку у кристалі; λ_ϕ – їхня довжина вільного пробігу, причому експеримент показує, що вона обернено пропорційна температурі $\lambda_\phi \sim \frac{1}{T}$ і залежить від властивостей речовини. Таким чином

$$\chi = \frac{1}{3} \rho C_V v_{зв} \lambda_\phi = \frac{const}{T}.$$

Це так званий фононний або решітковий коефіцієнт теплопровідності кристалічних твердих тіл. Він визначає кількість теплоти, що передається

завдяки коливанням кристалічної решітки. При високих температурах основну роль у теплопровідності грають наявні в металах вільні електрони, тому коефіцієнт теплопровідності χ у металів вищий, ніж у діелектриків.

Як приклад застосування результатів, отриманих при вивченні теплопровідності ідеального газу, розглянемо електронну теплопровідність металів.

Ідея належить німецькому фізику Друде, який запропонував теорію електронної теплопровідності металів на основі уявлень про вільні електрони провідності.

Оскільки електрони в металі починають рухатися при найменшій різниці потенціалів, тобто поведуться як вільні частинки, Друде застосував до них результати добре розвиненої до цього часу молекулярно-кінетичної теорії ідеальних газів. Він знехтував тим фактом, що молекули ідеального газу нейтральні, а електрони – заряджені частинки. На відміну від молекул газу, які стикаються одна з одною, основну роль в «електронному газі» відіграють не зіткнення електронів один з одним, а зіткнення електронів з іонами решітки, що приводить до встановлення теплової рівноваги між решіткою та електронним газом. Між зіткненнями електрони проходять шлях, рівний довжині вільного пробігу λ . Якщо в металі є градієнт температури, то вільні електрони, які беруть участь у тепловому русі, подібно до молекул неоднорідно нагрітого газу, будуть переносити енергію з області з більш високою температурою в область з більш низькою, і виникнуть теплові потоки. Розглядаючи електронну підсистему в металі як ідеальний електронний газ, застосуємо до нього використаний вище підхід до переносу енергії. Тоді густина потоку енергії зліва направо і у зворотному напрямку запишеться у вигляді:

$$q_{\pm} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \varepsilon(T(x \mp \lambda)), \quad (\text{II.10})$$

тут $\varepsilon(T(x \mp \lambda))$ – енергія електрона на відстані довжини вільного пробігу ліворуч і праворуч від розглянутої площадки.

Покажемо дещо інший підхід до розрахунку сумарної густини потоку енергії. Розкладемо вираз (II.10) у ряд за ступенями λ з точністю до лінійних доданків, оскільки квадратичні доданки, як показано вище, компенсуються. Диференціюючи $\varepsilon(T(x \mp \lambda))$ по координаті, як складну функцію, отримаємо:

$$q_{\pm} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \left[\varepsilon(T(x)) \mp \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \lambda + \dots \right]. \quad (\text{II.11})$$

Похідна від енергії одного електрона за температурою $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$, яка входить до цього рівняння, не має фізичного сенсу. Перетворимо отриманий вираз, записавши концентрацію у вигляді $n = N/V$, і врахуємо, що $N\varepsilon$ – повна енергія електронної підсистеми. В результаті отримаємо:

$$\begin{aligned} q = q_+ - q_- &= -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \lambda = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \frac{1}{V} \frac{\partial (N\varepsilon)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \lambda = \\ &= -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \frac{C_v}{V} \frac{\partial T}{\partial x} \lambda = -\frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda C_v^y \frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

Цей результат збігається з отриманим вище результатом для теплопровідності ідеального газу (II.9). Записавши довжину вільного пробігу через середню швидкість і час релаксації, електронний внесок у коефіцієнт теплопровідності металу можна записати так:

$$\chi = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle \tau c_v^y. \quad (\text{II.13})$$

Отриманий результат виявився одним з найбільших успіхів моделі Друде, оскільки дозволив пояснити емпіричний закон Відемана–Франца, згідно з яким відношення коефіцієнта теплопровідності до електропровідності для більшості металів прямо пропорційне температурі, причому коефіцієнт пропорційності практично однаковий для всіх металів. Однак, як було

з'ясовано пізніше, після створення квантової механіки, класичний розгляд взагалі не може бути застосований до електронного газу в металі. З'ясувалося, що квадрат середньої швидкості електронів у металі в 100 разів більший за його класичне значення, а теплоємність в 100 разів менша. Слід зауважити, що це дуже рідкісний випадок у науці, коли помилки не накопичуються, а точно компенсують одна одну і дають правильний результат.

