

Часть I. Идеальный газ

Глава 1. Идеальный газ и функции распределения по скоростям. Молекулярно-кинетическая теория, понятие идеального газа (2). Пространство скоростей, функции распределения, средние значения (2). Температура и кинетическая энергия (5). Распределение Максвелла (9). Средняя, среднеквадратичная и наиболее вероятная скорости молекул (12). Приложение: Интеграл Эйлера-Пуассона (13).

Глава 2. Молекулярные потоки, давление и уравнение состояния. Молекулярные потоки (пучки) (15). Давление идеального газа (17). Уравнение состояния идеального газа (20).

Глава 3. Распределение Больцмана. Барометрическая формула (22). Распределение Больцмана (23). Вывод распределения Больцмана из распределения Максвелла (25). Центрифугирование, разделение изотопов (27). Диэлектрическая поляризация (28). Опыты Перрена по определению константы Авогадро (31).

Глава 4. Распределение Максвелла-Больцмана. Вывод распределения Максвелла из распределения Больцмана (34). Распределение Максвелла-Больцмана (36). Нахождение средней энергии с помощью статсуммы (37).

Глава 5. Равнораспределение энергии по степеням свободы. Степени свободы молекулы, движение центра масс (39). Равнораспределение энергии (41). Равнораспределение из метода статсумм (43). Теплоемкость, вымораживание степеней свободы (44).

Глава 6. Столкновения молекул. Относительное движение (47). Частота столкновений, длина свободного пробега, эффективное сечение (48). Распределение по длинам пробега (50).

Глава 7. Химические реакции в газе. Столкновения и химические реакции (53). Константа скорости, энергия активации, стерический фактор, закон действующих масс (53). Активированный комплекс (55). Химическая кинетика (57).

Глава 1. Идеальный газ и функции распределения по скоростям

1.1. Молекулярно-кинетическая теория, понятие идеального газа

В настоящее время считается установленным, что газ состоит из молекул, находящихся в состоянии непрерывного хаотического движения. Все молекулы одного и того же вещества абсолютно тождественны. Хаотичность движения возникает из-за столкновений молекул газа между собой и со стенками сосуда, в котором газ заключен. Все столкновения являются абсолютно упругими. Все направления движения молекул в отсутствие внешнего поля (или при его малости) равновероятны. Количество молекул газа очень велико, что позволяет применять для его описания вероятностно-статистический подход. При этом однако взаимодействия между молекулами между их столкновениями являются слабыми по сравнению с кинетической энергией их движения. Изложенные положения являются основой возникшей в середине XIX века так называемой молекулярно-кинетической теории (или кинетической теории газа).

Идеальный газ – теоретическая модель газа, в которой полностью пренебрегается взаимодействием между молекулами в газе, за исключением кратких моментов столкновений. Молекулы идеального газа между столкновениями находятся в состоянии равномерного и прямолинейного движения. Общий объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда – или, другими словами, среднее расстояние между молекулами намного больше размера молекул. Хорошим приближением к модели идеального газа является разреженный в достаточной степени любой реальный газ.

Плотность газа – это число молекул в единице объема. Пусть полное количество молекул в сосуде объема V пусть будет N ; тогда плотность есть

$$n = \frac{N}{V}. \quad (1.1)$$

Единицей измерения n является $1/\text{см}^3$ (в СГС). Наряду с (1.1) вводится еще плотность в виде массы газа в единице объема:

$$\rho = nm, \quad (1.2)$$

где m – масса молекулы. Эта величина измеряется в $\text{г}/\text{см}^3$.

Количество молекул в макроскопическом объеме газа огромное (n порядка $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при обычных условиях). В отсутствие внешних сил плотность газа является одинаковой для всех точек пространства внутри исследуемого сосуда.

1.2. Пространство скоростей, функции распределения, средние значения

Лабораторная декартова система координат в пространстве определяется тремя осями – x , y , и z . Вектор скорости \mathbf{v} некоторой молекулы имеет три проекции v_x , v_y , v_z . Движение молекул удобнее рассматривать в пространстве скоростей, оси системы координат которой направлены так же, как и в пространственной системе, но вдоль этих осей отложены не значения координат, а значения этих проекций скорости – см. рис. 1.1.

Малый элемент объема в этой системе по аналогии с $dx dy dz$ в обычной декартовой системе пространственных координат есть произведение $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$ (см. рис. 1.1).

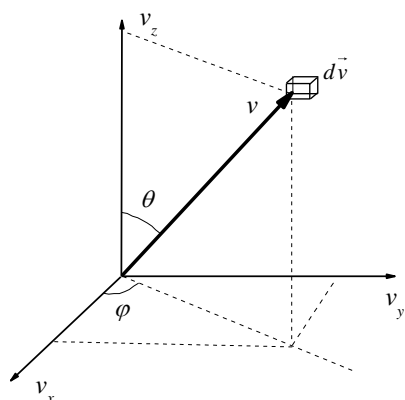


Рис. 1.1.

Наряду с декартовой системой координат удобно в пространстве скоростей использовать также сферическую систему. Здесь вектор скорости \mathbf{v} задается абсолютным значением скорости v и двумя углами – полярным θ и азимутальным φ – см. рис. 1.1. Связь с декартовой системой определяется соотношениями:

$$\begin{aligned} v_x &= v \sin \theta \cos \varphi \\ v_y &= v \sin \theta \sin \varphi \\ v_z &= v \cos \theta \end{aligned}$$

Элемент объема в сферической системе есть

$$d\vec{v} = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Рассмотрим движение некоторой молекулы вдоль оси x . Для большого ансамбля молекул (ассамблем называется рассматриваемая совокупность молекул – например, все молекулы в данном сосуде) вводится понятие вероятности иметь ту или иную скорость v_x . Заметим, что ставить вопрос о вероятности иметь некоторое конкретное значение скорости смысла не имеет, так как эта вероятность строго равна нулю. Действительно, хотя молекул очень много, конкретное числовое значение v_x заключено в интервале нулевой длины. Поэтому надо говорить о вероятности $dW(v_x)$ иметь проекцию v_x скорости на ось x в интервале от v_x до $v_x + dv_x$. Однако для краткости можно говорить о вероятности иметь скорость v_x (т. е. опуская упоминание об интервале от v_x до $v_x + dv_x$). Часть молекул, обладающих какими-то близкими характеристиками, называется подансамблем. В данном случае у нас подансамбль с близкими скоростями v_x . Так как при малом интервале dv_x вероятность $dW(v_x)$ пропорциональна величине этого интервала, то можно написать

$$dW(v_x) = f(v_x) dv_x, \tag{1.3}$$

где функция $f(v_x)$ означает плотность распределения вероятности найти молекулу со скоростью v_x во всем интервале доступных ей значений, она называется функцией распределения.

Так как полная вероятность иметь хоть какую-нибудь скорость равна единице, $\int dW(v_x) = 1$, функция $f(v_x)$ нормирована:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1.$$

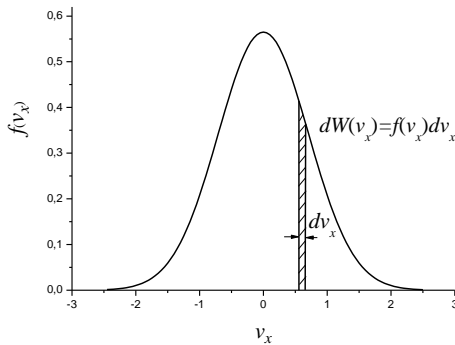


Рис. 1.2.

Положительные и отрицательные направления движения в газе равновероятны, поэтому $f(v_x)$ является четной, $f(-v_x) = f(v_x)$. Очевидным является свойство стремления $f(v_x)$ к нулю при стремлении v_x к $\pm\infty$. Исходя из этих общих свойств $f(v_x)$, на рис. 1.1 схематически представлен ее график (точный ее вид пока нам неизвестен). На рис. 1.2 площадь заштрихованной области соответствует $dW(v_x)$, а вся площадь под кривой равна единице.

Скорость v_x молекул меняется случайным образом от молекулы к молекуле. Как известно, для некоторой случайной величины A_i , $i = 1, 2, 3 \dots N$, средней величиной называется сумма нескольких измерений, деленная на количество N этих измерений:

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i \quad (1.4)$$

Если надо найти среднюю скорость v_x , надо также вычислять сумму типа (1.4), в которой величиной A_i будет являться скорость i -й молекулы v_{xi} . Но можно поступить и иначе – разбить сначала все молекулы на подансамбли с близкими скоростями движения v_x (области типа заштрихованной на рис. 1.2), а затем просуммировать скорости с учетом доли молекул $f(v_x)$ в каждом подансамбле. Разбиение на подансамбли позволяет рассматривать v_x как непрерывную переменную и перейти при очень мелком разбиении от суммирования к интегрированию:

$$\bar{v}_x = \int v_x dW(v_x) = \int v_x f(v_x) dv_x \quad (=0).$$

(Этот интеграл равен нулю из-за четности $f(v_x)$). Аналогично для среднего значения квадрата скорости

$$\overline{v_x^2} = \int v_x^2 f(v_x) dv_x.$$

Здесь равенства нулю уже быть не должно.

Аналогично можно говорить о вероятности $dW(v_y)$ иметь скорость v_y вдоль направления y и о вероятности $dW(v_z)$ иметь скорость v_z вдоль направления z . В дальнейшем будет также рассмотрен вопрос о вероятности для молекулы иметь значение полной скорости $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$.

Также можно ставить вопрос и о распределении по направлениям движения. Выберем некоторое направление, характеризуемое углами θ и φ сферической системы координат (рис. 1.1). Пусть нас интересует доля молекул, движущихся именно в этом направлении. Вообще говоря, несмотря на огромное количество молекул, вероятность найти молекулу, движущуюся строго в данном направлении, равна нулю, так как направление задается бесконечно узкой линией, а число молекул все-таки конечно. Можно говорить только о вероятности иметь направление в малых интервалах углов от θ до $\theta + d\theta$, и от φ до $\varphi + d\varphi$. На единичной сфере задаваемые этими направлениями граничные линии определяют вершины криволинейного четырехугольника малой площади $dS = \sin\theta d\theta d\varphi = d\Omega$, где $d\Omega$ – элемент так называемого телесного угла. Вероятность $dW(\theta, \varphi)$ попадания единичного вектора, направленного вдоль движения молекулы, именно в данный элемент поверхности есть отношение этой площади к полной площади поверхности единичной сферы (равной 4π):

$$dW(\theta, \varphi) = \frac{dS}{4\pi} = \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} d\Omega. \quad (1.5)$$

Роль функции распределения направлений в пространстве играет здесь множитель $1/4\pi$. Тот факт, что он не зависит от направления и означает равновероятность этих направлений. Отметим, что для краткости здесь также можно говорить о вероятности иметь направление, характеризуемое углами θ и φ (т.е. опуская упоминание об интервалах от θ до $\theta + d\theta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$). Заметим, что в данном рассмотрении мы из всех молекул в газе мы выдели подансамбль, в котором близки направления вектора скорости движения молекул.

При интегрировании (1.5) по всей единичной сфере суммарная вероятность иметь все возможные направления равна единице:

$$\int dW(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1.$$

1.3. Температура и кинетическая энергия

Вспомним результат классической механики об упругом центральном столкновении двух шаров массами m_1 и m_2 , движущихся вдоль одной прямой со скоростями v_1 и v_2 (рис. 1.3) ($v_1 > v_2$).

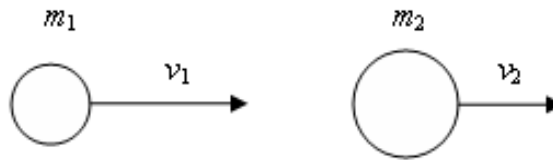


Рис. 1.3

Нас интересуют скорости после столкновения v'_1 и v'_2 . Эта задача решается с помощью законов сохранения энергии и импульса:

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = m_1 v'_1 + m_2 v'_2, \quad (1.6)$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2.$$

Напомним, что для решения этой системы уравнений удобно перейти в систему координат, связанную с движением центра масс. Скорость центра масс равна

$$V_{ум} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}.$$

Вводим скорости u_1, u_2, u'_1, u'_2 движения молекул в системе центра масс

$$\begin{aligned} v_1 &= V_{ум} + u_1 & v'_1 &= V_{ум} + u'_1, \\ v_2 &= V_{ум} + u_2 & v'_2 &= V_{ум} + u'_2. \end{aligned} \quad (1.7)$$

В результате вместо (1.6) получим уравнения

$$m_1 u'_1 + m_2 u'_2 = 0, \quad (1.8)$$

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 + \frac{1}{2} m_2 u_2^2 = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} (v_1 - v_2)^2.$$

Решение этой системы имеет вид

$$\begin{aligned} u'_1 &= -\frac{m_2}{m_1 + m_2} (v_1 - v_2), \\ u'_2 &= \frac{m_1}{m_1 + m_2} (v_1 - v_2). \end{aligned} \quad (1.9)$$

Перейдем обратно в лабораторную систему. Из (1.7) получим:

$$v_1' = \frac{(m_1 - m_2)v_1 + 2m_2v_2}{m_1 + m_2},$$

$$v_2' = \frac{2m_1v_1 - (m_1 - m_2)v_2}{m_1 + m_2}.$$
(1.10)

Теперь рассмотрим сосуд с газом, разделенный подвижной перегородкой (поршнем). Поршень способен без трения перемещаться в направлении x (рис. 1.4) и находится в состоянии постоянного движения из-за столкновений с молекулами. Из-за того, что он не способен перемещаться в других направлениях, задача о его столкновениях с молекулами становится одномерной и к ней применимы полученные выше формулы.

