

Оскільки останнє рівняння включає саме відношення тисків, об'ємів, температур і числа молекул, то ці величини можна виражати в будь-яких зручних для нас одиницях. Наприклад, тиск можна виражати в паскалях, атмосферах або міліметрах ртутного стовпа (мм рт. ст.), об'єм — у кубічних метрах, кубічних сантиметрах або літрах. Температуру в цих співвідношеннях потрібно виражати лише за шкалою Кельвіна.

1.6. ЗАКОН ДАЛЬТОНА

Розглянемо суміш ідеальних газів, які містяться в об'ємі V за температури T і хімічно не взаємодіють. Позначимо молярні маси і маси газів відповідно через

$$\mu_1, m_1; \mu_2, m_2; \dots; \mu_n, m_n.$$

Назвемо тиск, створований в об'ємі V окремим газом або паром, що входить до складу суміші, *парціальним*.

Тоді, згідно з рівнянням Менделєєва—Клапейрона, парціальні тиски газів дорівнюватимуть:

$$p_1 = \frac{m_1}{\mu_1} \frac{RT}{V}; \quad p_2 = \frac{m_2}{\mu_2} \frac{RT}{V}; \quad \dots; \quad p_n = \frac{m_n}{\mu_n} \frac{RT}{V}.$$

Повний тиск суміші газів становитиме

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_n}{\mu_n} \right) \frac{RT}{V}. \quad (1.26)$$

Ця формула є математичним виразом закону Дальтона: *за незмінної температури повний тиск суміші газів дорівнює сумі парціальних тисків, якщо гази хімічно не взаємодіють*. Це один з основних газових законів.

1.7. ОСНОВНЕ РІВНЯННЯ КІНЕТИЧНОЇ ТЕОРІЇ ГАЗІВ

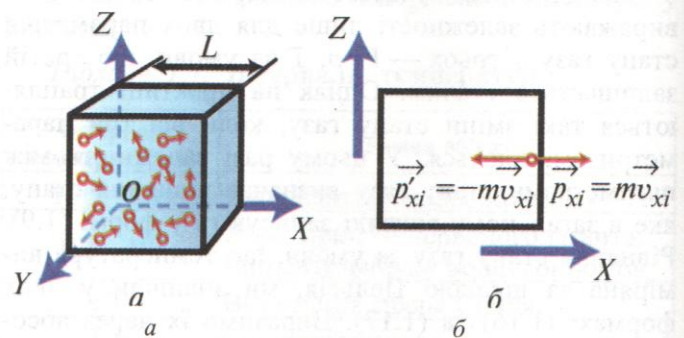
Експериментальні дослідження властивостей газів досить точно описує рівняння стану ідеального газу, яке було встановлене на основі дослідження макроскопічних властивостей газів. Тепер ми змінимо підхід і вивчимо властивості газів, виходячи з поведінки мікроскопічних складових газів (молекул), тобто знайдемо мікроскопічний опис законів. Виходитимемо з того, що для опису руху молекул застосовні закони класичної механіки.

Розглянемо ідеальний газ, тобто газ в інтервалі середніх температур і низьких тисків. Взаємодії мо-

лекул потрібно враховувати лише в момент зіткнення їх між собою та зі стінками посудини, в якій знаходиться газ. Сила тиску газу на стінки посудини визначається взаємодією великої кількості молекул, які постійно вдаряються об стінки і відстрибують від них. Вважатимемо, що ці удари відбуваються за законами ударів абсолютно пружних куль.

Нехай посудина, в якій міститься газ, має форму куба з ребром L . Зв'яжемо з ребрами куба прямокутну систему координат $OXYZ$ (мал. 1.6, а). В посудині знаходиться велике число N молекул ідеального газу, які рухаються хаотично з різними швидкостями \vec{v}_i . Величину (модуль) швидкості молекул можна задати через її складові по координатних осях:

$$v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2. \quad (1.27)$$



Мал. 1.6

Розглянемо спочатку одну молекулу, в якій x — складова швидкості \vec{v}_{ix} (див. мал. 1.6, б). Початкова x — складова імпульсу молекули, яка рухається за інерцією, $\vec{p}_{ix} = m\vec{v}_{ix}$. Після пружного зіткнення молекули з правою стінкою посудини молекула набуває імпульсу $\vec{p}'_{ix} = -m\vec{v}_{ix}$. Отже, зміна величини імпульсу молекули внаслідок зіткнення з правою стінкою посудини становить

$$\Delta p'_{ix} = p'_{ix} - p_{ix} = -2mv_{ix},$$

де знак «мінус» означає, що напрямок імпульсу протилежний напрямку осі OX .

За третім законом Ньютона, молекула передає стінці імпульс

$$\Delta p'_{ix} = -\Delta p_{ix} = 2mv_{ix}. \quad (1.28)$$

За другим законом Ньютона, середня сила, з якою молекула діє на стінку,

$$\tilde{f}_i = \frac{\Delta p'_{ix}}{\Delta t} = \frac{2mv_{ix}}{\Delta t}, \quad (1.29)$$

де Δt — інтервал часу між двома послідовними співударами молекули з правою стінкою посудини, що дорівнює

$$\Delta t = \frac{2L}{v_{ix}}, \quad (1.30)$$

де $2L$ — шлях, який проходить молекула до наступного зіткнення.

Підставимо значення Δt з виразу (1.30) у формулу (1.29):

$$\tilde{f}_i = \frac{2mv_{ix}}{v_{ix}} = \frac{mv_{ix}^2}{L}. \quad (1.31)$$

Врахуємо, що повну силу, яка діє на праву стінку посудини, створює N кількість молекул, які містяться в ній. Дістанемо:

$$F_x = \sum_{i=1}^N \tilde{f}_i = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{L} = \frac{m}{L} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2).$$

Помноживши і поділивши праву частину цього рівняння на N , одержимо

$$F_x = N \frac{\overline{mv_x^2}}{L}, \quad (1.32)$$

де $\overline{v_x^2} = \frac{(v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2)}{N}$ — середній квадрат складової швидкості.

Значення $\overline{v_x^2}$ можна виразити через середній квадрат швидкості руху всіх молекул $\overline{v^2}$. Для цього знайдемо суму N виразів (1.27) і поділимо їх на N . Одержимо

$$\sum_{i=1}^N \frac{v_i^2}{N} = \sum_{i=1}^N \frac{v_{ix}^2}{N} + \sum_{i=1}^N \frac{v_{iy}^2}{N} + \sum_{i=1}^N \frac{v_{iz}^2}{N},$$

або

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}. \quad (1.33)$$

Оскільки молекули в даному об'ємі рухаються хаотично, то не переважає жоден із напрямків руху, тому немає різниці (за величиною) між складовими v_{ix} , v_{iy} , v_{iz} . Фактично

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}. \quad (1.34)$$

Отже, з виразів (1.33) та (1.34) випливає, що $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$, або $\overline{v_x^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$.

Підставимо значення $\overline{v_x^2}$ з останнього рівняння в (1.32). Знайдемо силу, з якою молекули діють на праву стінку посудини:

$$F_x = \frac{1}{3} N \frac{\overline{mv^2}}{L}. \quad (1.35)$$

Такі самі сили діють і на інші стінки куба. Площа кожної стінки дорівнює L^2 , тому тиск газу на стінку дорівнює

$$p = \frac{F_x}{S} = \frac{1}{3} N \frac{\overline{mv^2}}{L^3} = \frac{1}{3} N \frac{\overline{mv^2}}{V}, \quad (1.36)$$

де $V = L^3$ — об'єм газу, що міститься в посудині.

Рівняння (1.36) можна записати і в такій формі:

$$p = \frac{2}{3} n_0 \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{2}{3} n_0 \overline{W}_k, \quad (1.37)$$

де $n_0 = \frac{N}{V}$ — число молекул в одиниці об'єму; $\overline{W}_k = \frac{\overline{mv^2}}{2}$ — середня кінетична енергія поступального руху молекул газу.

Співвідношення (1.37) є основним рівнянням молекулярно-кінетичної теорії газів: *тиск газу чисельно дорівнює двом третім величини кінетичної енергії поступального руху молекул одиниці об'єму газу*. З (1.36) можна вивести основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії газу в такому вигляді:

$$pV = \frac{2}{3} N \overline{W}_k. \quad (1.38)$$

Отже, добуток тиску на об'єм газу дорівнює двом третім величини кінетичної енергії поступального руху всіх молекул, які містяться в даному об'ємі.

Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів у формах (1.37) та (1.38) пов'язує макроскопічні величини (параметри газу) p і V з кількістю молекул N , їхніми характеристиками m і v та основною характеристикою \overline{W}_k мікроскопічних рухів, які відбуваються всередині газу.

1.8. НАСЛІДКИ З ОСНОВНОГО РІВНЯННЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНОЇ ТЕОРІЇ ГАЗІВ

1. Абсолютна температура.