Наведемо чисельні оцінки для коефіцієнта теплопровідності різних речовин при кімнатній температурі:

алюміній – 238 Вт/м·К, кварц – 5 Вт/м·К, вода – 0,6 Вт/м·К, кисень – 10^{-3} Вт/м·К.

Зауважимо, що в надпровідниках електронна теплопровідність практично відсутня, адже за відсутності електричного опору електрони рухаються без зіткнень і теплопередача в надпровідниках чисто решіткова. Теплопровідність металу в надпровідному стані значно нижча за теплопровідність нормального металу.

§ 22. В'язкість газів (внутрішнє тертя)

Розглянемо потік газу, коли швидкість течії в ньому змінюється. В цьому випадку в ньому виникають процеси, які приводять до вирівнювання швидкостей. Механізм цього вирівнювання подібний, як буде показано нижче,

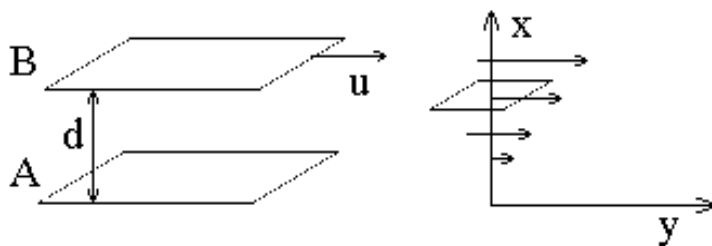


Рис. 28

до механізму дифузії або теплопровідності. Розглянемо газ між двома паралельними пластинами (рис. 28). Приведемо верхню пластину B у рух зі швидкістю u . Між молекулами газу і твердого тіла діють сили міжмолекулярного притягіння, і шар газу, який безпосередньо прилягає до пластини, буде рухатись разом з нею. Внаслідок міжмолекулярної взаємодії цей рух буде передаватися іншим шарам газу і, з рештою, пластині A . У результаті на пластину A почне діяти сила F , спрямована у бік руху. Така ж сила виникає і між шарами газу. Це так звана сила внутрішнього тертя. Про неї говорять, коли довжина вільного пробігу набагато менша за відстань між пластинами $d \ll \lambda$. Швидкість течії газу змінюється в напрямку, перпендикулярному до пластин. Розіб'ємо газ між

пластинками на тонкі шари, так, щоб в межах одного шару швидкість упорядкованого руху можна було вважати постійною, тоді між цими шарами теж буде діяти сила тертя тієї ж природи. Молекули з більш швидкого шару, завдяки тепловому руху, будуть переходити до шару з меншою швидкістю упорядкованого руху і прискорювати його і навпаки. Експеримент дає залежність цієї сили від швидкості зміни швидкості:

$$F = -\eta \frac{du}{dx}. \quad (\text{II.14})$$

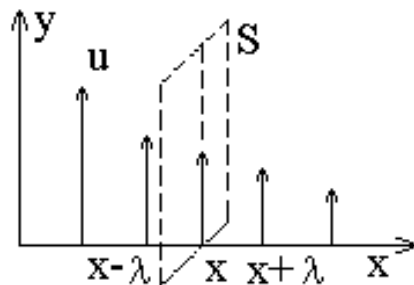


Рис.29

Ця сила прагне вирівняти швидкості різних шарів газу. Молекула з шару з меншою швидкістю переходить у шар з більшою швидкістю і гальмує його, тому що в результаті зіткнень її швидкість зростає за рахунок зменшення швидкості інших частинок. У зворотному напрямку все відбувається навпаки. Слід зазначити, що співвідношення (II.14) справедливе лише у випадку, коли напрями усіх швидкостей у потоці співпадають. Незважаючи на споріднену молекулярну природу явищ дифузії, теплопровідності і в'язкості, між ними існує суттєва відмінність: швидкість величина векторна, тоді як температура і концентрація величини скалярні. Тому виникають обмеження на використання простого співвідношення (II.14).

