

Лекция 15

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ (продолжение)

Термины и понятия

Асимметричный	Средняя арифметическая
Атмосферный	Статистика
Барометр	Печь, печка
Вакуумная камера	Пространство скоростей
Гумигут	Равновозможный
Диафрагма	Скоростная точка
Коаксиальный	Тубус микроскопа
Микросостояние	Цилиндрический столб
Наиболее вероятная скорость	Эмульсия
Наивероятная	

15.1.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПО ЗНАЧЕНИЯМ МОДУЛЯ СКОРОСТИ

Функция распределения молекул идеального газа по скоростям $f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z)$ по определению равна

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = \frac{\Delta n(v_x, v_y, v_z)}{n \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z}, \text{ где } \Delta n(v_x, v_y, v_z) \text{ – концентрация}$$

молекул газа, проекции скорости которых v_x, v_y, v_z одновременно принадлежат интервалам $(v_x, v_x + \Delta v_x), (v_y, v_y + \Delta v_y), (v_z, v_z + \Delta v_z)$; n – полное число частиц в единице объёма; $\Delta v_x, \Delta v_y, \Delta v_z$ – ширина скоростных интервалов.

Функция $f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z)$ позволяет определить число молекул идеального газа, у которых одновременно заданы все три проекции скорости. Поскольку вектор \vec{v} полностью определен тремя проекциями v_x, v_y, v_z , функция $f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z)$ характеризует распределение молекул по вектору скорости.

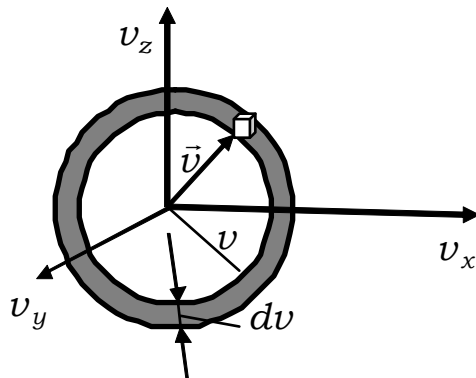
Так как $\varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z) = f(\vec{v})$, а

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_0(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}},$$

тогда
$$\frac{\Delta n}{n} = f(\vec{v})\Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z$$

или
$$\Delta n = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} n e^{-\frac{m_0(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} \Delta v_x\Delta v_y\Delta v_z.$$

Рассмотрим наиболее важный случай, когда требуется найти число Δn молекул, абсолютные величины скоростей которых лежат в интервале $v, v + \Delta v$. Направление скоростей нас больше не интересует. Необходимо найти вероятность того, что модуль скорости молекулы заключен в интервале $v, v + \Delta v$. Обозначим эту вероятность $\frac{\Delta n}{n} = F(v)\Delta v$.



Функция распределения $F(v)$ связана с ранее выведенной функцией распределения $f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z)$.

Из произвольно выбранной точки O фазового пространства скоростей будем откладывать векторы скоростей

всех молекул газа (как мы поступали ранее). Из них отберем векторы с длинами, заключенными в интервале v и $v + \Delta v$. Соответствующие скоростные точки (молекулы) лежат внутри бесконечно тонкого шарового слоя со средним радиусом v и толщиной Δv . Объем этого шарового слоя равен $4\pi v^2 \Delta v$. Объемная плотность $f(v_x, v_y, v_z)$ внутри шарового слоя постоянная, так как она не зависит от направления скорости. Тогда $f(v_x, v_x, v_x) \cdot 4\pi v^2 \Delta v = F(v)\Delta v$ или

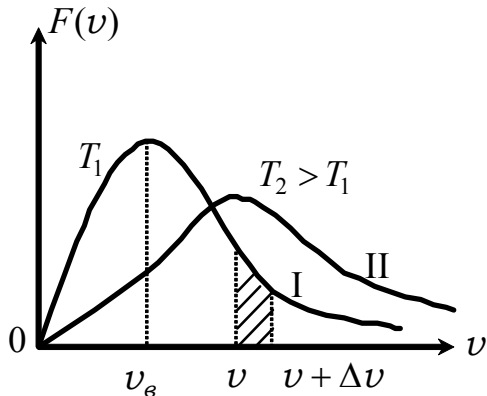
$f(v_x, v_x, v_x) \cdot 4\pi v^2 = F(v)$. Окончательно имеем:

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_0(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} v^2 - \text{функция распределения молекул по модулю скорости.}$$

А число молекул, модуль скорости которых

заклучен в интервале v и $v + \Delta v$ равно:

$$\Delta n = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} n e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 \Delta v.$$



Очевидно, что функция $F(v)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = 1.$$

График функции $F(v)$ представлен на рисунке.