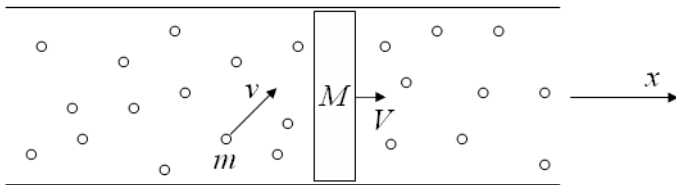


Рис. 1.4

Массу молекулы газа обозначим через m , массу поршня – через M , скорость вдоль направления x некоторой выбранной молекулы обозначим через v_x , скорость поршня – через V . Скорости после соударения с некоторой выбранной молекулой, как и в предыдущем случае, будем обозначать соответствующими величинами со штрихами. В (1.25) заменим m_1 на m , m_2 на M , v_1 на v_x , v_2 на V . Возведем обе части второго из уравнений (1.25) в квадрат и, перенеся знаменатель правой части в числитель левой, получим:

$$(m + M)^2 V'^2 = 4m^2 v_x'^2 + 4m(M - m)v_x V + (M - m)^2 V^2. \quad (1.11)$$

Усредним обе части равенства (1.11) по всем молекулам в системе. Существенно, что в условиях равновесия средние значения квадрата скорости поршня до соударения и после должны быть одинаковы, $\overline{V'^2} = \overline{V^2}$. Действительно, моменты времени до соударения с некоторой конкретной молекулой и после него ничем не выделены. Далее, так как движение поршня и движение налетающей на него молекулы не коррелируют между собой, то среднее значение произведения $\overline{v_x V}$ распадается на произведение средних значений, т.е. $\overline{v_x V} = \overline{v_x} \overline{V}$. В равновесии средняя скорость поршня \overline{V} равна нулю. С учетом всего этого из (1.11) получаем:

$$(m + M)^2 \overline{V^2} = 4m^2 \overline{v_x^2} + (M - m)^2 \overline{V^2}.$$

Сокращая подобные члены, отсюда сразу получаем, что $\overline{M V^2} = m \overline{v_x^2}$.

Этот результат означает равенство средней кинетической энергии поршня и части средней кинетической энергии молекулы для ее движения вдоль оси x :

$$\frac{1}{2} \overline{MV^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_x^2} = \frac{1}{3} \frac{\overline{mv^2}}{2} \quad (1.12)$$

(с учетом здесь теоремы Пифагора $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$).

Пусть теперь поршень разделяет смесь двух газов слева и справа, массы молекул одного и другого газа m_1 и m_2 . Для этой системы справедливы все проведенные выше рассуждения, но сделанные для каждого из типов молекул по отдельности. Тогда

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = 3 \frac{\overline{MV^2}}{2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2}. \quad (1.13)$$

Таким образом, средние энергии молекул обоих типов равны между собой.

Пусть теперь слева и справа у нас разные газы. Для левой и правой частей сосудов по отдельности все проведенные выше рассуждения остаются опять справедливыми, и равенство (1.13) здесь также будет иметь место.

Таким образом, макроскопическое тело, помещенное в среду с газом, ведет себя как одна гиганская «молекула». Причем в рассмотренной задаче использовались только законы механики об упругом соударении тел и представления о молекулярном хаосе. Об отсутствии взаимодействия между молекулами нигде не говорилось, то есть данный газ не обязательно должна быть идеальной. Поэтому такое поведение макроскопических тел должно иметь место и для среды из реальных газов, в том числе и достаточно плотных. Более того, такое поведение должно иметь место и для жидкой среды. Именно таким поведением гиганских «молекул» должны обладать взвешенные в газах и жидкостях частицы. О них пойдет речь в разделах, посвященных броуновскому движению.

Здесь же важно отметить, что при контакте двух разных сред средние кинетические энергии молекул оказываются одинаковыми. Из опыта известно, что при контакте тел выравнивается их температура. Поэтому введем температуру T следующим образом:

$$\frac{3}{2} kT = \frac{\overline{mv^2}}{2}, \quad (1.14)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана. Температура измеряется в кельвинах (сокращенно К), а численное значение k выбрано таким, чтобы разница температур замерзания и кипения воды равнялась 100 К. Связанная с уравнением (1.14) шкала температур называется шкалой Кельвина. В известной шкале Цельсия температура измеряется в градусах (сокращенно °С), связь между двумя шкалами дается соотношением

$$K = ^\circ C + 273,15.$$

Полный нуль температуры в шкале Кельвина соответствует полному вымораживанию движений.

1.4. Распределение Максвелла

По аналогии с (1.3) напишем:

$$\begin{aligned}dW(v_x) &= f(v_x)dv_x, \\dW(v_y) &= f(v_y)dv_y, \\dW(v_z) &= f(v_z)dv_z.\end{aligned}\tag{1.15}$$

Здесь $f(v_x)$, $f(v_y)$ и $f(v_z)$ – соответствующие функции распределения. В силу хаотичности молекулярного движения каждая из этих функций зависит только от «своей» компоненты скорости и не зависит от других. Кроме того, вид этих функций один и тот же независимо от выбора аргумента v_x , v_y или v_z . Именно поэтому для функциональной зависимости от проекций скоростей в (1.15) используется одно и то же обозначение f . Причем

$$\int f(v_x)dv_x = \int f(v_y)dv_y = \int f(v_z)dv_z = 1.\tag{1.16}$$

Вероятность $dW(\vec{v})$ иметь определенное значение вектора скорости \vec{v} , в декартовых координатах пространства скоростей пропорциональна величине элемента объема $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$ и функции распределения $g(\vec{v})$:

$$dW(\vec{v}) = g(\vec{v}) d\vec{v}.\tag{1.17}$$

Условие нормировки:

$$\int dW(\vec{v}) = \iiint g(\vec{v})d\vec{v} = 1\tag{1.18}$$

Из равновероятности направлений движения следует, что функция распределения должна быть функцией лишь абсолютного значения скорости:

$$g(\vec{v}) \equiv g(v).\tag{1.19}$$

Движение относительно разных направлений системы координат в силу принципа молекулярного хаоса происходят независимо. Тогда в соответствии с принципом умножения вероятностей для независимых событий имеем:

$$dW(\vec{v}) = dW(v_x)dW(v_y)dW(v_z).\tag{1.20}$$

Для $f(v_x)$, $f(v_y)$ и $f(v_z)$ тогда получается соотношение

$$g(v) = f(v_x):f(v_y):f(v_z).\tag{1.21}$$

Возьмем логарифмы от обеих частей этого равенства и продифференцируем обе части полученного нового равенства по v_x . Функция $g(v)$ зависит только от одной переменной

v , которая, согласно теореме Пифагора в пространстве скоростей, $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, зависит уже от трех переменных v_x , v_y , v_z . То есть $g(v) \equiv g(v(v_x, v_y, v_z))$ является сложной функцией этих трех переменных. По правилу дифференцирования сложных функций тогда имеем

$$\frac{d \ln(g(v))}{dv} \cdot \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{d \ln(f(v_x))}{dv_x}. \quad (1.22)$$

Далее, так как

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{1}{2} \frac{2v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v},$$

уравнение (1.22) может быть представлено в виде

$$\frac{1}{v} \frac{d \ln(g(v))}{dv} = \frac{1}{v_x} \frac{d \ln(f(v_x))}{dv_x}.$$

Или

$$\frac{d \ln g(v)}{dv^2} = \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x^2}$$

Аналогичные выкладки приводят к аналогичным выражениям и для проекций v_y и v_z . Тогда получаем группу равенств:

$$\frac{d \ln f(v_x)}{dv_x^2} = \frac{d \ln f(v_y)}{dv_y^2} = \frac{d \ln f(v_z)}{dv_z^2} = \frac{d \ln g(v)}{dv^2} \quad (1.23)$$

Так как v_x , v_y , и v_z меняются друг от друга совершенно независимо, равенство (1.23) может иметь место, только если все его члены равны некоторой одинаковой для всех

константе, т.е. $\frac{d \ln f(v_{x(y,z)})}{dv_{x(y,z)}^2} = \frac{d \ln g(v)}{dv^2} = \text{const}$. Как сейчас станет понятно, эту

константу удобно взять отрицательной. Обозначим ее $-\alpha$. Интегрирование (1.23) приводит тогда к результатам:

$$g(v) = \frac{1}{Z} \exp(-\alpha v^2); \quad f(v_{x(y,z)}) = \frac{1}{Z_0} \exp(-\alpha v_{x(y,z)}^2), \quad (1.24)$$

где Z и Z_0 – постоянные интегрирования. Так как функции распределения должны с ростом аргумента убывать, то отсюда видно, что $\alpha > 0$.

Причем между Z и Z_0 согласно соотношению (1.21) существует простая связь

$$Z = Z_0^3. \quad (1.25)$$

Постоянная Z_0 может быть найдена, если воспользоваться условием нормировки (1.16):

$$Z_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dv_{x(y,z)} \exp(-\alpha v_{x(y,z)}^2) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (1.26)$$

Это так называемый интеграл Эйлера-Пуассона (или Гауссов интеграл). Он вычисляется в приложении к настоящей главе. Окончательно

$$dW(v_{x(y,z)}) = f(v_{x(y,z)}) dv_{x(y,z)} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp(-\alpha v_{x(y,z)}^2) dv_{x(y,z)} \quad (1.27)$$

$$dW(\vec{v}) = g(v) d\vec{v} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\alpha v^2) d\vec{v} \quad (1.28)$$

Отметим, что из (1.27) следует для среднеквадратичной скорости v_x :

$$\begin{aligned} \overline{v_x^2} &= \int_0^1 v_x^2 dW(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp(-\alpha v_x^2) dv_x \\ &= -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2\alpha}. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Далее, из (1.12) и (1.14) имеем:

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{kT}{2}. \quad (1.30)$$

Сравнивая это выражение с ранее полученным выражением (1.19) для α , получаем:

$$\alpha = \frac{m}{2kT}. \quad (1.31)$$

Запишем теперь формулы для распределений (1.27) и (1.28) с учетом полученного значения α . Для скоростей вдоль одной из координат

$$dW(v_{x(y,z)}) = f(v_{x(y,z)}) dv_{x(y,z)} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_{x(y,z)}^2}{2kT}\right) dv_{x(y,z)} \quad (1.32)$$

Для вектора скорости:

$$dW(\vec{v}) = g(v)d\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)d\vec{v}, \quad (1.33)$$

Напомним, что в сферической системе координат элемент объема в пространстве скоростей $d\vec{v} = v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi$. Если направление движения нас не интересует, по углам здесь можно проинтегрировать. Тогда получаем функцию распределения по величине абсолютного значения скорости:

$$dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2 dv. \quad (1.34)$$

Распределения (1.32)–(1.34) называются распределениями Максвелла. Они схематически изображены для разных температур на рис. 1.5. При повышении температуры доля быстрых молекул возрастает. В соответствии с условиями нормировки (1.7а,б) площадь под кривой остается постоянной и равной единице.

Заметим, что распределение (1.33) разбивается на произведение распределения по модулю скорости $dW(v)$ и по направлениям движения (1.5):

$$dW(\vec{v}) = dW(v)dW(\theta, \varphi) = dW(v) \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi}. \quad (1.35)$$

1.5. Средняя, среднеквадратичная и наиболее вероятная скорости молекул

Из (1.34) можно выделить функцию $\rho(v) = dW(v)/dv = 4\pi g(v)v^2 \equiv \rho(v)$. Эта функция (см. рис. 1.5б) имеет максимум. Положение максимума находится из условия $\frac{d\rho(v)}{dv} = 0$, откуда определяется наиболее вероятная скорость v_m :

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

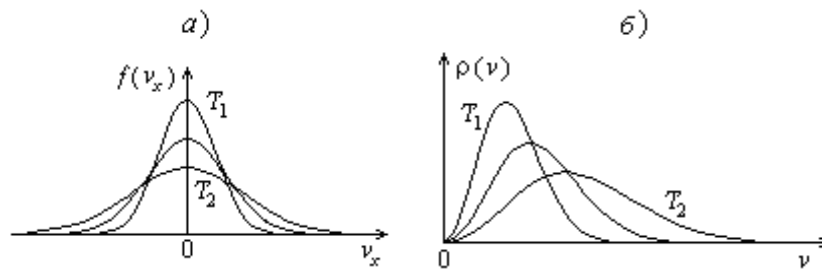


Рис. 1.5

С помощью распределения Максвелла можно найти средние значения разных величин. Проведем расчет средней скорости молекул (для краткости опять воспользуемся параметром $\alpha = m/2kT$).

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^{\infty} v dW(v) = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp(-\alpha v^2) dv = -4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} \exp(-\alpha v^2) dv = \\ &= -4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2\alpha} = \frac{2}{\sqrt{\pi\alpha}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Так как $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{v^2}/3$, то среднеквадратичная скорость с учетом результата (1.30) есть

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (1.37)$$

Эти результаты соберем в таблице:

Наиболее вероятная скорость	v_m	$\sqrt{\frac{2kT}{m}}$
Средняя скорость	\bar{v}	$\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$
Среднеквадратичная скорость	$\sqrt{\overline{v^2}}$	$\sqrt{\frac{3kT}{m}}$

Все эти скорости одного порядка и отличаются только близким к единице коэффициентом. Также они близки по порядку значений к скорости звука в газе (о ней речь пойдет дальше). Для кислорода при комнатной температуре $\bar{v} = 4.4 \cdot 10^4$ см/с (скорость звука в кислороде $3.16 \cdot 10^4$ см/с).