Розглянемо в'язкість газу з молекулярно-кінетичної точки зору. Газ як ціле рухається уздовж осі OY . u – швидкість макроскопічного руху, змінюється тільки вздовж осі OX , причому ця швидкість набагато менша за середню теплову швидкість молекул газу $u \ll \langle v \rangle$. Виділимо одиничну площадку, перпендикулярну до осі OX (рис. 29). Як і раніше, за одиницю часу через площадку зліва направо і справа наліво пройде однакове число частинок, тому що тиск всюди однаковий, середня теплова швидкість також однакова, оскільки температура газу – величина стала:

$$j_{\pm} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle.$$

Зліва направо переноситься імпульс спрямованого руху, який дорівнює добутку імпульсу однієї молекули на їхню кількість:

$$\pi_{+} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m u(x - \lambda),$$

оскільки частинки перейдуть через площадку, маючи швидкість, отриману в результаті останнього зіткнення на відстані довжини вільного пробігу λ від площадки. В зворотному напрямку

$$\pi_{-} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m u(x + \lambda).$$

Сумарний імпульс упорядкованого руху, що переноситься через площадку в одиницю часу

$$\pi_{+} - \pi_{-} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle m (u(x - \lambda) - u(x + \lambda)). \quad (\text{II.15})$$

Розкладемо швидкість у ряд за ступенями λ :

$$\begin{aligned} u(x - \lambda) - u(x + \lambda) &= \\ &= u(x) - \frac{du}{dx} \Big|_x \lambda + \frac{1}{2!} \frac{d^2u}{dx^2} \Big|_x \lambda^2 - u(x) - \frac{du}{dx} \Big|_x \lambda - \frac{1}{2!} \frac{d^2u}{dx^2} \Big|_x \lambda^2 + \dots \\ u(x - \lambda) - u(x + \lambda) &= -2\lambda \frac{du}{dx}, \end{aligned}$$

з точністю до членів вищого порядку малості за ступенями λ .

Підставимо знайдену різницю у вираз для сумарного імпульсу, що переноситься під час руху молекул між шарами газу (II.15):

$$\pi = \pi_{+} - \pi_{-} = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle m \lambda \frac{du}{dx}. \quad (\text{II.16})$$

Порівнюючи (II.16) та (II.14), з урахуванням того, що за другим законом Ньютона, зміна імпульсу в одиницю часу є сила, для коефіцієнта в'язкості отримаємо

$$\eta = \frac{1}{3} nm \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda. \quad (\text{II.17})$$

Коефіцієнт в'язкості так само залежить від концентрації газу n , як і коефіцієнт теплопровідності, тобто не залежить доти, поки $\lambda \ll d$. Історично цей результат був отриманий раніше, ніж для коефіцієнта теплопровідності χ і миттєво був поставлений експеримент, який підтвердив цей висновок. Це і був триумф молекулярно-кінетичної теорії.

§ 23. Броунівський рух

Явище було відкрито шотландським ботаніком Р. Броуном у 1827 році. Він виявив, що дрібні частинки квіткового пилку танцюють у полі зору

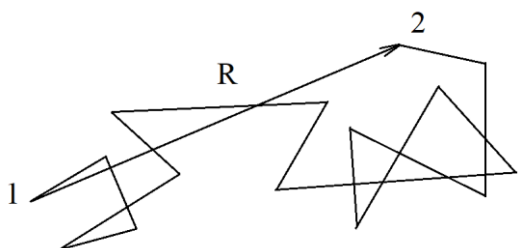


Рис. 30

мікроскопа. Приклад траєкторії руху броунівської частинки показано на рис. 30. Якщо змінювати тривалість часу спостереження між зіткненнями, буде змінюватись довжина пробігу броунівської частинки, але форма