Рівняння стану ідеального газу (рівняння Менделєєва—Клапейрона) (1.22) описує макроскопічні властивості газу. Рівняння (1.38) виведене на основі аналізу взаємодії молекул газу зі стінками посудини, проведеного на мікроскопічному рівні. Ліві частини цих двох рівнянь (pV) однакові. Тому можна прирівняти і праві їх частини. Внаслідок цього одержимо важливе співвідношення, яке пов'язує макроскопічне поняття — температуру з описом на мікроскопічному рівні молекулярного руху.

Візьмемо рівняння (1.22) та (1.38) для одного моля газу і прирівняємо їхні праві частини:

$$pV = RT; pV = \frac{2}{3} N_A \frac{mv^2}{2}; RT = \frac{2}{3} N_A \frac{mv^2}{2},$$

звідки

$$T = \frac{2}{3} \frac{N_A}{R} \frac{mv^2}{2} = \frac{2}{3k} \frac{mv^2}{2} = \frac{2}{3k} \overline{W}_k, \quad (1.39)$$

де $k = \frac{R}{N_A}$ — стала Больцмана.

Згідно з формулою (1.39) *абсолютна температура — це фізична величина, яка є мірою середньої кінетичної енергії руху молекул, тобто кількісною мірою теплового руху молекул, з яких складається тіло.*

Однак слід пам'ятати, що температура є статистичною величиною, тому поняття «температура» не можна застосовувати до окремої молекули або навіть до невеликої кількості молекул; це поняття застосовне лише тоді, коли йдеться про великий об'єм газу, в якому знаходиться дуже велика кількість молекул.

Відповідно до молекулярно-кінетичної теорії за температури абсолютного нуля поступальний рух молекул припиняється (див. формулу (1.39)), а отже, припиняються й удари об стінку посудини, що визначають тиск газу. Однак подібний висновок насправді не підтверджений. Річ у тім, що молекули реальних газів можуть перебувати як у поступальному, так і в обертальному русі, а атоми, з яких складаються молекули, — ще й у коливальному русі. До того ж наші доведення ґрунтувалися на законах класичної механіки. Однак за дуже низьких температур енергії молекул стають надзвичайно малими і класичний підхід для аналізу поведінки речовини непридатний. За цих умов виявляється низка властивостей, які можна пояснити лише в межах законів квантової теорії. Крім того, практично температуру, що дорівнює абсолютному нулю, в лабораторних умовах досягти неможливо. Речовину в макроскопічному об'ємі поки що вдалося охолодити до температури 10^{-6} К.

2. Середня кінетична енергія молекул.

За співвідношенням (1.39) можна визначити середню кінетичну енергію поступального руху молекули:

$$\overline{W}_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (1.40)$$

Звідси випливає, що кінетичну енергію молекул будь-якого газу можна знайти за макроскопічною величиною — абсолютною температурою. Згідно з виразом (1.40) за однакових температур молекули різних газів мають однакову середню кінетичну

енергію поступального руху. Стала Больцмана k визначає величину зміни енергії однієї молекули в разі зміни температури на 1 К, а також співвідношення між одиницями вимірювання енергії в джоулях і температури в кельвінах.

3. Середня квадратична швидкість поступального руху молекул газу.

Ця величина визначається коренем квадратним із середнього арифметичного квадратів швидкостей поступального руху всіх його молекул:

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2} = \sqrt{v^2}. \quad (1.41)$$

Значення $v_{\text{кв}}$ легко знайти з виразу (1.40):

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \text{ або } v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad (1.42)$$

де k — стала Больцмана; m — маса молекули газу; $R = N_A k$ — універсальна газова стала; $\mu = mN_A$ — молярна маса (маса моля газу).

Згідно з формулою (1.42) $v_{\text{кв}}$ газу залежить від абсолютної температури і молярної маси газу. Наприклад, за кімнатної температури $20^\circ\text{C} = 293$ К середня квадратична швидкість руху молекул водню становить 1911, молекул кисню — 478, молекул водяної пари — $637 \frac{\text{м}}{\text{с}}$.

4. Вираження основного рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів через абсолютну температуру і концентрацію молекул.

Підставивши в основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії газів (1.37) значення середньої кінетичної енергії поступального руху молекул з виразу (1.40), одержимо:

$$p = \frac{2}{3} n_0 \overline{W}_k = \frac{2}{3} n_0 \frac{3}{2} kT = n_0 kT. \quad (1.43)$$

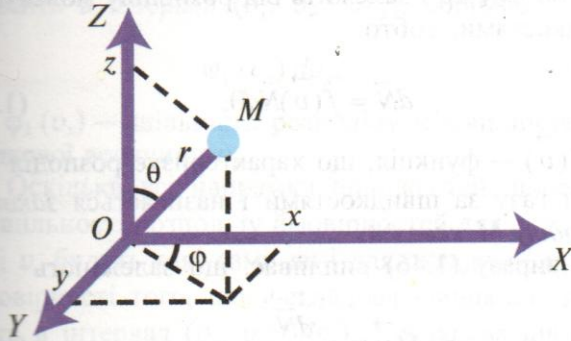
1.9. РОЗПОДІЛ ЕНЕРГІЇ ЗА СТУПЕНЯМИ ВІЛЬНОСТІ МОЛЕКУЛ

У механіці ступенями вільності визначають незалежні можливі переміщення механічної системи.

Числом ступенів вільності системи називають найменше число незалежних величин, які визначають положення системи в просторі.

Якщо якийсь тіло (точка) може переміщуватися тільки вздовж прямої, то положення його центра однозначно визначається однією координатою. В цьому разі кажуть, що тіло має один ступінь віль-

ності. Якщо, наприклад, куля переміщується по горизонтальній площині, то положення її центра мас визначається двома координатами. В цьому випадку куля має два ступені вільності. Якщо куля вільно переміщується в просторі, то положення її центра мас у просторі визначається трьома координатами x , y , z у декартовій системі та r , θ , φ — у сферичній (мал. 1.7). Отже, за цих умов вона має три ступені вільності.

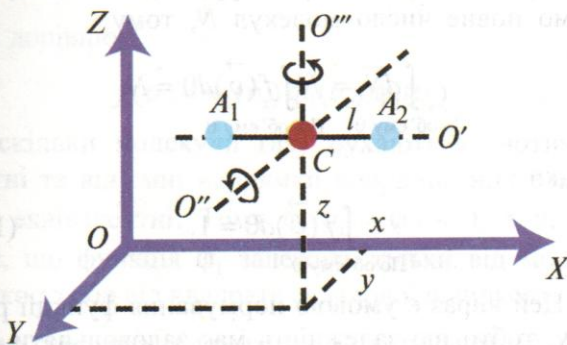


Мал. 1.7

Зі сказаного випливає, що матеріальна точка має три ступені вільності поступального руху. Система двох незалежних точок має шість ступенів вільності. Система двох жорстко зв'язаних точок за незмінної відстані між ними має п'ять ступенів вільності, тому що шосту координату можна визначити за співвідношенням

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

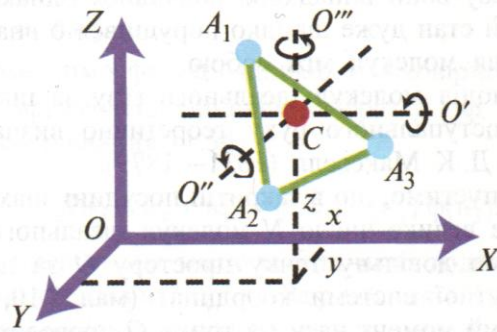
Рух системи двох жорстко зв'язаних точок у просторі можна звести до поступального руху центра мас C , положення якого визначається трьома координатами, й обертання навколо двох взаємно перпендикулярних осей CO'' і CO''' нормальних до l . Положення системи відносно цих осей визначається ще двома кутами повороту (мал. 1.8).



Мал. 1.8

Система трьох і більше жорстко зв'язаних матеріальних точок, які розміщені не на одній прямій, має шість ступенів вільності — три ступені вільності поступального руху центра мас і три ступені вільності обертального руху (відповідно до трьох

можливих взаємно перпендикулярних осей, що проходять через центр мас системи (мал. 1.9).



Мал. 1.9

Молекули можуть бути одно-, дво-, триатомні й більше. Розмір атома близько 10^{-10} м, а розмір ядра — 10^{-15} м, тому атом можна розглядати як матеріальну точку, а молекули — як систему жорстко зв'язаних точок. Отже, одноатомна молекула газу має три ступені вільності, двоатомна — п'ять, триатомна і більше — шість ступенів вільності.