1.6. Приложение. Интеграл Эйлера-Пуассона

Интегралом Эйлера-Пуассона называется определенный интеграл вида

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx$$

Он рассчитывается с помощью следующего приема. Рассмотрим произведение двух одинаковых таких интегралов:

$$[I(\alpha)]^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha y^2) dy$$

Перепишем это произведение в виде двойного интеграла:

$$[I(\alpha)]^2 = \iint \exp(-\alpha x^2 + \alpha y^2) dx dy$$

С помощью замены переменных

$$x = r \cos \varphi$$

$$r = r \sin \varphi$$

этот двойной интеграл приводится к виду, который позволяет сразу получить ответ:

$$[I(\alpha)]^2 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \exp(-\alpha r^2) r dr = 2\pi \frac{1}{2\alpha}$$

Таким образом, интеграл Эйлера-Пуассона равен

$$I(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Глава 2. Молекулярные потоки, давление и уравнение состояния

2.1. Молекулярные потоки (пучки)

Рассчитаем количество молекул, падающих на стенку сосуда, на некоторый ее элемент площадью S . Ось x используемой системы координат пусть перпендикулярна этому элементу. Выберем только те молекулы, которые имеют близкие вектора скорости \vec{v} – см. рис. 2.1; вероятность найти таковые есть $dW(\vec{v})$. На выделенный элемент S в течение времени T упадут молекулы с величиной проекции скорости v_x , то есть из показанного на рис. 2.1 наклонного параллелепипеда, объемом STv_x . Количество молекул данного подансамбля, падающих на элемент площади S за время T есть произведение

$$dN(\vec{v}, S, T) = STv_x n dW(\vec{v}). \quad (2.1)$$

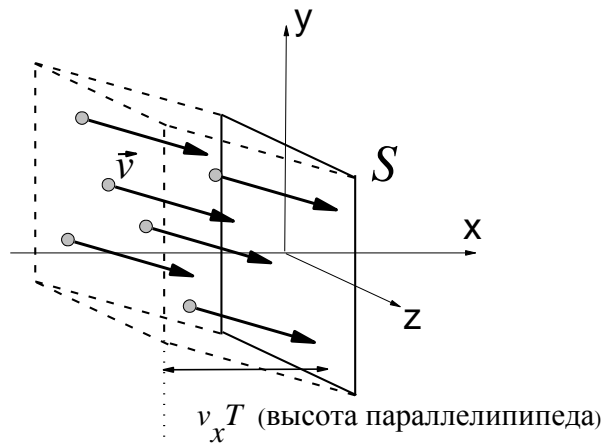


Рис. 2.1. Молекулы, падающие со скоростью \vec{v} на показанный элемент поверхности площади S за время T .

Если $dN(\vec{v}, S, T)$ разделить на S и T , получится количество $dJ(\vec{v})$ молекул, падающих в единицу времени на единицу площади:

$$dJ(\vec{v}) \equiv dN(\vec{v}, S, T) / S / T = v_x n dW(\vec{v}) \quad (2.2)$$

В декартовой системе координат:

$$dJ(\vec{v}) = v_x n dW(v_x) dW(v_y) dW(v_z)$$

Если движение вдоль осей y и z нас не интересует, то можно проинтегрировать это выражение по v_y и v_z , тогда вместо $dJ(\vec{v})$ появится $dJ(v_x)$:

$$dJ(v_x) = n v_x dW(v_x) \int_{-\infty}^{\infty} dW(v_y) \int_{-\infty}^{\infty} dW(v_z) = n v_x dW(v_x) \quad (2.3)$$

Потоком молекул называется их количество, падающее за единицу времени на единицу площади. Эта величина получается после интегрирования (2.3) по положительным значениям v_x :

$$J = n \int_{v_x > 0} v_x dW(v_x) = n \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}, \quad (2.4)$$

где использовано распределение Максвелла в виде (1.32), а \bar{v} определяется (1.36). Определяемая равенством (2.2) величина $dJ(\vec{v})$ называется дифференциальной плотностью потока молекул.

Молекулярный поток при истечении газа из малого отверстия в сосуде в вакуум называется молекулярным пучком. Малые размеры отверстия означают, что молекулярный пучок не нарушает состояния равновесия в сосуде и что проходящие в отверстие молекулы не сталкиваются между собой (то есть сохраняют скорости и направления движения молекул в сосуде).

В физических экспериментах с молекулярными пучками детектор молекул часто располагается под некоторым углом к оси x . Тогда возникает вопрос о вероятности $dW_j(\vec{v})$ найти в этом пучке молекулу, летящую с данной скоростью и в данном направлении. Обозначим за θ угол между направлениями вектора \vec{v} и оси x , за φ - угол между проекцией \vec{v} на ось yz и осью y (это сферическая система координат, в которой полярный угол θ отсчитывается от оси x , а азимутальный угол φ отсчитывается от оси y).

Учитывая, что $v_x = v \cos \theta$, и используя $dW(\vec{v}) = dW(v) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi}$ (см. (1.35)), вместо (2.3)

тогда имеем

$$dJ(\vec{v}) = v n dW(v) \frac{\cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi}. \quad (2.5)$$

Отметим, что при интегрировании (2.5) по углам в пределах полусферы (угол θ от 0 до $\pi/2$) получается плотность потока молекул с данной величиной скорости в интервале от v до $v + dv$:

$$dJ(v) = \frac{1}{4} n v dW(v). \quad (2.6)$$

Полная плотность потока получается после усреднения (2.6) по всем скоростям частиц, она совпадает с (2.4).

Для нахождения вероятности $dW_j(\vec{v})$ необходимо дифференциальную плотность потока, определяемую формулой (2.5), разделить на полную плотность потока (2.4):

$$dW_j(\vec{v}) = \frac{dJ(\vec{v})}{J} = \frac{v}{\bar{v}} dW(v) \frac{\cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi}{\pi} \quad (2.7)$$

Полученное выражение можно представить в виде двух сомножителей, один из которых зависит только от абсолютной скорости v , а другой – от углов θ и φ :

$$dW_J(\vec{v}) = dW_J(v)dW_J(\Omega),$$

где

$$dW_J(v) = \frac{v}{\bar{v}} dW(v) = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^3 dv \quad (2.8)$$

$$dW_J(\Omega) = \frac{1}{\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi \quad (2.9)$$

Причем каждое из распределений нормировано на единицу, т. е. $\int dW_J(v) = 1$ и $\int dW_J(\Omega) = 1$ (напомним, что в этой задаче θ меняется от нуля до $\pi/2$).

Распределение (2.8) отличается от максвелловского распределения (1.34), дополнительным множителем v (и нормировочным множителем). Его происхождение связано с тем, что быстрые молекулы вылетают чаще. Поэтому и средняя скорость, и средняя энергия молекул в пучке больше средних в сосуде:

$$\bar{v}_J = \int v dW_J(v) = 3 \sqrt{\frac{\pi kT}{8m}} = \frac{3\pi}{8} \bar{v}, \quad \bar{\varepsilon}_J = \frac{1}{2} m \int v^2 dW_J(v) = 2kT. \quad (2.10)$$

Разница средних значений энергии молекулы в пучке и сосуде составляет $kT/2$. При этом поток энергии q (энергия, падающая на единицу времени за единицу площади) будет

$$q = J \bar{\varepsilon} \quad (2.11)$$

2.2. Давление идеального газа

Давление в сосуде с газом создается ударами молекул о его стенку. На молекулярном уровне надо говорить о взаимодействии молекулы газа с молекулой (атомом) стенки – той, с которой непосредственно происходит столкновение. Заметим, что в механике имеются всего лишь два типа фундаментальных взаимодействий в атомах, молекулах и макроскопических объектах (внутриядерные силы мы здесь не рассматриваем) – гравитационные и электромагнитные. Нефундаментальными взаимодействиями в механике являются реакция опоры, взаимодействие с натянутой нитью или со сжатой (растянутой пружиной), трение, указанное взаимодействие молекул со стенкой. На молекулярном уровне все они сводятся к электромагнитным взаимодействиям. В частности, в случае удара молекулы о стенку происходит отталкивание электронных оболочек взаимодействующих частиц.

Будем считать удары молекул о стенку абсолютно упругими. Ось, перпендикулярную стенке, обозначим за x . Сначала рассмотрим удар одной молекулы, налетающей на стенку под углом θ со скоростью v (рис. 2.2).

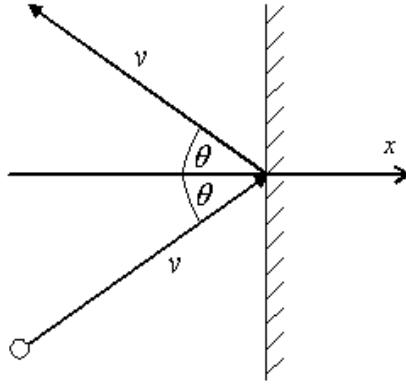


Рис. 2.2

Стенка при ударе о нее молекулы испытывает в направлении оси x зависящую от времени силу $f_x(t)$ (для силы используется то же обозначение, что и для функции распределения, что, однако, не должно привести к путанице), которая изменяется от нуля до некоторой максимальной величины в момент наиболее сильного контакта молекулы со стенкой и спадает опять до нуля после столкновения (рис. 2.3). Выберем некоторый интервал времени T , который превышает длительность столкновения, и рассчитаем среднюю действующую на данную молекулу в интервале от 0 до T силу. Если разбить интервал T на N малых отрезков времени $\Delta t = T/N$, в каждом из которых силу можно считать постоянной, то средняя сила будет определяться суммой типа (1.4), переходящей при бесконечном разбиении в интеграл

$$\langle f_x(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f_x(t_k) = \frac{1}{N\Delta t} \sum_{k=1}^N f_x(t_k)\Delta t \cong \frac{1}{T} \int_0^T f_x(t) dt$$

Здесь вычисляется среднее по времени для одной конкретной молекулы – и оно обозначено угловыми скобками, – в этом отличие от усреднения вида (1.4), в котором вычислялось среднее по всем молекулам (там использовалось обозначение в виде верхней вертикальной черты). Записав второй закон Ньютона в виде $mdv_x(t) = -f_x(t)dt$ (импульс изменяется из-за силы противодействия со стороны стенки на молекулу, равной $-f_x(t)$), для среднего значения $\langle f_x(t) \rangle$ получим тогда выражение

$$\langle f_x(t) \rangle = -\frac{1}{T} m \int_{v_x(0)}^{v_x(T)} dv_x = \frac{2mv_x}{T},$$

так как при упругом ударе $v_x(T) = -v_x(0)$. Здесь и в дальнейшем $v_x(0)$ будем обозначать просто как v_x .

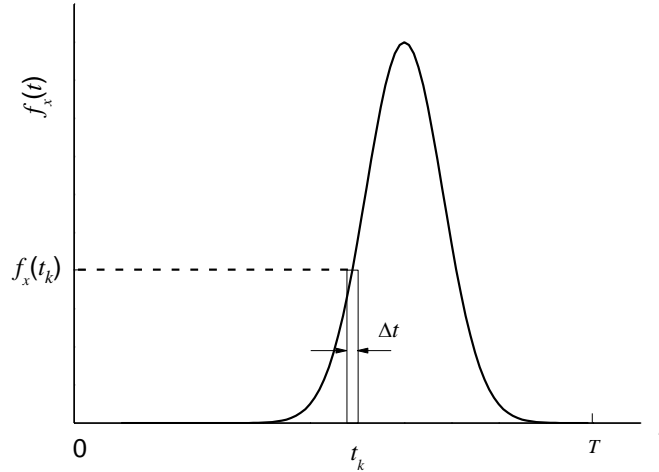


Рис. 2.3

Выберем теперь на стенке сосуда некоторый элемент площади S . Согласно (2.3), на него за время T падают молекулы из подансамбля с данной скоростью v_x в количестве, равном

$$dJ(v_x)ST = STnv_x dW(v_x)$$

Подансамбль этих молекул действует на данный элемент поверхности с силой

$$dF_x(v_x) = \langle f_x(t) \rangle dJ(v_x)ST = 2mv_x^2 SndW(v_x).$$

Полная действующая на стенку сила получается путем суммирования по всем подансамблям:

$$F = \int dF_x(v_x) = 2mnS \int_0^{\infty} v_x^2 dW(v_x) = mn \overline{v_x^2} S.$$

(коэффициент 2 исчезает, потому что интегрирование по проекциям скорости производится не от $-\infty$, а от нуля). Отсюда давление равно

$$p = F / S = mn \overline{v_x^2} \quad (2.12)$$

Далее, по теореме Пифагора в пространстве скоростей $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, и из равновероятности разных направлений следует, что

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}. \quad (2.13)$$

Поэтому для давления можно написать

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\frac{mv^2}{2}}. \quad (2.14)$$

Таким образом, давление пропорционально плотности газа и средней кинетической энергии молекул.

2.3. Уравнение состояния идеального газа

Вспомним (1.14)

$$\frac{3}{2} kT = \overline{\frac{mv^2}{2}}$$

и подставим в уравнение для давления (2.12). Получим:

$$p = nkT. \quad (2.15)$$

Это уравнение называется уравнением состояния идеального газа.