траєкторії завжди буде подібна до зображеної на рис. 30. Це характерна властивість броунівського руху. Максвелл припустив, що броунівський рух – один із проявів молекулярного руху. Фізика процесу така: замулена у рідині частинка відчуває взаємодію з молекулами середовища. Якщо розміри частинки великі, середня сила, яка на неї діє з боку молекул, внаслідок хаотичного руху молекул буде дорівнювати нулю. При зменшенні розмірів частинки, при певному її розмірі середня сила не буде дорівнювати нулю, і частинка почне рухатись у напрямі дії сили. Така частинка називається броунівською (в загальному випадку її характерний розмір становить $\sim 1 \mu\text{м}$). Напрямок сили, а з ним і напрям руху броунівської частинки, буде змінюватись випадково. Це пояснює форму траєкторії броунівської частинки. У герметично

закритій кюветі, щоб уникнути випаровування, такий рух можна спостерігати роками. У цьому сенсі про нього говорять як про вічний самодовільний рух.

Середня енергія частинки, зваженої в рідині або газі, є $\frac{3}{2}kT$, навіть якщо така частинка набагато важче молекули. Якщо частинка дуже важка, то вона рухається порівняно повільно. Наприклад, якщо діаметр частинки 1–2 мкм, то при кімнатній температурі енергія $\frac{3}{2}kT$ відповідає швидкості 1 мм/с.

Інтенсивність руху броунівських частинок залежить від в'язкості середовища, в якому вони замулені і від їх розмірів. Чим менший розмір броунівських частинок, тим інтенсивніший їх рух. У повітрі рух значно інтенсивніший, ніж у в'язкій рідині, наприклад, гліцерині. Кожна частинка рухається незалежно від інших, навіть коли вона розташована досить близько до інших.

З'ясуємо, наскільки змінюється положення броунівської частинки за час у багато разів більший, ніж час між двома послідовними зіткненнями. Інакше кажучи, чи далеко відійде частинка від початкового положення за заданий проміжок часу. Ця задача була вирішена Ейнштейном і незалежно від нього Смолуховським. Результат Смолуховського відрізняється від отриманого Ейнштейном чисельним множником, близьким до одиниці. За секунду броунівська частинка відчуває $\sim 10^{14}$ зіткнень. Це величезне число. І, наприклад, навіть через 0,01 с частинка не пам'ятає, що з нею було до цього. Тобто всі її взаємодії носять випадковий характер. Довжина і напрямок кожного наступного «кроку» частинки не залежить від попереднього, внаслідок випадкового напрямку і величини сили, яка на неї діє з боку молекул.

Відстань, яку проходить броунівська частинка за один крок, назвемо $\langle |\vec{r}_i| \rangle = b$. Тоді

$$\vec{R}_N = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i.$$

Як завжди у статистиці, будемо усереднювати квадрати, оскільки середнє значення вектора зміщення частинки $\langle \vec{R} \rangle = 0$:

$$\langle R_N^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle = Nb^2. \quad (\text{II.18})$$

Доведемо це співвідношення:

$$\vec{R}_N = \vec{R}_{N-1} + \vec{b}; \vec{R}_N \vec{R}_N = \vec{R}_N^2 = R_{N-1}^2 + 2\vec{R}_{N-1} \vec{b} + b^2.$$

Усереднюючи останнє співвідношення і з огляду на незалежність кожного наступного кроку від попереднього, отримаємо:

$$\langle R_N^2 \rangle = \langle R_{N-1}^2 \rangle + b^2.$$

Використовуючи метод математичної індукції, отримаємо шукане співвідношення (II.18):

$$\langle R_N^2 \rangle = Nb^2.$$

Таким чином, середньоквадратичне зміщення броунівської частинки пропорційне числу кроків N , а не їх квадрату – N^2 . Але число кроків пропорційне виділеному для спостереження інтервалу часу, тобто $N = \frac{t}{\tau_0}$, τ_0