Оскільки рух молекул у газах є хаотичним, усі види такого руху (поступальний, обертальний, коливальний) рівноможливі, тобто жоден із них не переважає. Виходячи з цього, Д. К. Максвелл ввів у статистичну фізику принцип рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності: **на кожен ступінь вільності молекули (незалежно від характеру руху і хімічної природи речовини) в середньому припадає однакова кількість енергії**, яку можна визначити за рівнянням (1.40):

$$w_0 = \frac{\overline{W}_k}{3} = \frac{1}{2} kT. \quad (1.44)$$

Якщо молекула має i ступенів вільності, то її середня енергія становитиме

$$\overline{W}_k = \frac{i}{2} kT. \quad (1.45)$$

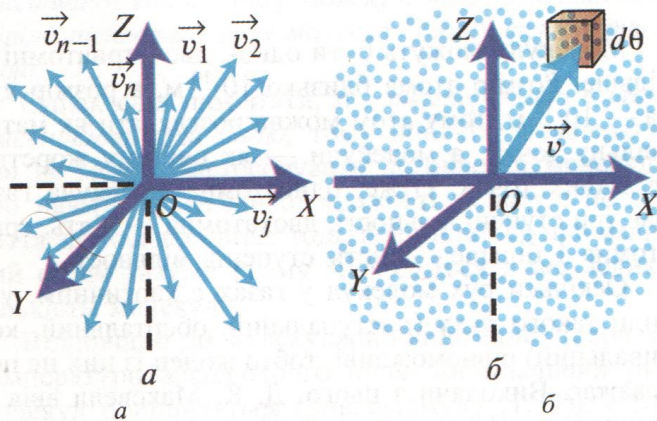
1.10. РОЗПОДІЛ МОЛЕКУЛ ГАЗУ ЗА ШВИДКОСТЯМИ. ЗАКОН РОЗПОДІЛУ ШВИДКОСТЕЙ МАКСВЕЛЛА

Розглянемо термодинамічну систему — ідеальний газ, який знаходиться в рівноважному стані та ізольований від будь-яких полів. У цій системі молекули газу рухаються за інерцією хаотично. Тому всі напрямки швидкостей молекул газу мають однакову ймовірність. Якби це було не так, то тиск (густина) газу в різних місцях системи був би різним, що суперечить даним експерименту. Абсолютні

величини всіх швидкостей молекул також не можуть бути однаковими. Навіть якби в якийсь момент часу вони випадково виявилися однаковими, то такий стан дуже швидко порушився б внаслідок зіткнення молекул між собою.

Розподіл молекул ідеального газу за швидкостями поступального руху теоретично визначив у 1859 р. Д. К. Максвелл (1831—1879).

Припустимо, що в закритій посудині знаходиться дуже велике число N молекул ідеального газу. Виберемо довільну точку простору O за початок прямокутної системи координат (мал. 1.10, а). В будь-який момент часу t з точки O проведемо век-



Мал. 1.10

тори швидкостей усіх молекул газу: $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N$. Кінці цих векторів називають *швидкісними*, або *зображеними*, *точками*. Сукупність усіх швидкісних точок утворює тривимірний простір, який називають *простором швидкостей*. Координатами довільної швидкісної точки є проєкції v_x, v_y, v_z вектора \vec{v} на осі OX, OY, OZ . Задавання всіх швидкостей молекул газу еквівалентне задаванню положень їхніх швидкісних точок у просторі швидкостей. Із суто динамічного погляду задавання розподілу швидкостей молекул зводиться до знаходження положень швидкісних точок у просторі швидкостей в будь-який момент часу. Оскільки система складається з дуже великого числа молекул N , то розподіл молекул за швидкостями можна знайти як розв'язок статистичної задачі. Скористаємося таким способом.

У просторі швидкостей виберемо довільну точку $v(v_x, v_y, v_z)$. Навколо неї як навколо центра побудуємо нескінченно малий елемент об'єму у вигляді, наприклад, прямокутного паралелепіпеда з ребрами dv_x, dv_y, dv_z (див. мал. 1.10, б). Його об'єм $d\theta = dv_x dv_y dv_z$.

Число швидкісних точок, що потрапили в нього, позначимо dN . Внаслідок взаємодії молекул газу при зіткненні їх швидкості з часом змінюються за напрямком і величиною. Тому число швидкісних

точок dN в об'ємі $d\theta$ весь час змінюватиметься. За деякої величини об'єму $d\theta$ число швидкісних точок у цьому об'ємі dN у будь-який момент часу відносно мало відхилятиметься від найбільш імовірного (середнього) значення $d\bar{N}$. Сама ж величина $d\bar{N}$ також є випадковою в просторі швидкостей. Природно припустити, що число $d\bar{N}$ прямо пропорційне числу молекул газу N , величині елементарного об'єму $d\theta$ і залежить від розподілу молекул за швидкостями, тобто

$$d\bar{N} = f(\vec{v})N d\theta, \quad (1.46)$$

де $f(\vec{v})$ — функція, що характеризує розподіл молекул газу за швидкостями і називається *законом розподілу Максвелла*.

З виразу (1.46) випливає, що залежність

$$f(\vec{v}) = \frac{d\bar{N}}{N d\theta}, \quad (1.47)$$

яка є ймовірністю того, що швидкісна точка, яка відповідає \vec{v} , потрапить в одиничний об'єм простору швидкісних точок, тобто за своїм статистичним змістом $f(\vec{v})$ — це щільність ймовірності розподілу швидкісних точок молекул у просторі швидкостей.

Значення функції

$$F(\vec{v}) = f(\vec{v})d\theta \quad (1.48)$$

є ймовірністю того, що швидкісна точка, яка відповідає \vec{v} , потрапить в елементарний об'єм $d\theta$. Функцію $F(\vec{v})$ називають *функцією розподілу молекул за швидкостями в напрямку \vec{v}* .

Якщо рівняння (1.46) проінтегрувати по всьому об'єму швидкісного простору, то, очевидно, одержимо повне число молекул N , тому

$$\int_{\text{По об'єму } \theta} d\bar{N} = N \int_{\text{По об'єму } \theta} f(\vec{v})d\theta = N,$$

звідки

$$\int_{\text{По об'єму } \theta} f(\vec{v})d\theta = 1. \quad (1.49)$$

Цей вираз є умовою нормування функції розподілу, тобто цю залежність має задовольняти функція $f(\vec{v})$.

Оскільки $d\bar{N}$ є випадковою величиною, надалі для спрощення записів упускатимемо знак середнього значення, але пам'ятатимемо, що dN — середнє (найбільш імовірне) значення числа швидкісних точок в об'ємі $d\theta$.

Вираз (1.46) можна також записати у формі

$$dN = N f(\vec{v}) d\theta = N f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (1.50)$$

й інтерпретувати його фізичний зміст так: dN — середнє число молекул, компоненти швидкостей яких знаходяться відповідно в інтервалах $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$ та $(v_z, v_z + dv_z)$.

Ймовірність того, що x -складова швидкості потрапить в інтервал $(v_x, v_x + dv_x)$, дорівнює

$$\varphi_1(v_x) dv_x, \quad (1.51)$$

де $\varphi_1(v_x)$ — щільність розподілу ймовірностей випадкової величини v_x .

Оскільки всі напрямки швидкостей рівноцінні, то щільності розподілу ймовірностей для складових v_y і v_z будуть такі самі, як і для складової v_x . Тоді ймовірності того, що y -складова швидкості потрапить в інтервал $(v_y, v_y + dv_y)$, z -складова швидкості — в інтервал $(v_z, v_z + dv_z)$, відповідно дорівнюватимуть:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1(v_y) dv_y \\ \varphi_1(v_z) dv_z \end{aligned} \right\} \quad (1.52)$$

Назвемо подіями A , B і C потрапляння відповідних компонент швидкості в інтервали $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$. Skorиставшись припущенням Максвелла, що події A , B і C — незалежні, на підставі першої теореми множення ймовірностей знайдемо ймовірність складної події, тобто ймовірність того, що швидкісна точка, яка відповідає швидкості \vec{v} , потрапляє в елемент об'єму $d\theta = dv_x dv_y dv_z$:

$$F(\vec{v}) = \varphi_1(v_x) \varphi_1(v_y) \varphi_1(v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (1.53)$$

Із співвідношень (1.48) та (1.53) випливає, що $f(\vec{v})$ дорівнює

$$f(\vec{v}) = \varphi_1(v_x) \varphi_1(v_y) \varphi_1(v_z). \quad (1.54)$$

Оскільки молекули газу рухаються хаотично, додатні та від'ємні напрямки координатних осей у газах еквівалентні. Тому $\varphi_1(v_x) = \varphi_1(-v_x)$, а це означає, що функція φ_1 залежить тільки від модуля швидкості або від квадрата складової швидкості v_x :

Так само внаслідок ізотропії газу функція $f(\vec{v})$ може залежати лише від квадрата швидкості v^2 , а не від її напрямку. Замість квадратів швидкостей за аргументи функцій щільності ймовірностей беруть відповідні кінетичні енергії молекул: $w_x = \frac{mv_x^2}{2}$; $w_y =$

$$\begin{aligned} &= \frac{mv_y^2}{2}; w_z = \frac{mv_z^2}{2} \text{ і } W = \frac{mv^2}{2} = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} = \\ &= w_x + w_y + w_z. \end{aligned}$$