Свойства распределения Максвелла по модулю скорости:

1. Кривая $F(v)$ асимметрична и проходит через нуль в начале координат.

2. Кривая распределения имеет максимум. Положение максимума кривой $F(v)$ определяется произведением $f(\vec{v}) \cdot 4\pi v^2 = F(v)$, так как при малых значениях скорости v степенная функция v^2 растёт быстрее экспоненты, а при больших v наоборот.

3. При увеличении температуры T максимум функции $F(v)$ распределения смещается в сторону более высоких скоростей и понижается, так как площадь под кривой не меняется.

$\int_0^n dn = \int_0^{\infty} F(v) n dv \Rightarrow n = n \int_0^{\infty} F(v) dv \Rightarrow \int_0^{\infty} F(v) dv = 1$ – условие нормировки.

4. Доля молекул, приходящихся на единичный интервал скоростей вблизи $v = 0$ и $v = \infty$, равна нулю.

5. Скорость, при которой функция $F(v)$ имеет максимум, называется **наиболее вероятной** v_g (**наивероятной**). Кривая асимметрична относительно v_g , так как в газе имеется сравнительно небольшое число молекул с очень большими скоростями.

Рассмотрим какой-нибудь интервал $v, v + \Delta v$ (см. рис.). Если Δv мало, то площадь ΔS заштрихованной полоски близка к площади прямоугольника:

$$\Delta S = \frac{\Delta n}{n \Delta v} \Delta v = \frac{\Delta n}{n},$$

то есть площадь заштрихованной полоски представляет собою относительное число молекул в единице объема, скорости которых лежат в интервале $v, v + \Delta v$.

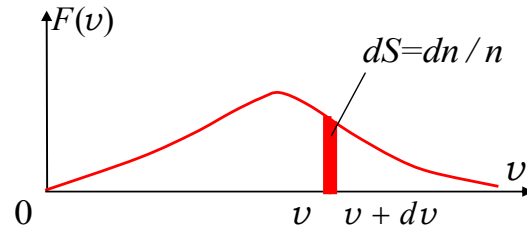
Доля молекул, обладающих строго определённым (точным) значением скорости, равна нулю.

$$dn = nF(v)dv$$

$$dv \rightarrow 0 \Rightarrow dn \rightarrow 0$$

$$\frac{dn}{n} = \text{относительное число}$$

$$\text{молекул} \rightarrow 0.$$

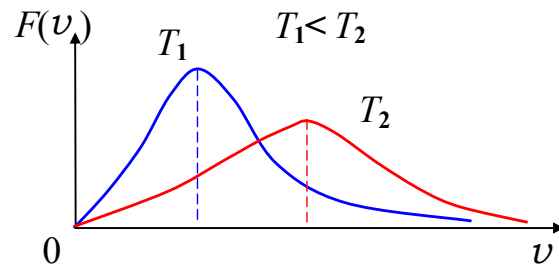


15.2. ПРИМЕНЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ГАЗОВЫХ МОЛЕКУЛ

Распределение Максвелла по модулю скорости имеет вид:

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

m_0 – масса молекулы.



Найдем характерные скорости теплового движения молекул.