– середній час одного кроку. Тоді

$$\langle R_N^2 \rangle = \frac{t}{\tau_0} \cdot b^2 = \alpha t.$$

Для середньоквадратичного значення зміщення броунівської частинки від її початкового положення отримаємо

$$\langle R_N \rangle \sim \sqrt{t}.$$

У механіці, у випадку, коли переміщення пропорційне часу $R \sim t$, маємо сталу швидкість руху $\langle v \rangle = const$. Для броунівської частинки $\langle v \rangle \sim \frac{1}{\sqrt{t}}$. Така залежність зміщення і, як наслідок, швидкості від часу є характерною особливістю випадкових блукань: $\langle v \rangle \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$.

Перейдемо до розгляду рівняння руху броунівської частинки, замуленої у рідині. Для спрощення розгляду припустимо, що вона має сферичну форму. Частинка гальмується силою в'язкого тертя, що діє на неї з боку рідини, тому рух буде тим інтенсивніше, чим менше в'язкість рідини. Крім того, для опису випадкових блукань введемо $F_{\text{вин}}$ – випадкову силу, яка діє на броунівську частинку з боку молекул навколишньої рідини. Рівняння руху у проекції на вісь OX для такої частинки має вигляд:

$$m\ddot{x} = -\eta\dot{x} + F_{\text{вин}},$$

m – ефективна маса частинки, вона трошки більша за власну масу частинки, оскільки під час руху разом з нею рухається тонка оболонка з рідини.

Будемо розглядати одновимірне рівняння, враховуючи, що всі напрямки руху рівноймовірні: $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$. Таким чином, $\langle R_N^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle$. Знайдемо $\langle x^2 \rangle$. Зауважимо, що $\frac{d}{dt}x^2 = 2x\frac{dx}{dt}$, тому $\langle x^2 \rangle$ можна знайти, усереднивши добуток координати та швидкості. Помножимо рівняння руху на X :

$$m\ddot{x}x = -\eta\dot{x}x + xF_{\text{вин}}. \quad (\text{II.19})$$

Розглянемо кожний доданок:

$$\begin{aligned} 1) \quad x\dot{x} &= x\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d(x^2)}{dt}; \\ 2) \quad x\ddot{x} &= \frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2; \left[\frac{d}{dt}(x\dot{x}) = x\ddot{x} + \dot{x}^2 \right]. \end{aligned}$$

Підставимо отримані результати в рівняння (II.19):

$$m\frac{d}{dt}(x\dot{x}) - m\dot{x}^2 = -\frac{1}{2}\eta\frac{d(x^2)}{dt} + xF_{\text{вин}}.$$

Усереднимо отримане рівняння за проміжком часу $\Delta t = \tau$, де $\tau \gg \tau_0$. Нагадаємо, що середнє за часом визначається співвідношенням:

$$\langle f(t) \rangle_t = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(t) dt.$$

Усереднимо кожний доданок, що входить у рівняння руху броунівської частинки, врахувавши залежність її швидкості від часу.

$$\left\langle \frac{d}{dt}(x\dot{x}) \right\rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt}(x\dot{x}) dt = \frac{1}{\tau} (x\dot{x}) \Big|_0^\tau = \frac{1}{\tau} \sqrt{\alpha} \sqrt{\tau} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\alpha}}{\sqrt{\tau}} \Big|_{\tau \rightarrow \infty} \rightarrow 0.$$

Отже,

$$\left\langle \frac{d}{dt}(x\dot{x}) \right\rangle \rightarrow 0.$$

Для розрахунку середнього за часом значення квадрата x – проекції швидкості – скористаємося ергодичною гіпотезою, відповідно до якої середнє за часом від статистичної величини дорівнює її середньостатистичному значенню по ансамблю.

$$\langle \dot{x}^2 \rangle_t = \langle v_x^2 \rangle_t = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau v_x^2(t) dt = \langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}.$$

Усереднимо третій член:

$$\left\langle \frac{d}{dt} x^2 \right\rangle_t = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} (x^2) dt = \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle,$$

тобто

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\eta}. \quad (\text{II.20})$$

Тут ми врахували, що $\langle xF_{\text{вун}} \rangle = 0 = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau xF_{\text{вун}} dt$, оскільки напрямок руху і напрямок дії випадкової сили між собою ніяк не пов'язані.