Позначимо функції щільності ймовірностей від нових аргументів відповідно через f і φ та перепишемо рівняння (1.54):

$$f(w_x + w_y + w_z) = \varphi(w_x) \varphi(w_y) \varphi(w_z). \quad (1.55)$$

Ця рівність має місце за будь-яких додатних значень аргументів w_x , w_y і w_z . За рівнянням (1.55) можна визначити вигляд функцій щільності f та φ . Для цього розглянемо такі зміни аргументів, які задовольняють умови: 1) $w_z = \text{const}$; 2) $w_x + w_y = C = \text{const}$. З умови 2) випливає, що

$$\varphi(w_x) \varphi(w_y) = \text{const}. \quad (1.56)$$

Прологарифмуємо рівняння (1.56), а потім продиференціюємо одержаний вираз. Дістанемо

$$\frac{\varphi'(w_x)}{\varphi(w_x)} dw_x + \frac{\varphi'(w_y)}{\varphi(w_y)} dw_y = 0. \quad (1.57)$$

Продиференціюємо рівняння другої умови. Одержимо

$$dw_x + dw_y = 0. \quad (1.58)$$

Із співвідношень (1.57) та (1.58) отримаємо таку рівність:

$$\frac{\varphi'(w_x)}{\varphi(w_x)} = -\frac{\varphi'(w_y)}{\varphi(w_y)}. \quad (1.59)$$

Ліва частина цього виразу залежить лише від аргументу w_x , а права — від w_y . Тому рівність (1.59) справджуватиметься лише за умови, що кожна з частин дорівнює одному й тому самому сталому числу. Позначимо це число через $-\alpha$. Тоді можна записати

$$\frac{\varphi'(w_x)}{\varphi(w_x)} = -\alpha \text{ або } \frac{d\varphi(w_x)}{\varphi(w_x)} = -\alpha dw_x. \quad (1.60)$$

Проінтегрувавши це диференціальне рівняння, дістанемо щільність розподілу ймовірностей складових швидкостей v_x , v_y і v_z :

$$\varphi(w_x) = C_1 e^{-\alpha w_x}; \varphi(w_y) = C_1 e^{-\alpha w_y}; \varphi(w_z) = C_1 e^{-\alpha w_z}, \quad (1.61)$$

або

$$\begin{aligned} \varphi(w_x) &= C_1 e^{-\frac{\alpha m v_x^2}{2}}; \varphi(w_y) = C_1 e^{-\frac{\alpha m v_y^2}{2}}; \\ \varphi(w_z) &= C_1 e^{-\frac{\alpha m v_z^2}{2}}, \end{aligned} \quad (1.62)$$

де C_1 — стала величина.

Підставивши значення (1.61) у формулу (1.55), знайдемо:

$$f(w_x + w_y + w_z) = C_1^3 e^{-\alpha(w_x + w_y + w_z)},$$

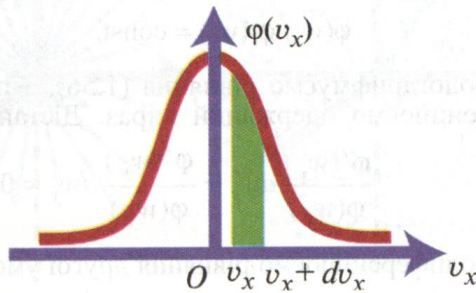
або

$$f(W) = C_2 e^{-\alpha W},$$

де $C_2 = C_1^3$.

Ця функція є щільністю розподілу ймовірностей молекул газу за швидкостями в напрямку \vec{v} . Щоб вона набула завершеного вигляду, слід визначити сталі $C_2 = C_1^3$ та α . Розглянемо функцію, що виражає щільність імовірностей випадкової величини v_x (1.62).

Графічно ця функція зображена на мал. 1.11. Площа зафарбованої трапеції чисельно дорівнює ймо-



Мал. 1.11

вірності того, що x -компонента швидкості молекули знаходиться в інтервалі $(v_x, v_x + dv_x)$. Повна площа між кривою і віссю v_x дорівнює одиниці. Це означає, що з імовірністю, рівною одиниці, можна стверджувати, що x -компонента швидкості молекули газу потрапить в інтервал $(-\infty, \infty)$. Тому запишемо

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(v_x) dv_x = C_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha m v_x^2}{2}} dv_x = 1. \quad (1.63)$$

Щоб знайти значення C_1 за виразом (1.63), зробимо такі перетворення. Введемо нову змінну величину $\frac{\alpha m v_x^2}{2} = \gamma^2$, звідки $\gamma = \sqrt{\frac{\alpha m}{2}} v_x$; $d\gamma = \sqrt{\frac{\alpha m}{2}} dv_x$;

$$dv_x = \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} d\gamma.$$

Підставимо γ^2 і значення dv_x у формулу (1.63). Дістанемо

$$C_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma^2} d\gamma = 1. \quad (1.64)$$

Інтеграл, що входить у рівняння (1.64), є інтегралом Пуассона і дорівнює $\sqrt{\pi}$. Тому можна записати

$$C_1 \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \sqrt{\pi} = 1, \text{ звідки } C_1 = \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi}}. \quad (1.65)$$

Залишилося знайти значення α . Для цього визначимо середню кінетичну енергію, що припадає

на один ступінь вільності, за щільністю розподілу ймовірностей (1.61):

$$\bar{w}_x = \int_{-\infty}^{\infty} w_x \varphi(w_x) dv_x = C_1 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m v_x^2}{2} e^{-\frac{\alpha m v_x^2}{2}} dv_x.$$

Введемо попередню змінну γ . Одержимо

$$\bar{w}_x = \frac{C_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{\infty} \gamma^2 e^{-\gamma^2} d\gamma.$$

Проінтегрувавши це рівняння по частинах і взявши до уваги вираз (1.65), знайдемо:

$$\begin{aligned} \bar{w}_x &= \frac{C_1}{\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma^2} d\gamma = \frac{C_1}{2\alpha} \sqrt{\frac{2}{\alpha m}} \sqrt{\pi} = \\ &= \sqrt{\frac{\alpha m}{2\pi}} \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha m}} \frac{1}{2\alpha} = \frac{1}{2\alpha}. \end{aligned}$$

Отже, з розподілу Максвелла випливає, що середня кінетична енергія поступального руху молекул, яка припадає на один ступінь вільності, дорівнює $\bar{w}_x = \frac{1}{2\alpha}$, а згідно з формулою рівномірного роз-

поділу енергій молекул за ступенями вільності $\bar{w}_x = \frac{1}{2} kT$. Тому можна записати, що

$$\frac{1}{2\alpha} = \frac{1}{2} kT, \text{ звідки } \alpha = \frac{1}{kT}. \quad (1.66)$$

Підставивши значення α з виразу (1.66) у формулу (1.65), дістанемо

$$C_1 = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}; C_2 = C_1^3 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (1.67)$$

За співвідношеннями (1.61), (1.62) та (1.67) одержимо остаточні вирази закону розподілу молекул ідеального газу за швидкостями в напрямку \vec{v} :

$$\left. \begin{aligned} \varphi(w_x) &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{w_x}{kT}} \\ f(W_K) &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{W_K}{kT}} \end{aligned} \right\} \quad (1.68)$$

або

$$\left. \begin{aligned} \varphi(w_x) &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} \\ f(W_K) &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m v^2}{2kT}} \end{aligned} \right\} \quad (1.69)$$

1.11. РОЗПОДІЛ МОЛЕКУЛ ЗА АБСОЛЮТНИМИ ЗНАЧЕННЯМИ ШВИДКОСТЕЙ. СЕРЕДНІ ШВИДКОСТІ МОЛЕКУЛ

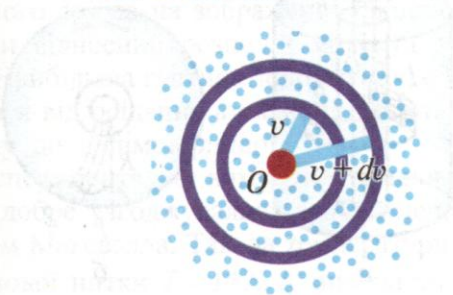
Знайдемо закон розподілу молекул газу за абсолютними значеннями швидкостей, тобто ймовірність того, що абсолютне значення швидкості молекули знаходиться в інтервалі $(v, v + dv)$. Позначимо цю ймовірність

$$\frac{dN}{N} = \Phi(v) dv, \quad (1.70)$$

де $\Phi(v)$ — функція розподілу молекул за абсолютними значеннями швидкостей.