В практических применениях удобно молекулы считать не в «штуках», а в молях. Введем так называемую универсальную газовую постоянную $R = N_A k$, где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – константа Авогадро ($R = 8,31 \cdot 10^7$ эрг/(моль·К) = 8,31 Дж/(моль·К)). Заменяя полное число молекул соотношением $N = \frac{M}{\mu} N_A$, где M – вес в граммах рассматриваемого объема газа, μ – молекулярный вес в граммах (грамм-моль), и используя выражение для плотности (1.1), вместо (2.15) получим

$$pV = \frac{M}{\mu} RT. \quad (2.16)$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона – Менделеева.

Различные частные случаи уравнения (2.16) также имеют свои названия, что связано с тем, что исторически они были открыты раньше. Перечислим их здесь.

При постоянной температуре имеет место закон Бойля – Мариотта:

$$pV = \text{const.}$$

При постоянном объеме – закон Шарля:

$$p = \text{const } T.$$

При постоянном давлении – закон Гей-Люссака:

$$V = \text{const } T.$$

Также имеет место закон Авогадро:

$$n = \frac{p}{kT}$$

(число частиц в единице объема зависит от давления и температуры, но не зависит от природы самих частиц). Согласно этому закону 1 грамм-моль газа заполняет объем 22,4 л при атмосферном давлении и $T = 0^\circ\text{C}$.

Давление измеряется в системе СГС в $\text{дин}/\text{см}^2$, в системе СИ – в $\text{ньютон}/\text{м}^2$. Последняя единица называется также паскалем (Па). Есть внесистемные единицы. 1 бар = 10^6 $\text{дин}/\text{см}^2$ = 10^5 Па (0.1 МПа). Численно бар близок к нормальному атмосферному давлению. Давление в 760 мм рт. ст. (стандартная или техническая атмосфера) соответствует 1,013 бар. Есть еще техническая атмосфера, соответствующая давлению в $1\text{кгс}/\text{см}^2$, она равна 0,98 бар.

Глава 3. Распределение Больцмана

3.1. Барометрическая формула

Рассмотрим газ, находящийся в поле силы тяжести. Пусть ось z системы координат направлена вертикально вверх. Выберем некоторый горизонтальный слой с площадью S и малой толщины dz (рис. 3.1).

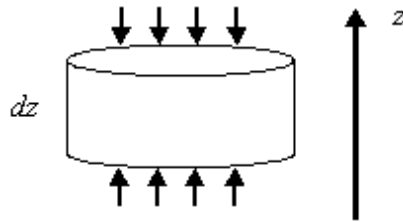


Рис. 3.1

Разность сил, действующих снизу и сверху, определяется разностью величин давления, которое является функцией z :

$$\Delta F = (p(z) - p(z + dz))S = -Sdp(z). \quad (3.1)$$

Эта разность компенсирует вес G этого слоя. Введем плотность газа $n(z)$, которая может зависеть от z . Если слой тонкий, можно пренебречь изменением $n(z)$ в его пределах. Тогда

$$G = mn(z)gSdz \quad (3.2)$$

Приравнявая (3.1) и (3.2), получим:

$$dp(z) = -mn(z)gdz. \quad (3.3)$$

Если газ идеальный, то $p(z) = n(z)kT$, и (3.3) сводится к

$$\frac{dn(z)}{n(z)} = -\frac{mg}{kT} dz. \quad (3.4)$$

Интегрируя, получим зависимость плотности от высоты:

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (3.5)$$

Или (3.5) следует так называемая барометрическая формула

$$p(z) = p(0) \exp(-mgz/kT). \quad (3.6)$$

Пусть газ находится внутри сосуда с постоянным сечением S и высотой h . Полное число молекул N в этом сосуде есть

$$N = \int_0^h n(z) S dz = n(0) S \frac{kT}{mg} \left(1 - \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \right). \quad (3.7)$$

Отсюда определяется $n(0)$ как

$$n(0) = \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)}. \quad (3.8)$$

При $mgh/kT \gg 1$ из (3.5) и (3.7) следует, что $n(z) \approx \frac{N}{S} \frac{mg}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$, то есть плотность молекул экспоненциально убывает с высотой. При $mgh/kT \ll 1$ имеем $n(z) \approx n(0) = \frac{N}{Sh}$, и распределение молекул по высоте в сосуде близко к однородному – см. рис. 3.2.

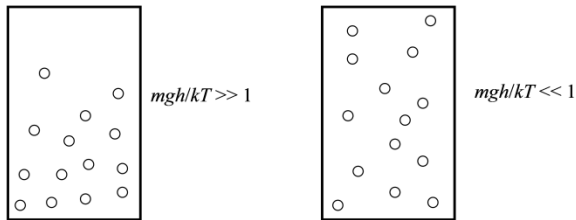


Рис. 3.2.

Равенство $mgh = kT$ имеет место при высоте $h_0 = kT/mg$. Для комнатной температуры для молекул воздуха $h_0 \approx 10$ км. Это означает, что в обычных лабораторных исследованиях эффектами зависимости плотности и давления газа от высоты содержащего его сосуда можно пренебречь.

Необходимо подчеркнуть, что формула (3.5) применима только к изотермическим условиям. В земной атмосфере с высотой температура сильно падает. Далее, воздух представляет собой смесь газов, молекулы которых имеют различную массу. В соответствии с формулой (3.5) состав атмосферы должен резко изменяться с высотой: относительная концентрация легких газов должна увеличиваться. Измерения состава воздуха на разных высотах однако показали, что относительные концентрации не меняются. Причиной этого является интенсивная конвекция, которая в пределах тропосферы приводит к выравниванию состава воздуха по высоте.

3.2. Распределение Больцмана

Формулу (3.5) представим в виде

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{U(z)}{kT}\right) \quad (3.9)$$

где

$$U(z) = mgz \quad (3.10)$$

есть потенциальная энергия молекулы в поле сил тяжести.

Распределению (3.9) можно придать несколько иной вид. Опять рассмотрим газ с числом молекул N внутри вертикального сосуда с постоянным сечением S . Вероятность обнаружить молекулу в слое толщиной dz на высоте z определяется долей $dW(z)$ таких молекул от общего числа:

$$dW(z) = \frac{n(z)Sdz}{N} . \quad (3.11)$$

Отсюда, используя (3.9), можно написать, что

$$dW(\vec{r}) = \frac{n(0)}{N} \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r} \quad (3.12)$$

где $d\vec{r} = Sdz$ есть элемент объема, а $1/Z \equiv n(0)/N$ – нормировочный множитель.

Формула (3.12) определяет вероятность нахождения молекул в точке пространства \vec{r} в поле сил тяжести внутри малого объема $d\vec{r}$. Ее можно обобщить для произвольного типа взаимодействия (т. е. не обязательно гравитационного) и любого вида пространственной зависимости потенциальной энергии $U(\vec{r})$ (т. е. не обязательно приводящей к однородному внешнему полю). Действительно, для использованного при выводе (3.9) условия механического равновесия характер взаимодействия не важен, а для любого неоднородного поля можно рассмотреть такой малый объем газа, в котором это поле является однородным.

Единственным ограничением здесь является консервативный характер действующих сил, т. е. таких сил, для которых их работа при движении по замкнутому контуру равняется нулю. Только для них можно ввести потенциальную энергию, зависящую от положения в пространстве.

Распределение (3.12) называется распределением Больцмана. Нормировочная постоянная в (3.12) Z находится из условия, что полная вероятность обнаружить молекулу $\int dW(\vec{r})$ равна единице, т. е.

$$Z = \int \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r}. \quad (3.13)$$

Величина Z называется статистической суммой (статсуммой).

Напомним в заключение, как элемент объема $d\vec{r}$ выражается в разных системах координат. В декартовой системе координат $\vec{r} = (x, y, z)$ и элемент объема

$$d\vec{r} = dx dy dz$$

определяет параллельный осям малый параллелепипед, в котором x меняется от x до dx , y меняется от y до dy , z меняется от z до dz .

В сферической системе положение точки в пространстве определяется радиусом r , полярным углом θ и азимутальным углом φ , их связь с декартовыми координатами определяются соотношениями

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} ,$$

и элемент объема, который можно получить из якобиана преобразования переменных или из простого геометрического рассмотрения, есть

$$d\vec{r} = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi .$$

Наконец, в цилиндрической системе координат положение точки в пространстве определяется радиусом ρ , азимутальным углом φ и совпадающей с декартовой системой координатой z . Связь с декартовой системой дается формулами

$$\begin{aligned} x &= \rho \cos \varphi \\ y &= \rho \sin \varphi \\ z &= z \end{aligned} ,$$

и элемент объема здесь есть

$$d\vec{r} = \rho d\rho d\varphi dz .$$

Отметим, что формулу (3.11) можно понимать и как «одномерное» распределение вероятностей, в котором используется только координата z (именно такую ситуацию мы имели, рассматривая вертикальный сосуд с постоянным сечением S). В таком распределении малый элемент одномерного «объема» в (3.12) есть $d\vec{r} = dz$, а величина статсуммы Z' связана с величиной Z трехмерного распределения (3.12) соотношением $Z' = Z/S$.

3.3. Вывод распределения Больцмана из распределения Максвелла

Распределение Больцмана (3.12) и Максвелла (1.33) имеют схожий вид – в обоих случаях функция распределения экспоненциально зависит от отношения энергии молекулы к kT . Только в первом случае речь идет о потенциальной энергии, а во втором – о кинетической энергии. Из закона сохранения энергии следует, что одна форма энергии может переходить в другую. Тогда можно предположить, что эти два распределения взаимосвязаны и что из одного распределения можно вывести другое.

Выведем из распределения Максвелла распределение Больцмана. Рассмотрим столб газа, находящийся в поле силы тяжести с ускорением g , при постоянной температуре T – см. рис. 3.3. Вертикальную координату обозначим за z . Распределение молекул по скоростям, как мы видели выше, возникает из-за возникающего при столкновениях

молекулярного хаоса. Так как силы взаимодействий между молекулами при их столкновении на много порядков больше силы тяжести ($e^2 / r_{atom}^2 \gg mg$), наличие последней на скорости молекул после столкновений никак не влияет. Поэтому вид функции распределения по скоростям не должен зависеть от ускорения g , и эта функция при одинаковой температуре на разных высотах должна иметь одинаковый вид.

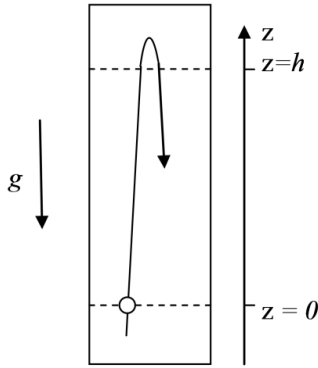


Рис. 3.3

Будем считать, что молекулы, стартующие с плоскости $z = 0$ вверх, летят до высоты $z = h$, не испытывая столкновений. (Это ограничение не находится в противоречии с тем, что распределение по скоростям устанавливается из-за столкновений – см. по этому поводу замечание ниже). Однако до этой высоты смогут долететь не все молекулы, а только те, у которых достаточен запас кинетической энергии, то есть скорости которых v_z удовлетворяют условию $\frac{mv_z^2}{2} > mgh$. Обозначим за u минимальную такую скорость, она определяется из условия $\frac{mu^2}{2} = mgh$. Через $J(h)_{v_z > 0}$ обозначим поток молекул, летящих через плоскость $z = h$ вверх. Так как $J(h)_{v_z > 0} = J(0)_{v_z > u}$, то этот поток согласно (2.11) и с учетом распределения Максвелла (1.32) есть

$$J(h)_{v_z > 0} = J(0)_{v_z > u} = n(0) \int_u^\infty v_z f(v_z) dv_z = n(0) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right)$$

Обратный же поток через эту плоскость вниз есть

$$J(h)_{v_z < 0} = n(h) \int_{-\infty}^0 v_z f(v_z) dv_z = -n(h) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Тогда из условия равенства в равновесии полного потока нулю,

$$J(h)_{v_z > 0} + J(h)_{v_z < 0} = 0,$$

Получаем связь между $n(h)$ и $n(0)$ в виде

$$n(h) = n(0) \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) = n(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right), \quad (3.14)$$

что при замене h на z воспроизводит барометрическую формулу (3.5).

Отметим, что сделанное предположение об отсутствии столкновений при движении молекулы не имеет принципиального характера. Действительно, мы могли рассматривать бесконечно малые высоты h , для которых это предположение выполнялось бы наверняка. При этом экспоненциальный характер зависимости от h позволяет рассматривать задачу последовательно с малыми приращениями h , а все результаты перемножать.

Данный вывод основан полностью на молекулярных представлениях, что позволяет легко обобщить распределение Больцмана на случай смесей разных газов. Очевидно, что распределение каждого из них в силовом поле может описываться отдельно.

Аналогичным образом проводится и обратный вывод распределения Максвелла из распределения Больцмана – см. ниже п. 4.1.

3.4. Центрифугирование, разделение изотопов

Центрифугирование нашло широкое применение в промышленности для фракционирования жидкостей, разделения изотопов и др. Также оно используется в научных исследованиях как эффективный способ разделения близких по молекулярному весу или плотности веществ. Рассмотрим этот процесс количественно.

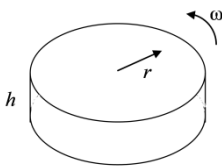


Рис. 3.4.