1. Скорость, при которой функция $F(v)$ имеет максимум, называется **наиболее вероятной** v_e (**наивероятной**). Чтобы найти значение v_e , необходимо продифференцировать функцию $F(v)$ по v и приравнять нулю:

$$\left[\frac{d}{dv} \left(e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 \right) \right]_{v=v_e} = 0.$$

$$e^{-\frac{m_0 v_e^2}{2kT}} \left(-\frac{m_0 2v_e}{2kT} \right) v_e^2 + e^{-\frac{m_0 v_e^2}{2kT}} 2v_e = 0 \quad \text{или}$$

$$e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v_e \left[-\frac{m_0 v_e^2}{kT} + 2 \right] = 0.$$

Но $e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \neq 0$ и $v_e \neq 0$, следовательно

$$-\frac{m_0 v_e^2}{kT} + 2 = 0 \quad \text{или} \quad v_e = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}.$$

Постоянная Больцмана $k = \frac{R}{N_A}$, где R – универсальная газовая постоянная, а N_A – число Авогадро.

Тогда $v_e = \sqrt{\frac{2RT}{N_A m}}$; но $N_A m = \mu$, где μ – масса моля газа.

Окончательно $v_e = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$.

2. Средняя скорость молекул газа (средняя арифметическая скорость) – называется вычисленное с помощью функции $F(v)$ среднее значение модуля скорости. Из теории вероятностей известно, что если величина a может принимать непрерывный ряд значений, тогда среднее значение величины $\langle a \rangle$ можно определить по формуле: $\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} a \varphi(a) da$.

Воспользуемся этим определением.

$$\text{Тогда } \langle v \rangle = \int_0^{\infty} F(v) v \cdot dv = \int 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^3 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}},$$

при выводе формулы была выполнена замена переменной $x = \frac{m_0 v^2}{2kT}$ и

использовано табличное значение интеграла $\int_0^{\infty} x e^{-x} dx = 1$. Таким обра-

зом, средняя скорость теплового движения молекул при данной температуре равна $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$.

3. Среднее квадратичное значение скорости молекул идеального газа. Из теории вероятностей известно, что если величина a может принимать непрерывный ряд значений, тогда среднее значение ве-

личины $\langle a^2 \rangle$ можно определить по формуле: $\langle a^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} a^2 \varphi(a) da$. Воспользуемся этим определением.

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_{\text{кв}}^2 \rangle = \int_0^{\infty} F(v) v^2 \cdot dv = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^4 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv = \frac{3kT}{m_0} = \frac{3RT}{\mu},$$

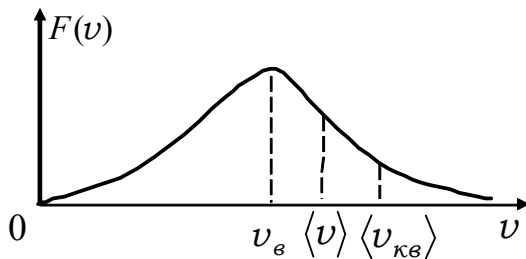
при выводе формулы была выполнена замена переменной $\lambda = \frac{m_0}{2kT}$ и

использовано табличное значение интеграла $\int_0^{\infty} e^{-\lambda v^2} v^4 dv = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi}}{\lambda^{5/2}}$. Таким

образом, средняя квадратичная скорость теплового движения молекул

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\langle v_{\text{кв}}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

Итак, характерными скоростями молекул являются скорости:



1. наиболее вероятная

$$v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \text{ — скорость, близ-$$

кой к которой обладают наибольшее число молекул газа при данной температуре;

2. средняя арифмети-

$$\text{ческая } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \text{ — это сред-$$

няя скорость теплового движения молекул;

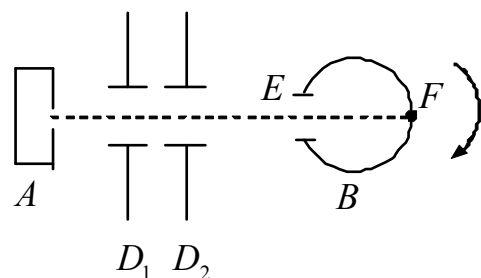
3. средняя квадратичная скорость $\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\langle v_{\text{кв}}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$ — эта

скорость характеризует среднюю кинетическую энергию теплового движения молекул.

Опыт Штерна (1888 -1970 гг.)