Інтегруючи отримане рівняння (II.20), знайдемо:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{\eta} \cdot t = 2kT B t.$$

Це формула Ейнштейна. Введена тут величина $B = \frac{1}{\eta}$ називається рухливістю броунівських частинок (Смолуховський замість множника 2 у цій формулі отримав 64/27).

Враховуючи, що $\langle x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle R^2 \rangle$, отримаємо

$$\langle R^2 \rangle = \frac{6kT}{\eta} t. \quad (\text{II.21})$$

Тут усі величини, середньоквадратичне зміщення броунівської частинки $\langle R^2 \rangle$, температура T , час t і коефіцієнт в'язкості η можуть бути легко знайдені експериментально, що дозволяє з великою точністю обчислити сталу Больцмана k . Саме на цьому рівнянні був заснований один зі способів визначення сталої Больцмана – k . З урахуванням того, що рівняння Менделєєва–Клапейрона дозволяє знайти універсальну газову сталу R , можна знайти число атомів в 1 молі речовини, тобто число Авогадро. Зі свого боку число Авогадро N_A дозволяє оцінити розміри атомів. Ось у чому цінність і важливість вивчення броунівського руху.

Формула (II.21) була з усією ретельністю підтверджена експериментально французьким фізиком Перреном, який у 1908 р. спостерігав за рухом окремих броунівських частинок, замулених у рідині. Діаметр броунівських частинок у його експерименті дорівнював 0,53 мкм. Знайдені Перреном з цих експериментів значення сталої Больцмана k і числа Авогадро N_A в межах похибок збігалися з результатами, отриманими іншими методами. Видатні експериментальні дослідження цього вченого змусили найбільш непримиренних противників кінетичної теорії повірити в реальність атомів і молекул.

§ 24. Дифузія броунівських частинок. Співвідношення Ейнштейна

Ми розглянули рух окремої броунівської частинки, а можна вдіяти інакше – розглянути сукупність броунівських частинок, замулених у рідині, як деякий «газ», що заповнює простір. Через наявність градієнта концентрації n виникає дифузія броунівських частинок. Щоб зрозуміти механізм цього явища, розглянемо кульку радіусом a , яка падає в рідині. На неї буде діяти сила тяжіння і залежна від швидкості сила в'язкого тертя. При деякій швидкості руху сила тертя $F_{тер}$, яка виникає внаслідок взаємодії з молекулами рідини, зрівняється з силою тяжіння, і кулька буде рухатися рівномірно. На цьому заснований один з методів визначення коефіцієнта в'язкості. Природа руху броунівських частинок така ж сама. Знайдемо зв'язок між рухливістю B і коефіцієнтом дифузії. Повернемося до рівняння руху

$$m\ddot{x} = -\eta\dot{x} + F_{зовн}.$$

При рівномірному русі броунівської частинки $\ddot{x} = 0$; $\dot{x} = \frac{F_{тер}}{\eta} = const = BF_{тер}$, $F_{тер}$ врівноважується зовнішньою силою $F_{зовн}$. Рухливість є коефіцієнт пропорційності між швидкістю і силою опору середовища.

Нехай у посудині знаходяться броунівські частинки. Посудина знаходиться в полі тяжіння. Тоді броунівські частинки повинні підкорятися розподілу Больцмана у полі з потенціальною енергією $U=U(x)$:

$$n = n_0 e^{-U(x)/kT}.$$

Потік частинок, відповідно до рівняння Фіка, є

$$j = -D \frac{dn}{dx} = -Dn_0 e^{-u/kT} \frac{1}{kT} \left(-\frac{dU}{dx}\right) = -\frac{D}{kT} - \frac{D}{kT} n F_{зовн}.$$

Але з іншого боку,

$$j = \frac{1}{6} n v; \quad v = BF_{зовн}.$$

Комбінуючи написані вирази, отримаємо коефіцієнт дифузії:

$$D = \frac{1}{6} kTB.$$

Це співвідношення називається співвідношенням Ейнштейна для коефіцієнта дифузії броунівських частинок.