В системе отсчета, связанной с центрифугой, объект исследования находится в равновесии, и к нему можно применить распределение Больцмана. В этой системе отсчета на частицы действует направленная в сторону радиус-вектора \vec{r} (см. рис. 3.4) центробежная сила $F(r) = m\omega^2 r$, где ω - угловая скорость вращения. Потенциальная энергия частицы в поле действия этой силы равна

$$U(r) = -\int_0^r F(r') dr' = -\int_0^r m\omega^2 r' dr' = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2.$$

Для цилиндрической симметрии элемент объема равен $2\pi r h dr$, где h – высота барабана центрифуги, и распределение Больцмана (3.12) имеет вид

$$dW(r) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) 2\pi r h dr. \quad (3.15)$$

С другой стороны, так как $dW(r) = \frac{1}{N} n(r) 2\pi r h dr$, где $n(r)$ - плотность (концентрация) частиц на расстоянии r , то отсюда имеем:

$$n(r) = \frac{N}{Z} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) = n(0) \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right). \quad (3.16)$$

Полученное соотношение (3.16) указывает на возможность использования центрифугирования для разделения смесей, состоящих из частиц с разной массой. Из этого соотношения следует, что у боковой стенки центрифуги концентрация тяжелых частиц относительно выше, а в ее центре выше концентрация легких частиц.

Центрифугирование было использовано для обогащения урана. Уран состоит в основном из двух изотопов – ^{238}U (99,28 % природного содержания) и ^{235}U (0,71 %). Способностью к ядерным реакциям деления обладает только изотоп ^{235}U . Обогащение урана этим изотопом осуществлялось путем его фторирования с образованием газообразного UF_6 и последующего многократного центрифугирования.

3.5. Диэлектрическая поляризация

Молекулы являются полярными, если они состоят из несимметрично расположенных атомов с разной электроотрицательностью. Примерами являются молекулы HCl , HBr , CH_3Cl , H_2O и многие другие. На каждом атоме в таких молекулах может находиться некоторый положительный или отрицательный заряд. В целом же молекулы электронейтральны (если не рассматривать заряженные ионы), то есть в сумме для всей молекулы заряд равен нулю.

Вещества, состоящие из непроводящих электрический ток молекул, называются диэлектриками. Если же эти молекулы являются полярными, то при наложении электрического поля возникает явление диэлектрической поляризации, состоящее в появлении макроскопического дипольного момента. Этот макроскопический момент обусловлен тем, что ориентация диполей по полю и против поля осуществляется с разной вероятностью. Эта вероятность описывается распределением Больцмана.

Для электронейтральной системы зарядов e_i в электростатике вводится понятие вектора дипольного момента (или просто вектора диполя):

$$\vec{q} = \sum e_i \vec{r}_i \quad (3.17)$$

Легко убедиться, что при условии $\sum e_i = 0$ (условие электронейтральности) дипольный момент не зависит от выбора начала системы координат.

Если заряда всего два, $+e$ и $-e$ (как например в HCl), то тогда вектор \vec{q} направлен от отрицательного заряда к положительному, для него $\vec{q} = e\vec{d}$, где \vec{d} – вектор, соединяющий два заряда, как это показано на рис. 3.5.

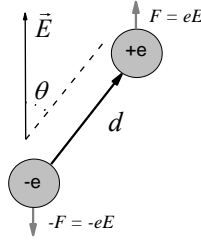


Рис. 3.5.

Легко получить выражение для потенциальной энергии диполя во внешнем электрическом поле. Энергия одиночного заряда определяется его произведением на потенциал электрического поля $\varphi(\vec{r})$ в точке расположения заряда \vec{r} . В однородном поле с напряженностью \vec{E} потенциал $\varphi(\vec{r}_i) = -\vec{r}_i \vec{E}$. Тогда потенциальная энергия диполя

$$U = \sum_i e_i \varphi(\vec{r}_i) = -\sum_i e_i \vec{r}_i \vec{E} = -\vec{q} \vec{E} = -qE \cos \theta, \quad (3.18)$$

где θ - угол между векторами \vec{q} и \vec{E} (см. рис. 3.5 для случая диполя из двух атомов). Таким образом, потенциальная энергия зависит от ориентации диполя относительно электрического поля. Заметим, что в однородном электрическом поле действующая на электронейтральную систему суммарная сила равна нулю, то есть потенциальная энергия диполя от трансляционного его перемещения не зависит.

Рассмотрим явление диэлектрической поляризации в электрическом поле газа, состоящего из дипольных молекул. Пусть постоянное внешнее электрическое поле напряженности \vec{E} направлено вдоль оси z . Поступательное движение молекул их потенциальной энергии не меняет, поэтому ее определяет только зависящая от ориентации потенциальная энергия в виде (3.18). Тогда, согласно распределению Больцмана (3.12), вероятность нахождения дипольной молекулы в данной точке пространства, с данной ее ориентацией в сферической системе координат дается выражением

$$dW(\vec{r}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r} = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{qE}{kT} \cos \theta\right) d\vec{r} \quad (3.19)$$

В настоящей задаче от переменных r и φ сферической системы координат ничего не зависит. Как уже отмечалось выше, элемент пространства $d\vec{r}$ в распределении Больцмана (3.12) можно понимать как элемент пространства пониженной размерности, которая определяется условием задачи. В данном случае энергия определяется только углом θ , поэтому будем считать, что $d\vec{r}$ есть $\sin \theta d\theta$ – элемент площади в виде тонкого кольца с

интервалом углов от θ до $\theta + d\theta$ на описанной вокруг начала координат единичной сфере. Тогда вместо (3.19) запишем

$$dW(\theta) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{qE}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta = \frac{1}{Z} \exp(\alpha \cos \theta) \sin \theta d\theta, \quad (3.20)$$

где для краткости введен параметр $\alpha = \frac{qE}{kT}$. Статсумма Z находится из аналогичного (3.13) условия нормировки:

$$Z = \int_0^\pi \exp(\alpha \cos \theta) \sin \theta d\theta = - \int_1^{-1} \exp(\alpha \cos \theta) d \cos \theta = \frac{1}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}).$$

Все молекулы газа дают суммарный дипольный момент \vec{Q} . Для газа, занимающего объем V , нас интересует удельный дипольный момент \vec{Q}/V . Так как проекции дипольных моментов разных молекул на оси x и y взаимно компенсируются, поэтому вклад в \vec{Q} дает только проекции дипольных моментов на ось z , равные $q \cos \theta$. Соответственно вектор \vec{Q}/V имеет только составляющую вдоль оси z :

$$Q_z/V = \frac{N}{V} \int q \cos \theta dW(\theta) = qn \frac{\alpha}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \int_0^\pi \exp(\alpha \cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta = nqL(\alpha), \quad (3.21)$$

где N – число молекул, n – плотность, $L(\alpha) = \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha}$ – так называемая функция Ланжевена.

Так как $L(\alpha) > 0$, равновесная поляризация газа направлена вдоль поля. Ее величина согласно этой формуле является функцией напряженности и температуры. Предельные значения функции $L(\alpha)$ равны (в случае $\alpha \ll 1$ разложение $L(\alpha)$ необходимо проводить с точностью до третьего порядка малости)

$$L(\alpha) = \begin{cases} 1 & \alpha \gg 1, \\ \frac{\alpha}{3} & \alpha \ll 1. \end{cases}$$

Отсюда следует, что если $\alpha \gg 1$, то тогда $Q_z/V = qn$. Однако дипольный момент многих молекул (HCl , H_2O и др.) имеет порядок 10^{-18} эл.-ст. ед. Для этих значений величина α мала при всех температурах, при которых газы еще не конденсируются, и во всех практически достижимых полях. Таким образом, в реальных условиях ориентирующее действие поля является слабым. Тогда

$$Q_z/V = \chi E, \quad (3.22)$$

где

$$\chi = nq^2/(3kT)$$

есть диэлектрическая восприимчивость, или поляризуемость газа.

Выражение (3.22) соответствует линейному росту поляризации с напряженностью поля E . Обратная пропорциональность температуре для восприимчивости χ называется законом Кюри. При повышении температуры газа степень ориентированности его дипольных молекул уменьшается за счет теплового движения.

Зависимость вида $Q_z/V = \chi E$ имеет место не только для газов, но также и для жидкостей – в частности, для воды. Для жидкостей однако расчет восприимчивости χ встречается со значительными трудностями и поэтому используются экспериментальные ее значения.

Диэлектрический нагрев

Под действием электрического поля молекула разворачивается, в итоге приобретая более выгодную с точки зрения потенциальной энергии ориентацию – см. рис. 3.5, на котором показаны действующие на молекулу силы. При этом молекула получает от электрического поля дополнительную энергию, которая при столкновениях с другими молекулами переходит в тепло. Если быстро менять направление электрического поля, выделяющееся тепло способно привести к заметному нагреву системы. Это явление называется *диэлектрическим нагревом*. Чем быстрее меняется электрическое поле, тем сильнее должен быть нагрев. Ограничением сверху является собственная частота переориентаций молекул в отсутствие внешнего поля – если поле менять чаще, полученная молекулой энергия не успеет превратиться в тепло. Оптимальной для переориентаций молекул воды является частота порядка 10^{10} гц (10 ГГц). Такие частоты принадлежат к называемому СВЧ- или микроволновому диапазону.

Используемые повседневно в быту на основе явления диэлектрического нагрева устройства называются *микроволновыми печами*. В этих печах осуществляется нагрев полярных молекул воды. Так как из-за эффектов проводимости поле с частотой 10 ГГц внутрь нагреваемого тела проникнуть не может (известный в электродинамике так называемый скин-эффект), то в микроволновых печах используется частота 2,45 ГГц (что также удобнее чисто технически).

3.6. Опыты Перрена по определению константы Авогадро

Если бы была известна масса молекулы m , и если бы можно было экспериментально наблюдать распределение Больцмана вида (3.5), тогда можно было бы определить константу Больцмана k . Из величины же газовой постоянной R можно было бы определить также постоянную Авогадро $N_A = R/k$. В начале XX века массы молекул были однако неизвестны – как и неизвестна была и константа Авогадро.

Для проведения эксперимента по наблюдению распределения Больцмана (3.5) можно воспользоваться тем обстоятельством, что этому распределению должны удовлетворять не только молекулы, но и макроскопические частицы, взвешенные в воздухе или жидкости. Частицы таких взвесей находятся в непрерывном хаотическом движении и в этом смысле не отличаются от молекул. Значимый пример в этом отношении представляет умозрительный эксперимент с поршнем в сосуде с газом, описанный в п. 1.2, в котором макроскопический поршень вел себя так же, как молекулы.

Такой подход был использован французским ученым Перреном (J. В. Perrin), который в 1908 – 1911 гг. провел серию классических опытов, за которые впоследствии ему была присуждена Нобелевская премия по физике (1926 г.). Основная трудность в реализации такого эксперимента состоит в том, чтобы найти такие частицы, которые бы одновременно бы были настолько малыми, чтобы находиться в состоянии хаотического движения как молекулы, и настолько большими, чтобы можно было их взвесить и визуально наблюдать. Причем эти частицы, как и молекулы, все должны быть одинакового размера и веса. Образно говоря, эти частицы должны одновременно принадлежать и микроскопическому невидимому миру молекул и нашему доступному для наблюдений и измерений макромиру.

В опытах Перрена к предметному стеклу микроскопа приклеивалось очень тонкое стекло с просверленным в нем широким отверстием. Получалась плоская ванночка, глубина которой была около 100 мкм (см. рис. 3.6).

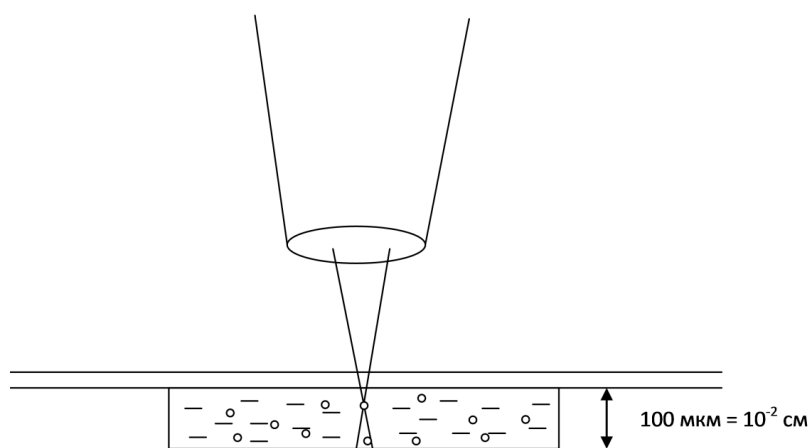


Рис. 3.6.

В центре ванночки помещалась капля исследуемой эмульсии гуммигута (древесная смола тропического дерева) в воде, которая сплющивалась покровным стеклом. Размер зерен в эмульсии был примерно одинаковым – диаметр их был около 0,37 мкм. Чтобы добиться такой однородности, Перрен в течение нескольких месяцев обрабатывал исходную эмульсию многократному центрифугированию. Ванночка помещалась горизонтально, а микроскоп – вертикально. Объектив был очень сильного увеличения с малой глубиной фокуса. Одновременно можно было видеть только частицы в слое глубиной порядка микрона. Фокусируя микроскоп на разные глубины, можно было сосчитать число видимых частиц в разных слоях и определить отношение концентраций этих частиц. Разность высот измерялась микрометрическим винтом микроскопа.