Для встановлення виразу цієї функції скористаємося таким самим прийомом, як у п. 1.10. Відкладемо від точки O швидкості всіх молекул, кінці їх становитимуть простір швидкостей. З точки O радіусами v і $v + dv$ проведемо сфери (мал. 1.12). Об'єм нескінченно тонкого сферичного шару дорівнює

$$d\theta = 4\pi v^2 dv. \quad (1.71)$$



Мал. 1.12

В ньому знаходиться ймовірна кількість молекул dN , яку можна визначити з виразу (1.70):

$$dN = N\Phi(v) dv. \quad (1.72)$$

З іншого боку, число швидкісних точок в елементарному об'ємі $d\theta$ дорівнює

$$dN = Nf(w_k)d\theta.$$

Підставимо в це рівняння значення $f(w_k)$ з (1.69) і $d\theta$ з (1.71). Одержимо

$$dN = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv. \quad (1.73)$$

Зіставивши рівняння (1.72) та (1.73), виявимо, що

$$\Phi(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (1.74)$$

Формула (1.74) є законом Максвелла розподілу молекул газу за абсолютними значеннями швидкостей.

Швидкість, за якої функція $\Phi(v)$ максимальна, називають *найімовірнішою* $v_{\text{ім}}$. Знайдемо її значення. Для цього обчислимо похідну по v^2 від функції (1.74) $\Phi(v)$, прирівняємо до нуля і розв'яжемо відносно v :

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dv^2} &= \frac{d}{dv^2} \left[4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{mv^2}{kT}\right) e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0, \end{aligned}$$

звідки

$$v = v_{\text{ім}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}. \quad (1.75)$$

Формула (1.74) значно спрощується, якщо ввести найімовірнішу швидкість $v_{\text{ім}} = \beta$:

$$\Phi(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}\beta^3} e^{-\frac{v^2}{\beta^2}} v^2, \quad (1.76)$$

або
$$\Phi(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}\beta} e^{-u^2} u^2, \quad (1.77)$$

де $u = \frac{v}{v_{\text{ім}}} = \frac{v}{\beta}$ — відносна швидкість — відношення абсолютного значення швидкості молекули газу до найімовірнішої швидкості.

Із співвідношень (1.72), (1.76) та (1.77) знайдемо формули для обчислення найімовірнішого числа молекул: а) абсолютні швидкості яких знаходяться в інтервалі $(v, v + dv)$:

$$dN = \frac{4N}{\sqrt{\pi}\beta^3} e^{-\frac{v^2}{\beta^2}} v^2 dv; \quad (1.78)$$

б) відносні швидкості яких знаходяться в інтервалі $(u, u + du)$:

$$dN = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 du. \quad (1.79)$$

За формулою (1.78) можна знайти середню арифметичну $v_{\text{ар}}$ та середню квадратичну $v_{\text{кв}}$ швидкості молекул:

$$\begin{aligned} v_{\text{ар}} &= \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN = \frac{1}{N} \frac{4N}{\sqrt{\pi}\beta^3} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{v^2}{\beta^2}} dv = \\ &= \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{kT}{m} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{RT}{\mu}; \end{aligned} \quad (1.80)$$

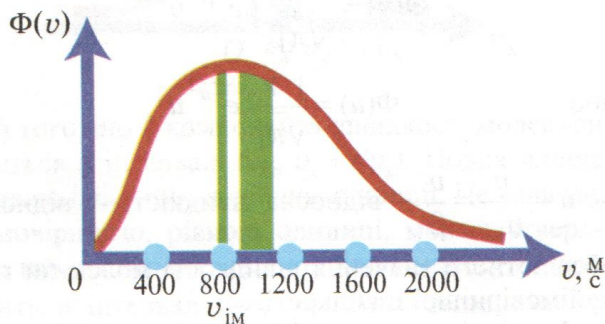
$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 dN = \frac{1}{N} \frac{4N}{\sqrt{\pi}\beta^3} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{v^2}{\beta^2}} dv = \\ &= 3 \frac{kT}{m} = 3 \frac{RT}{\mu}, \end{aligned}$$

звідки
$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}. \quad (1.81)$$

Із залежностей (1.75), (1.80) та (1.81) випливає, що між різними характерними швидкостями молекул існує таке співвідношення: $v_{\text{ім}} < v_{\text{ар}} < v_{\text{кв}}$ або $v_{\text{ар}} = 1,13 v_{\text{ім}}$, $v_{\text{кв}} = 1,22 v_{\text{ім}}$, а також що вони пропорційні \sqrt{T} .

Графічно закон Максвелла (1.74) подано на мал. 1.13. Згідно з цим графіком:

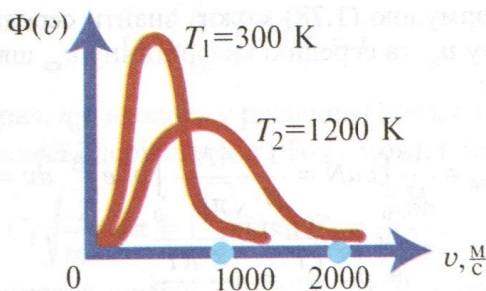
- 1) відносне число молекул $\frac{dN}{N}$, швидкість яких лежить у заданому інтервалі $(v, v + dv)$, дорівнює добутку ординати кривої, що відповідає v , на dv , тобто чисельно дорівнює площі зафарбованої трапеції;



Мал. 1.13

- 2) частка молекул, які мають малі швидкості, незначна;
- 3) частка молекул, які мають великі швидкості, також мала;
- 4) найбільшою є частка молекул, швидкості яких близькі до найімовірнішої;
- 5) ордината максимуму кривої розподілу з підвищенням температури зменшується (мал. 1.14).

Це пояснюють тим, що з підвищенням температури швидкість молекул зростає. Частка повільних молекул зменшується, а швидких — збільшу-



Мал. 1.14

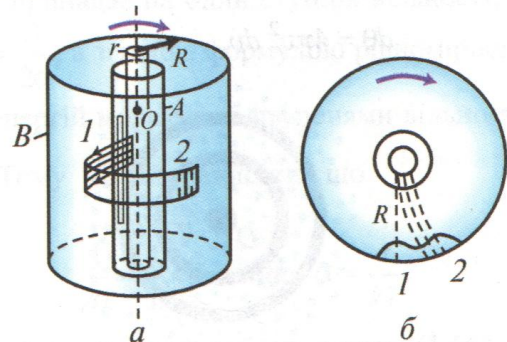
ється, максимум кривої зміщується в бік більших швидкостей, але площа, обмежена кривою розподілу, яка чисельно дорівнює одиниці, залишається сталою.

1.12. ДОСЛІДНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТЕЙ МОЛЕКУЛ

Закон розподілу молекул за швидкостями, теоретично виведений Дж. К. Максвеллом, був перевірений експериментально різними методами.

Вперше експериментальне визначення швидкості молекул було здійснене 1920 р. німецьким фізиком Отто Штерном (1888—1969). Розглянемо ідею досліду.

Прилад, за допомогою якого проводився експеримент, складався з двох жорстко сполучених між собою коаксіальних циліндрів *A* і *B* різних діаметрів (мал. 1.15). Вздовж їхніх осей натягували платинову нитку, вкриту сріблом, — речовиною, швидкість мо-



Мал. 1.15

лекул якої потрібно було визначити. Внутрішній циліндр *A* мав вузьку щілину, розміщену вздовж його твірної. Повітря з циліндрів відкачували до тиску 10^{-4} Па. Внаслідок пропускання електричного струму по платиновій нитці срібло випаровувалось і його атоми (молекула срібла складається з одного атома) розліталися вздовж радіусів циліндрів, не зустрічаючи на своєму шляху частинок розрідженого газу. Більшість атомів, ударяючись об внутрішню поверхню циліндра *A*, осідали на ній, утворюючи плівку срібла, і лише незначна частина їх вузьким пучком проходила крізь щілину і потрапляла на внутрішню поверхню великого циліндра *B*.

Коли циліндри були нерухомими, атоми срібла осідали вузькою смужкою *1*, немовби утворюючи зображення щілини. Коли ж циліндри рівномірно обертали з кутовою швидкістю ω , то упродовж часу t , доки атоми срібла пролітали відстань $R - r$ від щілини до внутрішньої поверхні циліндра *B*, остання встигала повернутися на кут $\phi = \omega t$, й атоми потрапляли в інше місце.

Якби всі атоми рухалися з однаковими швидкостями v , то зображення щілини змістилося б, не змінивши своєї форми, на деяку відстань l , за якою можна обчислити швидкість атомів. Так, зміщення зображення щілини $l = \omega R t$, а час $t = \frac{R-r}{v}$, тоді

$$l = \omega R \frac{R-r}{v}, \text{ звідки} \\ v = \frac{\omega R(R-r)}{l}. \quad (1.82)$$

Оскільки значення R , r , ω і l легко визначити з досліду, то можна знайти і v . Для збільшення точності досліду осаджені шари срібла одержують тільки під час обертання циліндрів: спочатку їх обертають в один бік, потім в інший; в цьому разі відстань між зображеннями щілини дорівнює $2l$.

В експерименті спостерігали не тільки зміщення зображення щілини, а й його розмитість (порівняйте смужки 1 і 2 на мал. 1.15). Це засвідчує, що атоми срібла вилітають із джерела з різними швидкостями. Згідно з формулою (1.82) атоми, які мають меншу швидкість, зміщуються більше, ніж ті, що мають більшу швидкість. За розподілом густини шару відкладеного срібла на зображенні щілини можна визначити відносний розподіл молекул за швидкостями. Найбільша густина зображення, очевидно, утворилася від осідання атомів, які мають швидкість, близьку до найімовірнішої.