Штерн впервые поставил опыты с молекулярными пучками, позволяющие оценить скорости молекул газа. Рассмотрим один из вариантов опыта Штерна на схеме. Вся установка помещалась в вакуумной камере. Атомы висмута (или цезия), нагреваемого в печи A , вылетают через отверстие в печи. С помощью щелей в диафрагмах D_1 и D_2 созда-

ётся узкий пучок атомов. На пути пучка вращается цилиндр B со щелью E .



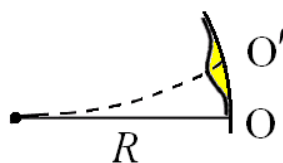
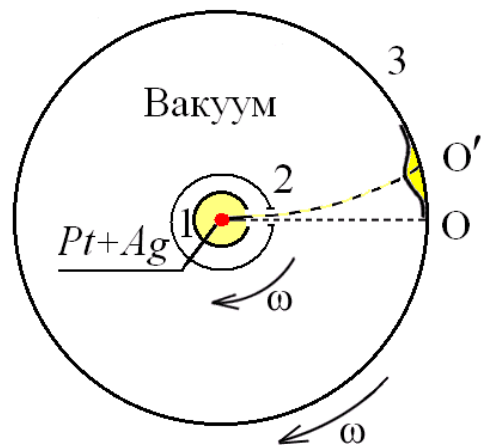
Когда щель E располагается напротив щелей в диафрагмах, в цилиндр влетают атомы. За время, пока эти атомы летят поперёк цилиндра, он успевает повернуться на некоторый угол, поэтому атомы попадают не в точку F , расположенную напротив щели E , а в точку, несколько смещённую относительно F . Более бы-

стрые атомы оказываются при этом смещёнными меньше, а более медленные – больше.

На внутренней поверхности цилиндра получается полоска осевшего металла с разной плотностью в разных местах. Измеряя плотность осевшего металла, можно найти закон распределения атомов в пучке по скоростям.

Опыт Штерна – первое экспериментальное определение скоростей молекул v и подтверждение распределение Максвелла.

Другая установка по проверке распределения Максвелла.



$Pt + Ag$ – платиновая нить, покрытая серебром.

1, 2, 3 – коаксиальные цилиндры.

Платиновая нить нагревается током до $t \sim 1235^{\circ}C$, при этом атомы серебра испаряются и через щель в цилиндре 1 и диафрагму в цилиндре 2 попадают на внутреннюю поверхность цилиндра 3, давая изображение щели – полосу O .

При вращении цилиндров 2 и 3 с одинаковой угловой скоростью ω атомы серебра оседают на некотором расстоянии от O , давая расплывчатое изображение щели. Положение молекул на поверхности цилиндра в осаждённом слое соответствует можно определить из уравнений

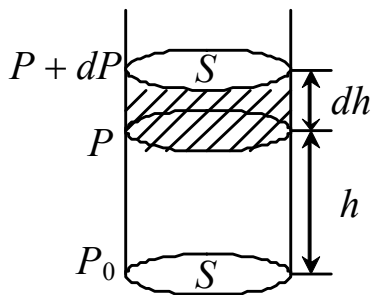
$OO' = \omega R t$; $t = \frac{R}{v}$ тогда $OO' = \frac{\omega R^2}{v}$, а толщина осажденного слоя в этом месте пропорциональна количеству частиц имеющих эту скорость.

15.3. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ. БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

Рассмотрим вертикальный столб воздуха у поверхности Земли. Если высота столба сравнительно невелика (не превышает нескольких сотен метров), плотность газа и количество молекул в единице объема (концентрация) будут приблизительно одинаковыми. Однако, если высота столба порядка километра и более, равномерность распределения молекул по высоте нарушается **действием силы тяжести**, которая стремится сконцентрировать молекулы у поверхности Земли. Вследствие этого плотность воздуха и атмосферное давление будут убывать по мере удаления от поверхности Земли.

Определим закон изменения давления с высотой (найдем барометрическую формулу).