Найденное Перреном распределение по высотам хорошо согласовывалось с формулой (3.5)

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right),$$

в которой роль массы m играла масса частицы, которая была определена исходя из размера частицы и ее плотности. Из составления концентраций на разных высотах была таким образом найдена константа Больцмана k . и, соответственно, константа Авогадро N_A .

Зная же константу Авогадро и молекулярный вес в граммах, можно определить и массу молекул. Таким образом было проведено впервые «взвешивание» молекулы.

В заключение отметим, что выбор подходящих частиц зажат в очень узких пределах. Очень большие частицы использовать нельзя, так как характерная высота в Больцмановском распределении $h_0 = kT/mg$ может оказаться настолько малой, что наблюдать изменения плотности частиц с высотой не удастся. Здесь существует естественное ограничение $h_0 \gg d$, где d – размер частицы. Это условие означает, что визуально можно наблюдать, что частица «летает» как молекула. В противном случае она пребывает на дне сосуда, как обычное макроскопическое тело. Для сферической частицы диаметра d ее масса $m = \frac{\pi}{6} \rho d^3$, где ρ – плотность. Будем считать, что как минимум $h_0 > 10d$. Тогда получаем, что

$$h_0 = \frac{kT}{(\pi/6)\rho d^3 g} > 10d \quad \text{или} \quad d < \left(\frac{kT}{(5\pi/3)\rho g} \right)^{1/4} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ см (0.5 микрона)}.$$

(для $T = 300$ К и $\rho = 1$ г/см³). Плотность ρ можно эффективно уменьшить, если использовать взвешенные в жидкости частицы. Из-за выталкивающей силы вместо ρ тогда надо использовать разность $\rho - \rho_0$, где ρ_0 – плотность растворителя. Тогда указанную оценку максимальной величины d можно повысить до ~ 1 микрона.

Таким образом, частицы размером более 1 микрона будут уже слишком большие. Минимальный же размер доступных для исследования частиц определяется физическим разрешением оптического микроскопа – полупериодом волны видимого света. А это диапазон длин волн 0,2—0,7 микрон. Близость данных оценок максимальной и минимальной величин d является счастливой случайностью.

Глава 4. Распределение Максвелла-Больцмана, равнораспределение энергии по степеням свободы

4.1. Вывод распределения Максвелла из распределения Больцмана

Выше, в п. 3.3, мы вывели распределение Больцмана из распределения Максвелла. Теперь поступим наоборот – из распределения Больцмана выведем распределение Максвелла. Схема расчета будет при этом точно такая же, что и в п. 3.3 (см. там рис. 3.3).

Обозначим пока неизвестную функцию распределения по скоростям движений v_z вдоль оси z как $f(v_z)$. Как и прежде, произведение $f(v_z)dv_z = dW(v_z)$ означает долю молекул, имеющих скорость от v_z до $v_z + dv_z$. Интеграл от этой функции

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_z)dv_z = 1$$

(условие нормировки).

Обозначим опять за u минимальную скорость, с которой молекулы могут достичь высоты h , она определяется из условия $\frac{mu^2}{2} = mgh$. Поток таких молекул через плоскость $z = 0$ вверх

$$J(0)_{v_z > u} = n(0) \int_u^{\infty} v_z f(v_z) dv_z,$$

причем поток через плоскость $z = h$ вверх $J(h)_{v_z > 0} = J(0)_{v_z > u}$. Поток же через эту плоскость вниз есть

$$J(h)_{v_z < 0} = n(h) \int_{-\infty}^0 v_z f(v_z) dv_z = -n(h) \int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z$$

(про $f(v_z)$ известно также, что эта функция четная). Из условия равенства полного потока нулю, $J(h)_{v_z > 0} + J(h)_{v_z < 0} = 0$, получаем:

$$n(h) = n(0) \frac{\int_u^{\infty} v_z f(v_z) dv_z}{\int_0^{\infty} v_z f(v_z) dv_z} \quad (4.1)$$

С другой стороны, из распределения Больцмана для отношения плотностей на высотах $z = 0$ и $z = h$ имеем

$$n(h) = n(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) = n(0) \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right). \quad (4.2)$$

Сравнивая с предыдущим равенством, получаем

$$\int_u^\infty v_z f(v_z) dv_z = \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) \int_0^\infty v_z f(v_z) dv_z$$

Дифференцируя обе части этого уравнения по u и сокращая множители слева и справа, получаем

$$f(u) = \frac{m}{kT} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) \int_0^\infty v_z f(v_z) dv_z, \quad (4.3)$$

что имеет вид функциональной зависимости, совпадающий с (1.32) для распределения Максвелла.

Для определения неизвестного пока множителя $\int_0^\infty v_z f(v_z) dv_z$ проинтегрируем обе части последнего равенства по переменной u от 0 до ∞ . Слева из условия нормировки и четности функции получится $\frac{1}{2}$. В правой части возникнет известный нам интеграл Эйлера-Пуассона (точнее, $\frac{1}{2}$ его значения). В результате имеем

$$\int_0^\infty v_z f(v_z) dv_z = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Отсюда вместо (4.3) имеем

$$f(u) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right).$$

Или, записывая это для вероятности иметь скорость в интервале от v_z до $v_z + dv_z$:

$$dW(v_z) = f(v_z) dv_z = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z, \quad (4.4)$$

что совпадает с полученным ранее из других соображений распределением Максвелла (1.32).

Полезно убедиться в том, что полученная функция распределения $f(v_z) dv_z$ по скоростям движения на высоте h действительно трансформируется в подобную себе. Будем исходить из того, что из закона сохранения энергии между скоростями молекул v_z при $z = 0$ и v'_z при $z = h$ существует связь вида $v_z^2 = v'^2_z + u^2$. Поток молекул $dJ(v_z)|_{z=0, v_z>0}$, проходящий со скоростью v_z через горизонтальную площадку при $z = 0$, равный

$$dJ(v_z)|_{z=0, v_z>0} = n(0) v_z f(v_z) dv_z = \frac{1}{2} n(0) \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z^2,$$

на высоте h трансформируется в

$$dJ(v_z)|_{z=0, v_z > u} = \frac{1}{2} n(0) \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z'^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right) dv_z'^2 = \frac{1}{2} n(h) \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z'^2}{2kT}\right) dv_z'^2$$

$$\equiv dJ(v_z')|_{z=h, v_z' > 0},$$

где v_z' меняется от 0 до ∞ . Последнее выражение есть не что иное, как поток на высоте h . Отсюда можно заключить, что распределение по скоростям движения имеет одинаковый вид для разных высот. То есть распределения молекул по координатам и скоростям не зависят друг от друга.

Данный вывод выглядит несколько искусственным – нам потребовалось наличие поля сил тяжести. Очевидно, что распределение скоростей существует и без него. Но здесь важно отметить, что ускорение g в окончательный ответ не входит. Это означает, что наличие силового поля, вообще говоря, непринципиально – например, оно может быть сколь угодно слабым. Этот факт позволяет утверждать, что и вдоль перпендикулярных к оси z осей x и y распределение скоростей молекул будет аналогичным.

4.2. Распределение Максвелла – Больцмана

Выше мы уже использовали, что распределения молекул по координатам и скоростям не зависят друг от друга. Этот принцип, вообще говоря, является следствием того, что при выводе распределения Максвелла в гл. 1 мы использовали лишь представления о молекулярном хаосе, который устанавливается в результате столкновений молекул, а наличие внешних силовых полей на этот процесс не влияет.

Поэтому вероятность $dW(\vec{r}, \vec{v})$ того, что молекула находится в данном положении в пространстве \vec{r} и одновременно имеет данную скорость \vec{v} , определяется умножением вероятностей, определяемых соответственно распределениями Больцмана и Максвелла. Обозначим первую вероятность как $dW_B(\vec{r})$, вторую как $dW_M(\vec{v})$, тогда

$$dW(\vec{r}, \vec{v}) = dW_B(\vec{r}) dW_M(\vec{v}) = \frac{1}{Z_B} \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right) d\vec{r} \frac{1}{Z_M} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\vec{v}.$$

Это распределение называется распределением Максвелла-Больцмана. В статистической физике принято записывать его не для пространства скоростей, а для пространства импульсов, $\vec{p} = m\vec{v}$. Введем полную энергию молекулы $E = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r})$. Тогда записанное через импульсы распределение Максвелла-Больцмана будет иметь вид

$$dW(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\vec{r} d\vec{p}, \quad (4.5)$$

где $Z = m^3 Z_B Z_M$, и

$$Z = \int \exp(-U(\vec{r})/kT) d\vec{r} \int \exp(-p^2/2mkT) d\vec{p}.$$

Распределением (4.6) полностью определяется вероятность данного состояния молекулы, т. е. вероятность ее положения в шестимерном пространстве координат и скоростей.

Если речь идет о двух- и многоатомных молекулах, то необходимы распределения, которые учитывали бы наличие также вращений и колебаний молекулы. Как будет показано в курсе статистической физики, более общее распределение, применимое и к другим движениям молекулярной системы, имеет такой же, как и (4.6) вид:

$$dW = 1/Z \exp(-E/kT)d\Gamma, \quad (4.6)$$

где $d\Gamma$ есть т.н. элемент фазового пространства обобщенных координат и импульсов, которые вводятся в аналитической механике. (Ниже будут рассмотрены примеры таких координат). В частном случае одноатомной молекулы, когда имеются только поступательные степени свободы

$$d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z.$$

Статсумма Z находится, как обычно, из условия, что полная вероятность равна

$$\int dW = 1,$$

откуда следует

$$Z = \int \exp(-E/kT)d\Gamma. \quad (4.7)$$

4.3. Нахождение средней энергии с помощью статсуммы

Средняя энергия системы определяется выражением

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int E \exp(-E/kT)d\Gamma = \frac{1}{Z} \int E \exp(-\beta E)d\Gamma$$

Здесь для удобства дальнейших вычислений введен параметр $\beta \equiv 1/kT$. При дифференцировании по этому параметру это выражение для средней энергии можно преобразуется следующим образом:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \int \exp(-\beta E)d\Gamma = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \quad (4.8)$$

(Частные производные потому, что постоянными остаются неявно фигурирующие в этом рассмотрении объем V и полное число частиц N). Таким образом, зная зависимость статсуммы Z от температуры, можно найти среднюю энергию.

В качестве простого примера приведем расчет средней кинетической энергии молекулы. Здесь достаточно воспользоваться распределением Максвелла.

(Потенциальную энергию принимаем везде равной нулю). Записанное в пространстве импульсов, оно имеет вид

$$dW(\vec{p}) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right) d\vec{p}$$

То есть

$$Z_M = (2\pi kTm)^{3/2}.$$

По формуле (4.8) тогда находим

$$\bar{E} = \frac{3}{2}kT,$$

что совпадает с известным нам результатом.

В качестве еще одного примера рассмотрим энергию одноатомного газа в сосуде высотой h , находящемся в поле тяжести. Здесь

$$dW(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{Z} \exp(-mgz/kT) S dz \exp(-p^2/2mkT) d\vec{p},$$

и статистическая сумма равна

$$Z = \int \exp(-p^2/2mkT) d\vec{p} \int_0^h \exp(-mgz/kT) S dz = (2\pi mkT)^{3/2} S \frac{kT}{mg} (1 - e^{-\frac{mgh}{kT}}).$$

Для средней энергии:

$$\bar{E} = \frac{5}{2}kT - \frac{mgh}{e^{-\frac{mgh}{kT}} - 1}.$$

При высоких температурах, когда $mgh/kT \ll 1$, имеем $\bar{E} = \frac{3}{2}kT$, что опять воспроизводит известный нам результат. Газ в этом случае равномерно распределен по объему сосуда и потенциальная энергия значения не имеет. При низких температурах параметр показатель экспоненты $mgh/kT \gg 1$ и тогда $\bar{E} = \frac{5}{2}kT$. Дополнительное слагаемое kT появляется из-за потенциальной энергии молекул в поле силы тяжести, которое теперь оказывает существенное влияние на распределение молекул по объему сосуда (см. рис. 3.2).

Глава 5. Равнораспределение энергии по степеням свободы

5.1. Степени свободы молекулы, движение центра масс

Степенями свободы механической системы называется совокупность независимых координат перемещений, описывающих движение системы. Например, движение одноатомной молекулы происходит независимо вдоль трех координатных осей – говорят, что такое движение характеризуется тремя поступательными степенями свободы. Если в молекуле атомов два или больше, появляется возможность вращений и колебаний. Для молекулы из N атомов имеется всего $3N$ степеней свободы, из них 3 поступательных, 3 вращательных (2 для линейной молекулы), $3N - 6$ колебательных ($3N - 5$ для линейной молекулы).

Ранее мы установили, что на каждую поступательную степень свободы в среднем приходится одинаковая энергия $kT/2$ – см. (1.30). Возникает вопрос, каковы равновесные значения энергий движений для других степеней свободы.

Для многоатомных молекул важным является рассмотрение движения центра масс. Напомним, что центром масс системы точечных тел с массами m_i и находящимися в точках пространства с радиус-векторами \vec{r}_i называется вектор

$$\vec{R} = \sum_i m_i \vec{r}_i .$$

Для второй производной по времени для этого вектора имеем

$$\frac{d^2 \vec{R}}{dt^2} = \sum_i m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_i F_i ,$$

где F_i – действующая на данную массу сила. Отсюда следует, что если на систему внешние силы не действуют (все силы F_i только внутренние), то тогда вектор скорости центра масс \vec{V} является постоянной величиной.