Експериментальні вимірювання швидкостей молекул добре узгоджувалися з обчисленими за розподілом Максвелла. Так, за температури нагрівання платинової нитки $T = 1473 \text{ K}$ швидкість атомів, які потрапляли в найгустішу частину зображення, становила $500 \frac{\text{м}}{\text{с}}$, а найімовірніша швидкість, визна-

чена за формулою Максвелла, — $476 \frac{\text{м}}{\text{с}}$.

В наступні роки дослід О. Штерна багаторазово повторювали і вдосконалювали, було запропоновано також інші досліди, зокрема Ламмерта, спектрографічні вимірювання швидкостей молекул. Результати цих дослідів підтвердили теоретично встановлений Дж. К. Максвеллом закон розподілу молекул за швидкостями, а разом із цим підтвердили молекулярно-кінетичну теорію будови речовини.

1.13. ГАЗ У ПОЛІ ЗЕМНОГО ТЯЖІННЯ. БАРОМЕТРИЧНА ФОРМУЛА. ЗАКОН БОЛЬЦМАНА

При виведенні закону Максвелла було зроблено припущення, що газ ізольований від дії будь-яких

силових полів. Тому молекули газу рівномірно розподілені по всьому об'єму. Проте будь-який газ на Землі завжди знаходиться в полі її тяжіння. Внаслідок цього Земля оточена повітряним шаром (атмосферою), який простирається у висоту на сотні кілометрів і своєю вагою тисне на поверхню Землі (атмосферний тиск).

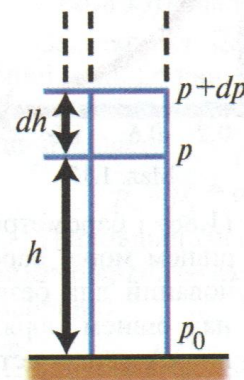
Повітря — суміш газів, які хімічно не взаємодіють між собою, — переважно азоту та кисню, а також водяної пари. Середній склад сухого повітря на рівні моря майже однаковий в усіх місцях земної кулі (табл. 1.2).

Таблиця 1.2. Склад повітря

Газ	Об'ємна частка, %
Азот	78,08
Кисень	20,95
Аргон та інші інертні гази	0,926
Вуглекислий газ	0,03
Водень	0,014

Внаслідок дії на молекули атмосфери сил тяжіння, які обернено пропорційні квадрату відстані від центра Землі, і хаотичного теплового руху молекул встановлюється динамічна рівновага, за якої концентрація молекул повітря n біля поверхні Землі є максимальною і поступово зменшується з висотою. Оскільки за сталої температури тиск газу прямо пропорційний концентрації його молекул ($p = nkT$), тиск повітря зменшується з висотою. Формулу, яка визначає залежність атмосферного тиску від висоти над рівнем моря, називають *барометричною*. Виведемо її.

1. Барометрична формула. Позначимо тиск газу на поверхні Землі через p_0 . Він створений вагою стовпа атмосферного газу, який знаходиться над площею s поверхні Землі. В міру підймання над поверхнею Землі на висоту h , тиск стовпа атмосферного газу на таку саму площу буде меншим за p_0 . Позначимо тиск газу на висоті h літерою p . При подальшому підйманні над цим рівнем на висоту dh тиск газу змінюється на dp (мал. 1.16). Оскільки dh дуже мала величина, то густину газу в цьому



Мал. 1.16

стовпчику можна вважати сталою. Згідно із законом Паскаля запишемо:

$$dp = -\rho g dh. \quad (1.83)$$

Знак «мінус» означає, що з підйомом над поверхнею Землі атмосферний тиск зменшується.

За рівнянням Менделєєва — Клапейрона визначимо густину газу:

$$p\nu = \frac{m}{\mu}RT, \text{ звідки } p = \frac{m}{\nu} \frac{RT}{\mu} = \rho \frac{RT}{\mu}; \quad \rho = \frac{p\mu}{RT}.$$

Підставимо це значення у вираз (1.83). Дістанемо

$$dp = -\frac{p\mu}{RT} g dh.$$

Розділивши змінні, одержимо

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dh. \quad (1.84)$$

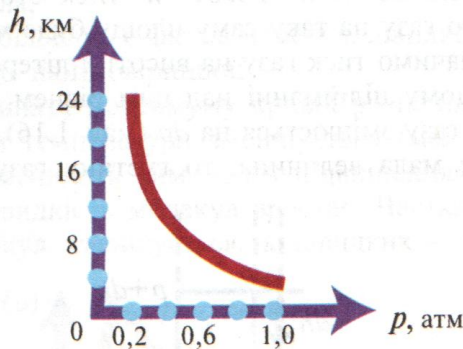
Вважаючи, що в стовпі повітря температура стала, проінтегруємо диференціальне рівняння (1.84) в межах від $h_0 = 0$ (від рівня моря) до висоти h (по висоті) і від p_0 (тиск на рівні моря) до p . Отримаємо:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{g\mu}{RT} h,$$

або
$$p = p_0 e^{-\frac{g\mu}{RT} h}; \quad (1.85)$$

$$h = \frac{RT}{g\mu} \ln \frac{p_0}{p}. \quad (1.86)$$

Формула (1.85) і є *барометричною*. З неї випливає, що з висотою тиск газу експоненціально спадає, і тим швидше, чим більша його молекулярна маса або нижча температура. На мал. 1.17 подано зміну тиску з висотою.



Мал. 1.17

За формулою (1.86) і барометром можна визначити висоту над рівнем моря. Барометр, який спеціально проградуєований для безпосереднього визначення висоти над рівнем моря, називають *альтиметром*. Його широко використовують в авіації, підіймаючись у гори тощо.

2. Закон Больцмана. З барометричної формули можна вивести закон розподілу молекул газу по висоті в полі земного тяжіння. Як відомо, тиск газу виражає формула (1.43):

$$p = nkT,$$

де n — число молекул в одиниці об'єму; k — стала Больцмана; T — абсолютна температура.

Вважаючи температуру газу на різних висотах сталою, підставимо значення тиску з виразу (1.43) у формулу (1.85). Дістанемо залежність концентрації молекул газу від висоти в полі тяжіння:

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}, \quad (1.87)$$

де n_0 і n — числа молекул в одиниці об'єму відповідно на нульовому рівні й на висоті h .

Замінивши $\frac{R}{\mu} = \frac{N_A k}{N_A m_m}$ (де m_m — маса однієї молекули) у формулі (1.87), дістанемо

$$n = n_0 e^{-\frac{m_m g h}{kT}}. \quad (1.88)$$

З формули (1.87) випливає, що за $T \rightarrow 0$ $n \rightarrow 0$, тобто за дуже низьких температур під дією поля земного тяжіння всі молекули були б притягнуті до поверхні Землі і створили на ній густий повітряний шар завтовшки близько 10 м. Навпаки, за температури $T \rightarrow \infty$ концентрація молекул на будь-якій висоті була б однаковою ($n \rightarrow n_0$). Отже, існування атмосфери Землі зумовлене двома факторами: силами тяжіння, які утримують молекули повітря біля поверхні Землі і не дають їм змоги розлетітися по всьому Всесвіту, і тепловим рухом молекул. Ці два взаємно протилежні фактори забезпечують динамічну рівновагу в розподілі молекул атмосферного газу з висотою.

Враховуючи, що $m_m g h$ є приростом потенціальної енергії молекули газу при її переході з рівня $h_0 = 0$ на рівень h над поверхнею Землі, тобто

$$m_m g h = \Delta W_{\text{п}},$$

формулу (1.88) можна записати у вигляді

$$n = n_0 e^{-\frac{\Delta W_{\text{п}}}{kT}}. \quad (1.89)$$

Л. Больцман (1844—1906) довів, що закон розподілу (1.89) є універсальним. Він справедливий для частинок, які знаходяться в будь-якому зовнішньому потенціальному полі. Цей закон називають *законом розподілу Больцмана*. Він описує розподіл молекул за їх потенціальною енергією, тоді як закон розподілу Максвелла (1.73) — розподіл молекул за їх кінетичною енергією.

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

Задача 1.1. Який об'єм займуть за нормальних умов ($p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 273$ К): а) 1 моль газу; б) 10 г водню; в) 10 г кисню?