Барометрическая формула показывает, как зависит атмосферное давление P от высоты h над поверхностью Земли. Пусть около поверхности Земли на высоте $h = 0$ давление $P = P_0$. Давление P_0 известно. Требуется найти изменение давления P с высотой h .



При выводе предполагаем, что температура T газа остаётся постоянной. Выделим над поверхностью Земли цилиндрический столб газа (воздуха) с сечением S . Рассмотрим слой газа бесконечно малой толщины dh , находящийся на высоте h от основания столба.

Разность сил dF , действующих на верхнее и нижнее основание слоя, равна весу газа, заключённого в данном слое, то есть

$$dF = gdm.$$

Бесконечно малая масса dm газа в слое вычисляется по формуле:

$$dm = \rho dV = \rho S dh,$$

где dV – объём слоя газа.

Тогда $dF = \rho S g dh$, где ρ – плотность газа, g – ускорение силы тяжести.

Разность давлений на оба основания слоя:

$$dP = \frac{dF}{S} = \rho g dh.$$

И ещё надо поставить знак «минус»

$$dP = -\rho g dh, \quad (15.1)$$

потому что знак «минус» имеет физический смысл. Он показывает, что давление газа убывает с высотой. Если подняться на высоту dh , то давление газа уменьшится на величину dP .

Плотность газа ρ находим из уравнения Менделеева – Клапейрона.

$$PV = \frac{m}{\mu} RT;$$

Отсюда

$$\frac{m}{V} = \frac{P\mu}{RT}, \quad \rho = \frac{P\mu}{RT}.$$

Подставим выражение $\rho = \frac{P\mu}{RT}$ в (15.1), имеем:

$$dP = -\frac{P\mu}{RT} g dh.$$

Это дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными.

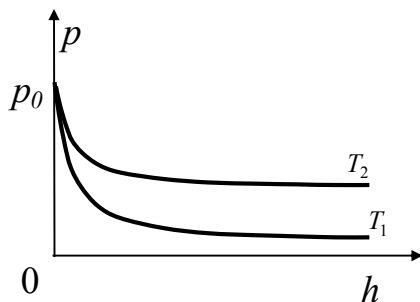
$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dh.$$

Интегрируем:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} \int_0^h dh.$$

Получим барометрическую формулу:

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}. \quad (15.2)$$



Два процесса:

1. тяготение,
2. тепловое хаотичное движение молекул приводят к некоторому стационарному состоянию.

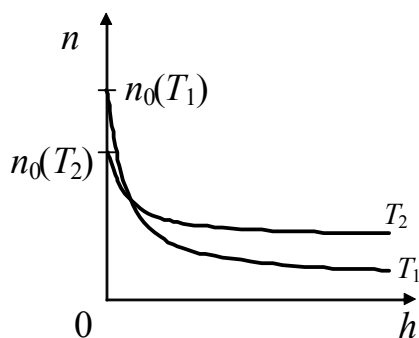
Давление с высотой в поле силы тяжести уменьшается по экспоненте (экспоненциально)

На рисунке показаны графики зависимости давления с высотой для двух значений температуры T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$). С изменением температуры газа давление P_0 у поверхности Земли остается неизменным, так как оно равно весу расположенного над земной поверхностью вертикального столба газа единичной площади основания и неограниченного по высоте. Вес газа от температуры не зависит.

Из барометрической формулы очень легко получить распределение Больцмана для случая, когда внешним воздействием на газ является сила земного тяготения.

Давление P газа на высоте h прямо пропорционально числу молекул n в единице объема на этой высоте, $P = nkT$, n – концентрация молекул на высоте h , а $P_0 = n_0kT$, n_0 – концентрация молекул газа на высоте $h = 0$.

$$\text{То } n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}} \text{ или } n = n_0 e^{-\frac{m_0 N g h}{RT}} = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}. \quad (15.3)$$



Формула (15.3) называется распределением Больцмана для молекул в поле силы тяжести.

На рисунке показаны графики зависимости концентраций молекул с высотой для двух значений температуры T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$) в поле силы тяжести. Концентрация молекул n_0 у поверхности Земли с увеличением температуры уменьшается ($n_0(T_2) < n_0(T_1)$) за счет перераспределения молекул внутри столба газа. Молекулы, обладающие большей кинетической энергией, поднимаются выше.