Рассмотрим газ из двухатомных молекул а...b. Выделим произвольную молекулу. Скорость движения ее центра масс:

$$\vec{V} = \frac{m_a \vec{v}_a + m_b \vec{v}_b}{m_a + m_b} .$$

Или, в покомпонентной записи

$$V_{x(y,z)} = \frac{m_a v_{ax(y,z)} + m_b v_{bx(y,z)}}{m_a + m_b}$$

Для среднего значения квадрата этих компонент:

$$\overline{V_{x(y,z)}^2} = \frac{m_a^2 \overline{v_{ax(y,z)}^2} + 2m_a m_b \overline{v_{ax(y,z)} v_{bx(y,z)}} + m_b^2 \overline{v_{bx(y,z)}^2}}{(m_a + m_b)^2} \quad (5.1)$$

Снова, как и в 1.3, рассмотрим газ, помещенный в сосуд с подвижным поршнем – см. рис. 5.1. Поршень может без трения перемещаться вдоль оси x . Соударения молекул происходят на очень малом временном масштабе (порядка 10^{-15} с), что намного меньше, чем характерные времена движения атомов в молекуле друг относительно друга (порядка 10^{-13} с). Из этого факта, а также из геометрических соображений вероятность того, что оба атома данной молекулы одновременно сталкиваются с другой молекулой, можно считать малой. Поэтому будем считать, что при упругом отражении от массивного поршня проекция скорости v_{ax} столкнувшегося атома a изменяет знак, проекция же скорости v_{bx} для атома b сразу после столкновения остается неизменной. Если рассматривать моменты времени непосредственно до и сразу после столкновения, то тогда при усреднении в этом интервале времен получим, что $\overline{v_{ax(y,z)}v_{bx(y,z)}} = 0$.

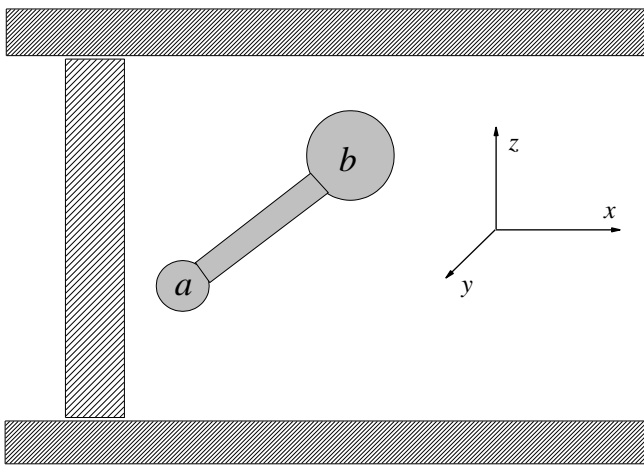


Рис. 5.1. Сосуд с подвижным поршнем, некая двухатомная молекула в газе, лабораторная система координат

Для каждого же из атомов по отдельности усреднение должно привести, так же как и в п. 1.3 для газа одноатомных молекул к результату:

$$\frac{1}{2}m_a \overline{v_a^2} = \frac{1}{2}m_b \overline{v_b^2} = \frac{3}{2}kT.$$

С учетом этого из (5.1) тогда получаем, что

$$\overline{V_x^2} = \frac{m_a kT + m_b kT}{(m_a + m_b)^2} = \frac{kT}{m_a + m_b}$$

Важно теперь отметить, что, так как скорость движения центра масс между столкновениями не изменяется, данный результат будет справедлив и для всех остальных моментов времени (не только до и сразу после столкновения).

Так как ось x ничем не выделена (можно в сосуд поместить поршень,двигающийся вдоль осей y или z), то аналогичный результат будет иметь место и для $\overline{V_y^2}$ и $\overline{V_z^2}$. Тогда в итоге получим, что

$$\frac{(m_a + m_b)\overline{V^2}}{2} = \frac{(m_a + m_b)(\overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2})}{2} = \frac{3}{2}kT. \quad (5.2)$$

То есть движение центра масс молекулы происходит таким образом, как будто это поступательное движение единой молекулы массы $m_a + m_b$.

5.2. Равнораспределение энергии

Теперь будем рассматривать некую одну молекул, и для нее будем использовать мгновенную систему координат, связанную с ее центром масс молекулы и с осью z , направленной вдоль оси молекулы – как это показано на рис. 5.2. В системе центра масс полученные в результате столкновения импульсы у двух атомов одинаковы по величине и противоположно направлены. Выделим движение двух атоов вдоль оси x используемой системы координат, что означает вращение молекулы относительно оси y этой системы (система координат выбрана только для одного момента времени).

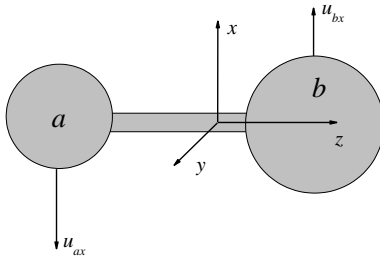


Рис. 5.2. Некоторая выбранная молекула и связанная с ней «мгновенная» система координат с центром в центре масс.

В системе центра масс скорости двух атомов в молекуле есть

$$\begin{aligned} \vec{u}_a &= \vec{v}_a - \vec{V} = -\frac{m_b}{m_a + m_b}(\vec{v}_a - \vec{v}_b), \\ \vec{u}_b &= \vec{v}_b - \vec{V} = \frac{m_a}{m_a + m_b}(\vec{v}_a - \vec{v}_b). \end{aligned} \quad (5.3)$$

Отметим, что суммарный импульс в системе центра масс $m_a\vec{u}_a + m_b\vec{u}_b = 0$.

Теперь в первом из уравнений (5.3), взятом только для проекции всех векторов на ось x , возведем обе части в квадрат и усредним по всем молекулам. Так как в лабораторной системе координат сразу после столкновения из (1.30) следует, что

$\frac{m_a \overline{v_{ax}^2}}{2} = \frac{m_b \overline{v_{bx}^2}}{2} = \frac{1}{2}kT$, а усреднение $\overline{v_{ax}v_{bx}}$, так же, как это было отмечено выше для лабораторной системы координат, даст нуль, то процедура усреднения будет выглядеть следующим образом:

$$\overline{u_{ax}^2} = \frac{m_b^2(\overline{v_{ax}^2} - 2\overline{v_{ax}v_{bx}} + \overline{v_{bx}^2})}{(m_a + m_b)^2} = \frac{m_b^2(kT/m_a + kT/m_b)}{(m_a + m_b)^2} = \frac{m_b}{m_a(m_a + m_b)}kT. \quad (5.4)$$

Путем такого же рассмотрения затем получим, что

$$\overline{u_{bx}^2} = \frac{m_a}{m_b(m_a + m_b)}kT.$$

Отсюда и из (5.4) тогда следует

$$\frac{m_a \overline{u_{ax}^2}}{2} + \frac{m_b \overline{u_{bx}^2}}{2} = \frac{1}{2}kT. \quad (5.5)$$

Это выражение есть средняя кинетическая энергия вращения вокруг оси y , она оказалась равной $\frac{1}{2}kT$.

Вращение вокруг оси x должно дать такой же результат. Таким образом, на каждую вращательную степень свободы так же, как и в случае поступательного движения, приходится средняя энергия $\frac{1}{2}kT$.

Колебания двухатомной молекулы в системе центра масс происходят вдоль оси z . Скорость атома a в системе центра масс в некоторый момент времени есть u_{az} . Здесь также можно применять формулу вида (5.4), в которой индекс x надо только заменить на z . В итоге получим аналогичное (5.5) соотношение

$$\frac{m_a \overline{u_{az}^2}}{2} + \frac{m_b \overline{u_{bz}^2}}{2} = \frac{1}{2}kT.$$

Стоящая слева сумма есть не что иное, как кинетическая энергия колеблющейся молекулы. То есть для кинетической энергии колебаний вдоль оси молекулы также получается $\frac{1}{2}kT$. Однако столько же должен составить вклад средней потенциальной энергии колебаний – при колебаниях кинетическая и потенциальная энергии постоянно между собой обмениваются, средние их значения равны друг другу.

Данный умозрительный эксперимент с упруго отражающим поршнем позволяет получить правильный результат для средних значений энергии для степеней свободы молекулы. При этом, если газ изначально находился в неравновесном состоянии (например, после быстрого объемного повышения температуры микроволновым нагревом), для установления равновесия в таком эксперименте достаточно, чтобы каждая молекула испытала всего одно-два столкновения с массивным поршнем. В реальной ситуации, когда столкновения происходят главным образом между самими молекулами (столкновения со стенками для неразрезанных газов происходят относительно редко), оказывается, что для установления равновесия по вращательным степеням свободы необходимы десятки таких столкновений. И значительно больше требуется столкновений для установления равновесия по степеням колебательного движения молекул.

Среднюю энергию, приходящуюся на внутренние степени свободы в равновесном состоянии, можно получить также методом статсумм. Этот метод позволяет получать результаты также и для многоатомных молекул.

5.3. Равнораспределение из метода статсумм

Для описания вращений и колебаний многоатомных молекул необходимо использование таких координат, для которых имеет место независимость разных движений друг от друга. Это так называемые обобщенные координаты и импульсы, которые вводятся в курсе аналитической механики. Для каждого из этих движений статсумму можно рассматривать отдельно, полной же статсуммой будет их произведение для разных движений.

Энергию вращения вокруг оси y можно представить через импульс $p_x = m_a u_{ax} = -m_b u_{bx}$ атома a или b :

$$E_{rot} = \frac{m_a u_{ax}^2}{2} + \frac{m_b u_{bx}^2}{2} = \frac{p_x^2}{2\mu},$$

где $\mu = m_a m_b / (m_a + m_b)$ есть приведенная масса. Импульс p_x может меняться от $-\infty$ до ∞ .

Будем считать, что распределение p_x описывается функцией распределения Максвелла вида (1.32), в котором скорость заменена на импульс. Заменяя по аналогии с (4.6) нормировочный множитель в этом распределении на статсумму, имеем

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2\mu kT}\right) dp_x = \sqrt{2\pi\mu kT}.$$

Отсюда средняя энергия для вращения вокруг оси y

$$\overline{E_{rot}} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{kT}{2}.$$

Такой же результат получится и для вращения вокруг оси x . По причинам, о которых будет говориться ниже, вращение вокруг оси z (ось молекулы) отсутствует. Итого на вращение двухатомной молекулы в целом приходится энергия kT .

Для колебаний также можно получить аналогичный результат. Энергия осциллятора есть

$$E_{vibr} = \frac{p_z^2}{2\mu} + \chi \frac{(z - z_0)^2}{2},$$

где p_z – импульс вдоль оси z , χ – коэффициент жесткости связи в молекуле, z_0 – равновесное значение координаты z . Тогда статсумма Z определяется как интеграл по всем возможным p и x :

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_z^2}{2\mu kT}\right) dp_z \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\chi(z - z_0)^2}{2kT}\right) dz = 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{\chi}} kT.$$

(Пределы во втором интеграле формально указаны как бесконечные, на результат это не повлияет из-за резкого спада подынтегрального выражения.) Отсюда получаем, что

$$\overline{E_{vibr}} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = kT.$$

То есть, на колебание приходится энергия kT .

Таким образом, на каждую из поступательных и вращательных степеней свободы молекулы должно приходиться энергия величиной $kT/2$, на колебания – энергия kT . В итоге получаем закон равнораспределения по энергиям: на каждую степень свободы в молекуле приходится средняя энергия, равная $\frac{1}{2}kT$ (на колебательные степени – kT).

Полная средняя энергия двухатомной молекулы тогда должна быть равна $3/2kT + kT + kT = 7/2kT$ ($7/2 RT$ для моля газа).

5.4. Теплоемкость, вымораживание степеней свободы

Введем понятие теплоемкости тела. Теплоемкостью называется количество энергии, которую надо подвести при нагревании этого тела на один градус. Будем пока для определенности говорить о теплоемкости c_V при постоянном объеме, то есть размер тела (сосуда с газом в нашем случае) при нагревании изменяется пренебрежимо мало. Так как эта величина в общем случае сама может быть функцией температуры, c_V определяется через производную:

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (5.6)$$

Из изложенного в предыдущем разделе следует, что для моля идеального одноатомного газа $c_V = \frac{3}{2}R$, для моля двухатомного газа $c_V = \frac{7}{2}R$. Однако эксперимент показал, что теплоемкость двухатомного газа меньше. Более того, ее значение зависит от температуры. Типичное поведение теплоемкости некоторого газа в зависимости от температуры показано на рис. 5.3.

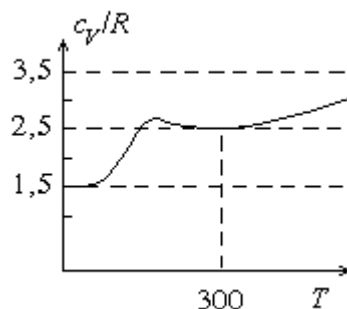


Рис. 5.3.

Видно, что при высоких температурах теплоемкость, хотя и не достигает теоретического значения $7R/2$ (из-за диссоциации молекул), но стремится к нему. При промежуточных температурах теплоемкость близка к значению $5R/2$. При низких температурах теплоемкость может упасть до значения $3R/2$. Эти эффекты получают свое объяснение только при использовании представлений квантовой механики. В рамках этих представлений энергия атомов и молекул может принимать только определенный дискретный ряд значений.