Розв'язування

$$\begin{aligned} p_0 &= 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \\ T &= 273 \text{ К} \\ m_1 &= 10 \text{ г} = 0,01 \text{ кг} \\ m_2 &= 10 \text{ г} = 0,01 \text{ кг} \end{aligned}$$

Застосуємо основне рівняння стану ідеального газу (рівняння Менделєєва—Клапейрона):

$$p_0 V_0 = \frac{m}{\mu} RT_0 = \nu RT_0.$$

Для 1 моль газу $\nu = 1$, тоді

$$V_0 = \frac{RT_0}{p_0} = \frac{1 \text{ моль} \cdot 8,31 \text{ Дж(моль} \cdot \text{К)}^{-1} \cdot 273 \text{ К}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}} = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 = 22,4 \text{ л}.$$

Щоб визначити об'єм водню за нормальних умов, потрібно знайти число його молей. Молярна маса водню H_2 дорівнює 2 г. Отже, число молей водню $\nu_1 = \frac{m_1}{\mu_1} = \frac{10}{2} = 5$ (моль).

Оскільки за нормальних умов один моль газу займає об'єм $V_0 = 22,4$ л, то 10 г водню займатимуть об'єм

$$V_1 = \nu_1 V_0 = 5 \cdot 22,4 = 112 \text{ (л)}.$$

Аналогічно визначимо об'єм, який займатимуть 10 г кисню за нормальних умов. Молярна маса кисню O_2 дорівнює 32 г. Тому число його молей $\nu_2 = \frac{m_2}{\mu_2} = \frac{10}{32}$. Звідси об'єм кисню становитиме

$$V_2 = \nu_2 V_0 = \frac{10}{32} \cdot 22,4 = 7 \text{ (л)}.$$

Відповідь: $V_0 = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 = 22,4$ л;
 $V_1 = 112$ л; $V_2 = 7$ л.

Задача 1.2. Який тиск створює 3,5 кг азоту, що знаходиться в балоні об'ємом $0,2 \text{ м}^3$ за температури 10°C ?

Розв'язування

$$\begin{aligned} m &= 3,5 \text{ кг} \\ V &= 0,2 \text{ м}^3 \\ t &= 10^\circ\text{C} \\ p &= ? \end{aligned}$$

Тиск газу знайдемо за рівнянням Менделєєва—Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \text{ звідки } p = \frac{m RT}{\mu V}.$$

В умові задачі є всі потрібні дані, за винятком молярної маси азоту. Її обчислимо за атомною масою азоту за періодичною таблицею Д. І. Менделєєва: $\mu = 0,028 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$. Підставимо це значення в робо-

чу формулу тиску p , а також абсолютну температуру, що дорівнює $T = 273 \text{ К} + t = 273 \text{ К} + 10^\circ\text{C} = 283 \text{ К}$:

$$p = \frac{3,5 \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Дж(моль} \cdot \text{К)}^{-1} \cdot 283 \text{ К}}{0,028 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \cdot 0,2 \text{ м}^3} = 14,7 \cdot 10^5 \text{ (Па)}.$$

Відповідь: $p = 14,7 \cdot 10^5$ Па.

Задача 1.3. В балоні об'ємом 10 л знаходиться повітря під тиском 250 кПа за температури 5°C . Чому дорівнюватиме тиск, якщо повітря нагріється до 40°C ?

Розв'язування

$$\begin{aligned} V &= 10 \text{ л} = 0,01 \text{ м}^3 \\ p_1 &= 250 \text{ кПа} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ Па} \\ t_1 &= 5^\circ\text{C} \\ t_2 &= 40^\circ\text{C} \\ p_2 &= ? \end{aligned}$$

Застосувавши робочу формулу з попередньої задачі, запишемо:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{m_1}{\mu} \frac{RT_1}{V_1} = \nu_1 \frac{RT_1}{V_1}; \\ p_2 &= \frac{m_2}{\mu} \frac{RT_2}{V_2} = \nu_2 \frac{RT_2}{V_2}. \end{aligned}$$

Визначимо відношення тисків:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\nu_1 RT_1 V_2}{\nu_2 RT_2 V_1} = \frac{\nu_1 V_2 T_1}{\nu_2 V_1 T_2}.$$

У нашій задачі об'єм газу і число молей газу, що знаходиться в балоні, залишаються незмінними. Тому відношення $\frac{V_2}{V_1}$ і $\frac{\nu_1}{\nu_2}$ дорівнюють одиниці. Тоді

останнє рівняння набуде вигляду $\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$, звідки

$$p_2 = \frac{p_1 T_2}{T_1} = \frac{2,5 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot (273 + 40)\text{К}}{(273 + 5)\text{К}} = 2,8 \cdot 10^5 \text{ (Па)}.$$

Відповідь: $p_2 = 2,8 \cdot 10^5$ Па.

Задача 1.4. В об'ємі $V = 7,5$ л за температури $T = 300$ К міститься суміш газів: $\nu_1 = 0,1$ моль кисню, $\nu_2 = 0,2$ моль азоту і $\nu_3 = 0,3$ моль вуглекислого газу. Вважаючи гази ідеальними, знайдіть: а) тиск суміші; б) середню молярну масу суміші.

Розв'язування

$$\begin{aligned} V &= 7,5 \text{ л} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \\ T &= 300 \text{ К} \\ \nu_1 &= 0,1 \text{ моль} \\ \nu_2 &= 0,2 \text{ моль} \\ \nu_3 &= 0,3 \text{ моль} \\ p_c &= ? \quad \mu_c = ? \end{aligned}$$

За законом Дальтона тиск суміші газів дорівнює сумі парціальних тисків усіх газів, що входять до її складу:

$$p_c = p_1 + p_2 + p_3. \quad (a)$$

Парціальні тиски газів визначимо за рівнянням Менделєєва—Клапейрона:

$$p_1 = \frac{m_1}{\mu_1} \frac{RT}{V}; \quad p_2 = \frac{m_2}{\mu_2} \frac{RT}{V}; \quad p_3 = \frac{m_3}{\mu_3} \frac{RT}{V}.$$

Тоді $p_c = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \frac{m_3}{\mu_3} \right) \frac{RT}{V} = (v_1 + v_2 + v_3) \frac{RT}{V}$. (б)

Підставимо числові значення в робочу формулу p_c і дістанемо

$$p_c = (0,1 + 0,2 + 0,3) \frac{8,31 \cdot 300}{7,5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^5 \text{ (Па)}.$$

Щоб знайти молярну масу суміші, виразимо p_c за рівнянням Менделєєва—Клапейрона:

$$p_c = \frac{m_c RT}{\mu_c V}, \quad (в)$$

де $m_c = m_1 + m_2 + m_3 = v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 + v_3 \mu_3$. (г)

Підставимо вираз (г) у (в) і зіставимо його з формулою (б). Отримаємо

$$\left(\frac{v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 + v_3 \mu_3}{\mu_c} \right) \frac{RT}{V} = (v_1 + v_2 + v_3) \frac{RT}{V},$$

звідки $\mu_c = \frac{v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 + v_3 \mu_3}{v_1 + v_2 + v_3}$. (д)

Підставимо у вираз (д) числові значення і знайдемо

$$\mu_c = \frac{0,1 \cdot 32 \cdot 10^{-3} + 0,2 \cdot 28 \cdot 10^{-3} + 0,3 \cdot 44 \cdot 10^{-3}}{0,1 + 0,2 + 0,3} = 36,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}.$$

Відповідь: $p_c = 2 \cdot 10^5$ Па;

$$\mu_c = 36,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 36,7 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Задача 1.5. Компресором накачують у балон повітря. Температура повітря в балоні 300 К. Якою буде густина повітря в балоні, якщо запобіжний клапан на отворі, площа якого $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, притискується силою 50 Н? Атмосферний тиск дорівнює $1,01 \cdot 10^5$ Па. Повітря в балоні вважати ідеальним газом з молярною масою $0,029 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$.

Розв'язування

$T = 300 \text{ К}$ $S = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$ $F = 50 \text{ Н}$ $\mu = 0,029 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ $p_0 = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $\rho = ?$	Густина газу знайдемо за основним рівнянням газового стану: $pV = \frac{m}{\mu} RT,$ звідки $p = \frac{m}{V} \frac{RT}{\mu} = \rho \frac{RT}{\mu},$
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

або $\rho = \frac{p\mu}{RT}$, (а)

де p — максимально можливий тиск повітря в балоні.

Цей тиск складається з атмосферного тиску p_0 і тиску, спричиненого дією сили F на клапан, тобто

$$p = p_0 + \frac{F}{S}. \quad (б)$$

Підставимо вираз (б) в рівняння (а) і дістанемо

робочу формулу: $\rho = \frac{\left(p_0 + \frac{F}{S} \right) \mu}{RT}$.

Виконаємо обчислення:

$$\rho = \frac{\left(1,01 \cdot 10^5 + \frac{50}{1,5 \cdot 10^{-5}} \right) 0,029}{8,31 \cdot 300} = 39,93 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Відповідь: $\rho = 39,93 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

Задача 1.6. Знайти відносне число молекул газу, швидкості яких відрізняються не більш ніж на 1 % від значення:

а) найімовірнішої швидкості; б) середньої квадратичної швидкості.

Розв'язування

Скористаємося розподілом молекул за швидкостями згідно з формулою (1.79):

$$\Delta N = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N u^2 e^{-u^2} \Delta u,$$

де ΔN — найімовірніше число молекул, відносні швидкості яких знаходяться в інтервалі $(u, u + \Delta u)$; N — загальне число молекул; Δu — ширина інтервалу відносних швидкостей молекул.