На цьому закінчимо розгляд явищ переносу. Ми з'ясували, що у процесі дифузії переноситься речовина, теплопровідності – енергія, в'язкості – імпульс упорядкованого руху. Ці явища виникають у системах неоднорідних за відповідним параметром (концентрація, температура, швидкість упорядкованого руху), мають спільний механізм – усі вони обумовлені тепловим, хаотичним рухом молекул, які переносять відповідну величину з однієї частини системи в іншу. Ці процеси приводять до вирівнювання відповідних характеристик – до переходу із нерівноважного стану у рівноважний. Явища переносу характеризуються відповідними коефіцієнтами, які визначаються параметрами системи:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda, \quad \chi = \frac{1}{3} C_v^Y \rho \langle v \rangle \lambda, \quad \eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda.$$

Коефіцієнти, що характеризують явища переносу можна виразити один через інший.

Список літератури

1. Сивухин Д. В. Общий курс физики / Д. В. Сивухин. – М.: Наука, 1973. – Т. 2. – 551 с.
2. Кикоин А. К. Молекулярная физика / А. К. Кикоин, И. К. Кикоин. – М.: Наука, 1977. – 480 с.
3. Матвеев А. Н. Молекулярная физика / А. Н. Матвеев. – М.: Высшая школа, 1987. – 395 с.
4. Савельев И. В. Курс общей физики / И. В. Савельев. – М.: Наука, 1987. – Т. 1. – 416 с.
5. Телеснин Р. В. Молекулярная физика / Р. В. Телеснин. – М.: Высшая школа, 1973. – 287 с.
6. Ландау Л. Д. Курс общей физики. Механика и молекулярная физика / Л. Д. Ландау, А. И. Ахиезер, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1965. – 384 с.

Зміст

Вступ	3
Глава I. Статистична фізика	4
§ 1. Предмет молекулярної фізики	4
§ 2. Статистичні та термодинамічні закономірності в системі великого числа частинок	8
§ 3. Макропараметри	11
§ 4. Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії. Рівняння стану ідеального газу	14
§ 5. Характерні особливості макроскопічних систем	18
§ 6. Рівновага та необоротність	21
§ 7. Флуктуації густини в газі.	22
§ 8. Основні відомості з теорії ймовірності.	23
§ 9. Характеристики випадкових величин.....	26
§ 10. Розподіл Максвелла	30
§ 11. Розподіл Больцмана	51
§ 12. Дисипація атмосфери	54
§ 13. Розподіл Максвелла–Больцмана	55
§ 14. Область виродження.....	56
Глава II. Основи фізичної кінетики	58
§ 15. Довжина вільного пробігу.....	58
§ 16. Дифузія.....	62
§ 17. Мікроскопічна теорія дифузії в газах	64
§ 18. Дифузія у твердих тілах	65
§ 19. Теплопровідність	68
§ 20. Мікроскопічна теорія теплопровідності в газах.	69
§ 21. Теплопровідність твердих тіл.....	73
§ 22. В'язкість газів	76
§ 23. Броунівський рух	79
§ 24. Дифузія броунівських частинок. Співвідношення Ейнштейна.	85
Список літератури	87
Зміст	88

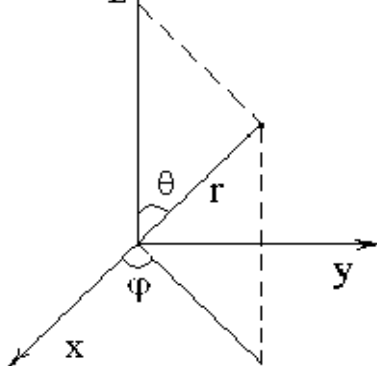


Рис. 11

Навчальне видання

Русаков Володимир Федорович

Молекулярна фізика

Редактор

План вид.