Если $E_{II} = m_0 g h$, E_{II} – потенциальная энергия молекулы на высоте h , то

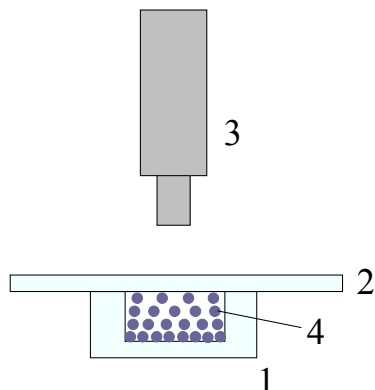
$$n = n_0 e^{-\frac{E_{II}}{kT}}. \quad (15.4)$$

Формула (15.4) справедлива не только для случая, когда молекулы движутся в поле силы тяжести. Эта формула, выражающая распределение Больцмана справедлива для любого силового поля с потенциальной функцией U :

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Опыт Перрена (1870 – 1942 гг.). Определение числа Авогадро

Французский физик Перрен воспользовался распределением Больцмана для экспериментального определения числа Авогадро.



Под микроскопом исследовалось броуновское движение частиц, которые распределялись по высоте подобно молекулам газа в поле тяготения.

1 – предметное стекло,

2 – покровное стекло,

3 – микроскоп,

4 – эмульсия с шариками диаметром доли микрон (частицы гуммигута – млечного сока деревьев).

Микроскоп наводился на верхний слой эмульсии, делали через микроскоп мгновенную фотографию, подсчитывали число броуновских частиц на фотографии. Далее тубус микроскопа опускали на 0,01 мм, снова фотографировали и подсчитывали число броуновских частиц на фотографии. Оказалось, что на дне сосуда броуновских частиц больше, на поверхности эмульсии меньше, а в целом распределение броуновских частиц по высоте соответствует распределению Больцмана. Так как шарики гуммигута находятся в жидкости (эмульсии), то потенциальная энергия их с учетом выталкивающей силы Архимеда можно записать $U = (m_0 - m_{жс})gh$, где m_0 – масса шарика,

$m_{жс}$ – масса объёма жидкости, вытесненной шариком. Тогда распределе-

ние Больцмана можно записать $n = n_0 e^{-\frac{(m_0 - m_{жс})gh}{kT}}$.

Если n_1 и n_2 – измеренные концентрации частиц на высотах h_1 и h_2 ,

то $n_1 = n_0 e^{-\frac{(m_0 - m_{жс})gh_1}{kT}}$; $n_2 = n_0 e^{-\frac{(m_0 - m_{жс})gh_2}{kT}}$, а $\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{(m_0 - m_{жс})g(h_1 - h_2)}{kT}}$.

Тогда можно определить $\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{(m_0 - m_{жс})g(h_2 - h_1)}{kT}$ и

$$k = \frac{(m_0 - m_{жс})g(h_2 - h_1)}{T \ln \frac{n_1}{n_2}}.$$

Величину $m_0 - m_{жс} = (\rho_0 - \rho_{жс})V = \rho_0 V \frac{\rho_0 - \rho_{жс}}{\rho_0} = m_0 \frac{\rho_0 - \rho_{жс}}{\rho_0}$, где

ρ_0 и $\rho_{жс}$ – плотности материала шариков и эмульсии.

Определив экспериментально постоянную Больцмана k Перрен получил из зависимости $R = kN_A \Rightarrow N_A = \frac{R}{k}$ значение числа Авогадро

$N_A = 6,8 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$. Точное значение: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какими скоростями можно характеризовать тепловое движение молекул газа?

Какая скорость называется наиболее вероятной скоростью?

2. Напишите формулу распределения Максвелла для числа молекул, скорости которых лежат в интервале $(v, v + \Delta v)$. Поясните, какие физические величины входят в эту формулу.

3. Напишите барометрическую формулу. Какую зависимость выражает барометрическая формула?

4. Получите, пользуясь барометрической формулой, распределение Больцмана.