Відносне число молекул $\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} \Delta u.$

Обчислимо значення u і Δu :

а) $0,99v_{\text{ім}} < v < 1,01v_{\text{ім}}$, тоді $u = 1$, $\Delta u = \frac{\Delta v}{v_{\text{ім}}} = \frac{0,02v_{\text{ім}}}{v_{\text{ім}}} = 0,02;$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-1} \cdot 0,02 = 0,0166 = 1,66 \%;$$

б) $0,99v_{\text{кв}} < v < 1,01v_{\text{кв}}$; $v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$ або

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{3} \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} v_{\text{ім}} = \sqrt{1,5} v_{\text{ім}}.$$

За відомим співвідношенням між середньою квадратичною і найімовірнішою швидкостями знайдемо u і Δu :

$$u = \frac{v}{v_{\text{ім}}} = \frac{v_{\text{кв}}}{v_{\text{ім}}} = \sqrt{1,5};$$

$$\Delta u = \frac{\Delta v}{v_{\text{ім}}} = \frac{0,02v_{\text{кв}}}{v_{\text{ім}}} = \frac{0,02\sqrt{1,5}v_{\text{ім}}}{v_{\text{ім}}} = 0,02\sqrt{1,5}.$$

Тоді $\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-1,5} \cdot 1,5 \cdot 0,02 \sqrt{1,5} = 0,0185 = 1,85 \%$.

Відповідь: а) $\frac{\Delta N}{N} = 1,66 \%$; б) $\frac{\Delta N}{N} = 1,85 \%$.

Задача 1.7. За якої температури число молекул кисню зі швидкостями в інтервалі $250 - 255 \frac{\text{М}}{\text{с}}$ дорівнюватиме числу молекул кисню зі швидкостями в інтервалі $500 - 505 \frac{\text{М}}{\text{с}}$?

Розв'язування

$\mu = 0,032 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$	Згідно із законом Максвелла (1.78) із загального числа молекул N число молекул кисню, що мають швидкості в інтервалах $250 - 255$ і $500 - 505 \frac{\text{М}}{\text{с}}$ за температури T відповідно дорівнюватимуть:
$250 \frac{\text{М}}{\text{с}} < v_1 < 255 \frac{\text{М}}{\text{с}}$	
$500 \frac{\text{М}}{\text{с}} < v_2 < 505 \frac{\text{М}}{\text{с}}$	
$T - ?$	

$$\Delta N_1 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{\beta^3} e^{-\frac{v_1^2}{\beta^2}} v_1^2 \Delta v; \quad \Delta N_2 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{\beta^3} e^{-\frac{v_2^2}{\beta^2}} v_2^2 \Delta v.$$

Згідно з умовою задачі $\Delta N_1 = \Delta N_2$. Прирівняємо праві частини виразів для ΔN_1 і ΔN_2 :

$$e^{-\frac{v_1^2}{\beta^2}} v_1^2 = e^{-\frac{v_2^2}{\beta^2}} v_2^2. \quad (a)$$

Враховавши, що найімовірніша швидкість дорівнює

$$\beta = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \quad (б)$$

рівняння (а) запишемо у вигляді

$$v_1^2 e^{\frac{\mu v_1^2}{RT}} = v_2^2 e^{\frac{\mu v_2^2}{RT}}. \quad (в)$$

Прологарифмуємо вираз (в):

$$2 \ln v_1 + \frac{\mu v_1^2}{2RT} = 2 \ln v_2 + \frac{\mu v_2^2}{2RT}. \quad (г)$$

Розв'яжемо рівняння (г) відносно T і дістанемо

$$T = \frac{\mu(v_2^2 - v_1^2)}{4R \ln \frac{v_2}{v_1}}. \quad (д)$$

Знайдемо числове значення температури кисню T :

$$T = \frac{0,032 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \left(\left(502,5 \frac{\text{М}}{\text{с}} \right)^2 - \left(252,5 \frac{\text{М}}{\text{с}} \right)^2 \right)}{4 \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \ln \frac{502,5}{252,5}} = 263 \text{ (К)}.$$

Відповідь: $T = 263 \text{ К}$.

Задача 1.8. За законом Максвелла розподілу молекул газу за абсолютними значеннями швидкостей (1.74) знайти закон розподілу молекул за їхніми кінетичними енергіями.

Розв'язування

$$\Phi(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (a)$$

За своїм статистичним змістом функція $\Phi(v)$ є щільністю ймовірностей розподілу молекул газу за абсолютними швидкостями, тобто

$$\Phi(v) = \frac{dN}{Ndv}. \quad (б)$$

Відповідно щільність імовірностей розподілу молекул газу за кінетичними енергіями буде

$$\Phi(w_k) = \frac{dN}{Nd w_k}. \quad (в)$$

Із співвідношень (б) і (в) випливає, що

$$\Phi(w_k) d w_k = \Phi(v) dv,$$

звідки

$$\Phi(w_k) = \Phi(v) \frac{dv}{d w_k}. \quad (г)$$

Взявши до уваги, що $d(w_k) = d\left(\frac{mv^2}{2}\right) = mv dv$, і підставивши значення $d w_k$ у вираз (г), одержимо

$$\begin{aligned} \Phi(w_k) &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{w_k}{kT}} \frac{dv}{mv dv} = \\ &= 4\pi \frac{m^{\frac{3}{2}} v e^{-\frac{w_k}{kT}}}{2 \cdot 2^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} m} = 2 \left[\frac{w_k}{\pi(kT)^3} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{w_k}{kT}}. \end{aligned}$$

$$\text{Відповідь: } \Phi(w_k) = 2 \left[\frac{w_k}{\pi(kT)^3} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{w_k}{kT}}.$$

Задача 1.9. Обчислити зміну тиску p після підймання на висоту h над поверхнею Землі. Середня молярна маса повітря $\mu = 0,029 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$, температура стала і дорівнює 0°C . Чому дорівнює атмосферний тиск на висоті 3; 10; 170 км? Яка концентрація молекул газу на висоті 170 км, коли їх концентрація біля поверхні Землі за нормальних умов $n_0 = 2,7 \cdot 10^{25} \frac{\text{молекул}}{\text{м}^3}$?

Розв'язування

$$h_1 = 3 \text{ км} = 3000 \text{ м}$$

$$h_2 = 10 \text{ км} = 10^4 \text{ м}$$

$$h_3 = 170 \text{ км} = 17 \cdot 10^4 \text{ м}$$

$$p_0 = 1 \text{ атм}$$

$$t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\mu = 0,029 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

$$n_0 = 2,7 \cdot 10^{25} \frac{\text{молекул}}{\text{м}^3}$$

$$\Delta p = ? \quad p_1 = ? \quad p_2 = ?$$

$$p_3 = ? \quad n = ?$$

Тиск газу на висоті h над поверхнею Землі визначимо за барометричною формулою (1.85):

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}},$$

де p_0 — атмосферний тиск на поверхні Землі.

Після підймання на висоту h тиск зміниться на

$$\Delta p = p - p_0 = p_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}} - p_0 = p_0 \left(e^{-\frac{\mu g h}{RT}} - 1 \right) =$$

$$= p_0 \left(e^{-\frac{0,029 \cdot 9,8}{8,31 \cdot 273} h} - 1 \right) = p_0 \left(e^{-1,25 \cdot 10^{-4} h} - 1 \right).$$

Тиск на заданих висотах над поверхнею Землі відповідно становитиме:

$$p_1 = 1 \text{ атм} e^{-\frac{0,029 \cdot 9,8 \cdot 3000}{8,31 \cdot 273}} = 0,69 \text{ атм};$$

$$p_2 = 1 \text{ атм} e^{-\frac{0,029 \cdot 9,8 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 273}} = 0,29 \text{ атм};$$

$$p_3 = 1 \text{ атм} e^{-\frac{0,029 \cdot 9,8 \cdot 17 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 273}} = 0,57 \cdot 10^{-9} \text{ атм}.$$

Концентрацію молекул n на висоті h над поверхнею Землі визначимо за законом розподілу Больцмана (1.87):

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}} = 2,7 \cdot 10^{25} e^{-\frac{0,029 \cdot 9,8 \cdot 17 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 273}} =$$

$$= 1,5 \cdot 10^{16} \frac{\text{молекул}}{\text{м}^3}.$$

Висота 170 км є тією мінімальною висотою над поверхнею Землі, на якій штучні супутники не долають значного опору повітря.

Відповідь: $\Delta p = p_0(e^{-1,25 \cdot 10^{-4} h} - 1)$; $p_1 = 0,69 \text{ атм}$;

$p_2 = 0,29 \text{ атм}$; $p_3 = 0,57 \cdot 10^{-9} \text{ атм}$;

$n = 1,5 \cdot 10^{16} \frac{\text{молекул}}{\text{м}^3}$.