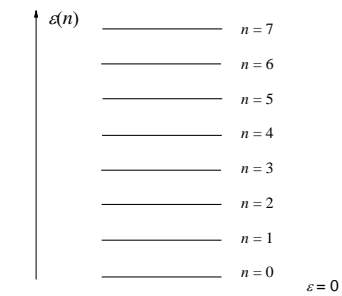


Рис. 5.4

Колебательное движение с малой амплитудой можно считать гармоническим. Энергия линейного гармонического осциллятора согласно законам квантовой механики принимает дискретный ряд значений (см. рис. 5.4):

$$\varepsilon_{\text{vibr}}(n) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.7)$$

Здесь ω – частота колебаний осциллятора, \hbar – постоянная Планка ($\hbar = 1.05 \cdot 10^{-27}$ эрг с). Каждому значению энергии (5.7) отвечает одно квантовое состояние. При переходе системы с одного уровня энергии на другой излучается или поглощается электромагнитное излучение с энергией $\hbar\omega$ (переходы возможны только между соседними уровнями). Вероятность обнаружения осциллятора на данном уровне n определяется распределением Больцмана, которое из-за квантового характера задачи имеет теперь дискретный вид:

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}{kT}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \left(\sum_{n=0}^{\infty} w_n = 1\right)$$

Тогда статистическая сумма осциллятора Z есть сумма бесконечной убывающей геометрической прогрессии:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}{kT}\right) = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)}$$

Отсюда

$$\ln Z = -\frac{\hbar\omega}{2kT} - \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right),$$

и для средней энергии осциллятора по формуле (4.8) получается выражение

$$\bar{\varepsilon}_{vibr} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right)}.$$

Введем $T_{vibr} = \hbar\omega/k$ – так называемую характеристическую температуру для колебаний. При высокой температуре, когда $T > T_{vibr}$, имеем, что $\bar{\varepsilon} \approx kT$ и теплоемкость принимает свое классическое значение $c_V = R$. При низких температурах, когда $T < T_{vibr}$, $\bar{\varepsilon} = \hbar\omega/2 + \exp(-\hbar\omega/kT)$ и $c_V \rightarrow 0$.

Характеристическая температура T_{vibr} для водорода равна 6100 К, для кислорода – 2250 К, для азота – 3340 К, у HCl – 4200 К. Комнатные температуры на порядок ниже характеристических, поэтому при них колебательное движение молекул двухатомных газов заморожено.

Аналогичное объяснение имеет температурная зависимость составляющей теплоемкости, связанной с вращательным движением молекул. Энергия вращения тоже меняется по законам квантовой механики дискретно как

$$\varepsilon_{rot} = BJ(J+1), \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.8)$$

где $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ есть вращательная постоянная, в которой $I = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} r_e^2$ – момент инерции, где r_e есть равновесное межъядерное расстояние. Каждому значению J соответствует $2J + 1$ состояний (говорят о вырождении вращательных уровней).

Для статсуммы с энергиями вида (5.8) аналитического выражения получить нельзя. Можно только определить характеристические температуры $T_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$, которые оказываются значительно ниже комнатной температуры. Для водорода $T_r = 85,4$ К, для кислорода – 2,07 К, для азота – 2,85 К, для HCl – 15,1 К. Поэтому при комнатной температуре вращательное движение молекул полностью возбуждено и вклад его в теплоемкость полностью определяется в соответствии с законом равнораспределения. Только водород остается газообразным при температурах ниже характеристической температуры. Для него вымораживание вращательного движения молекул экспериментально наблюдается.

Глава 6. Столкновения молекул

6.1. Относительное движение

До сих пор мы рассматривали молекулы в газе как материальные точки. Их размер нигде не фигурировал. Однако этот размер имеет вполне определенное ненулевое значение, из-за этого молекулы между собой сталкиваются и в результате в газе устанавливается равновесие. Сделаем оценки того, насколько размер молекул отличается в газе от среднего расстояния между ними. Для азота при нормальных условиях (давление $1.013 \cdot 10^6$ дин/см², температура 273 К) из уравнения состояния идеального газа $p = nkT$ получаем плотность $n = 2,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Отсюда можно оценить среднее расстояние между молекулами как $n^{-1/3} \sim 3 \cdot 10^{-7}$ см = 30 ангстрем. При этом диаметр молекул $d = 3,8$ ангстрем, то есть расстояние между молекулами всего примерно в 10 раз больше их диаметра.

Для количественного рассмотрения столкновений молекул необходимо найти характеристики относительного движения молекул. С этой целью запишем вероятность для некоторой выделенной пары молекул с номерами 1 и 2 иметь определенные скорости:

$$dW(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_1 v_1^2}{2kT} \right) d\vec{v}_1 \left(\frac{m_2}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_2 v_2^2}{2kT} \right) d\vec{v}_2.$$

Сделаем замену переменных: \vec{v}_1 скорости и \vec{v}_2 заменим на скорость движения центра масс \vec{V} и относительную скорость \vec{v}_0 :

$$\vec{V} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2},$$
$$\vec{v}_0 = \vec{v}_2 - \vec{v}_1.$$

Отсюда

$$\vec{v}_1 = \vec{V} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{v}_0, \quad \vec{v}_2 = \vec{V} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{v}_0.$$

Тогда

$$m_1 v_1^2 = m_1 V^2 - 2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \vec{V} \vec{v}_0 + \frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} v_0^2,$$
$$m_2 v_2^2 = m_2 V^2 + 2 \frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2} \vec{V} \vec{v}_0 + \frac{m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} v_0^2,$$

Отсюда

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = M V^2 + \mu v_0^2,$$

где $M = m_1 + m_2$ есть суммарная масса, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ - приведенная масса.

Переход к новым переменным осуществляется через якобиан преобразования, имеющий в данном случае вид:

$$\frac{\partial(\vec{v}_1, \vec{v}_2)}{\partial(\vec{V}, \vec{v}_0)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial(\vec{v}_1)}{\partial(\vec{V})} & \frac{\partial(\vec{v}_2)}{\partial(\vec{V})} \\ \frac{\partial(\vec{v}_1)}{\partial(\vec{v}_0)} & \frac{\partial(\vec{v}_2)}{\partial(\vec{v}_0)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{m_2}{m_1 + m_2} & \frac{m_1}{m_1 + m_2} \end{vmatrix} = 1$$

(формально здесь можно писать производные по векторам). Тогда имеем распределение вида

$$dW(\vec{V}, \vec{v}_0) = \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{MV^2}{2kT}\right) d\vec{V} \times \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu v_0^2}{2kT}\right) d\vec{v}_0, \quad (6.1)$$

откуда следует, что движение двух молекул разбивается на независимые друг от друга движение центра масс и относительное движение. Каждое из этих движений описывается своим распределением Максвелла.

Нас сейчас интересует только распределение по скоростям относительного движения \vec{v}_0 , поэтому (6.1) можно проинтегрировать по $d\vec{V}$. Для оставшегося максвелловского распределения по \vec{v}_0 средняя скорость движения есть

$$\bar{v}_0 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (6.2)$$

Для одинаковых молекул $\mu = m/2$. В этом случае $\bar{v}_0 = \sqrt{2}\bar{v}$.

6.2. Частота столкновений, длина свободного пробега молекул, эффективное сечение

Будем считать, что все столкновения только двухчастичные, то есть столкновениями одновременно более чем двух молекул можно пренебречь. Расчет средней частоты столкновений проведем для сферических молекул радиуса r_1 и r_2 . Расчет можно провести разными способами, рассмотрим два из них. В первом рассматривается поток молекул на поверхность некоторой выбранной молекулы. Столкновение происходит, если центр налетающей молекулы находится на расстоянии, меньшем $d = r_1 + r_2$ от центра выбранной молекулы – см. рис. 6.1. Без ограничения общности можно считать, что выбранная молекула покоится, а все остальные молекулы движутся со скоростью относительного движения v_0 . Далее, можно говорить о потоке материальных точек на сферу радиуса d и площади $4\pi d^2$. Плотность этого потока определяется формулой (2.4), в которой вместо \bar{v} надо использовать среднюю скорость относительного движения \bar{v}_0 :

$$J = \frac{1}{4} n \bar{v}_0$$

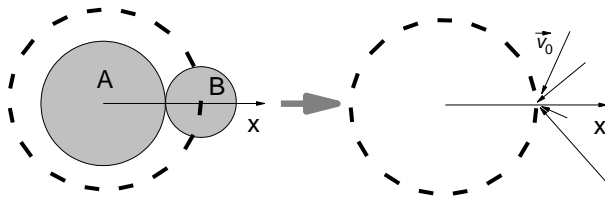


Рис. 6.1. Столкновение двух шариков, которое представляется как столкновение материальной точки и шарика суммарного радиуса.

После умножения плотности потока J на эту площадь получим число f столкновений в единицу времени как

$$f = n \bar{v}_0 \pi d^2 = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma, \quad (6.3)$$

где введена площадь сечения $\sigma = \pi d^2$.

Второй способ расчета средней частоты столкновений основан на геометрических соображениях. Опять выберем некоторую молекулу и будем рассматривать происходящие с ней столкновения. Но теперь будем считать, что все молекулы покоятся, а только одна эта молекула движется со скоростью относительного движения v_0 . За время t молекула проходит зигзагообразный путь, схематически представленный на рис. 6.2. Так как в газе характерное расстояние между молекулами намного больше их размера (при нормальных условиях в 10 раз – см. выше), искривлением пути в момент столкновения можно пренебречь, и считать, что молекула сталкивается с другими молекулами, находящимися в цилиндре объемом $v_0 t \sigma$, где σ – эффективное сечение столкновения. Число таких столкновений есть $n v_0 t \sigma$. Усредняя по скоростям, для числа столкновений в единицу времени выделенной молекулы опять получаем выражение (6.3).

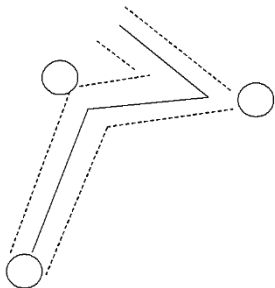


Рис. 6.2.

Теперь, зная число столкновений f , найдем среднюю длину свободного пробега в лабораторной системе координат (в системе относительного движения молекул она будет другой). За время t молекула в лабораторной системе пройдет в среднем путь $\bar{v} t$ и испытает при этом $f t$ столкновений. Тогда средняя длина пробега данной молекулы есть

$$\lambda = \frac{\bar{v}t}{ft} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}. \quad (6.4)$$

Из (6.3) и (6.4) видно, что число столкновений f и средняя длина свободного пробега λ зависят от плотности газа и эффективного сечения столкновения. Оценка для азота при нормальных условиях ($n = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\bar{v} = 4,5 \cdot 10^4 \text{ см/с}$, $d = 3,8 \text{ \AA}$) дает $\lambda = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ и $f = 0,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

В действительности молекулы взаимодействуют не только при непосредственном соприкосновении, но и при пролете на некотором расстоянии друг от друга. Также молекулы могут иметь форму, отличающуюся от сферической. Оба эти обстоятельства учитываются посредством введения вместо σ эффективного сечения столкновения $\sigma_{\text{эфф}}$.

Отметим, что из-за столкновений всякое первоначально неравновесное распределение молекул по скоростям поступательного движения в газе быстро трансформируется в максвелловское. Для этого достаточно, чтобы каждая молекула испытала одно-два столкновения. Большое значение f обеспечивает ту быстроту, с которой устанавливается равновесие.

6.3. Распределение по длинам пробега

Каждая конкретная молекула из-за молекулярного хаоса от столкновения к столкновению пробегает разный путь. Поставим задачу найти вид функции, характеризующей распределение молекул по длинам свободного пробега.

Рассмотрим некоторую конкретную молекулу, движущуюся в направлении своего вектора скорости \vec{v} . Введем ось координат x в направлении этого движения – см. рис. 6.3.

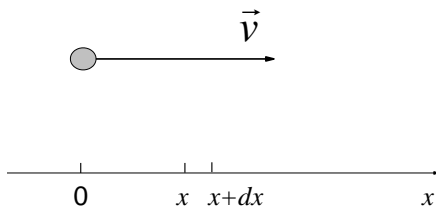


Рис. 6.3.

Будем наблюдать за молекулой, начиная с некоторого положения, это положение примем за начало координат ($x = 0$). Пусть $W(x)$ – вероятность того, что молекула пролетит расстояние x , не испытав при этом столкновения. Тогда движение без столкновения на расстояние $x + dx$ из-за молекулярного хаоса состоит из двух независимых событий: движения без столкновения последовательно на расстояние x и затем на расстояние dx . Эта вероятность, $W(x + dx)$, по принципу произведения вероятностей равна $W(x)W(dx)$, где $W(dx)$ есть вероятность движения без столкновения на отрезке dx . Последнюю из-за малости отрезка можно считать пропорциональной его длине, т. е. равной adx , где a – некий коэффициент (от x не зависит). Тогда $W(dx) = 1 - adx$, и в итоге имеем

$$W(x + dx) = W(x)W(dx) = W(x)(1 - adx) = W(x) - W(x)adx$$

Отсюда

$$\frac{W(x + dx) - W(x)}{W(x)} = \frac{dW(x)}{W(x)} = -adx.$$

Интегрируя, находим:

$$\ln W(x) = -ax + const.$$

Причем из условия $W(0) = 1$ следует, что $const = 0$. Тогда получим ответ в виде

$$W(x) = \exp(-ax). \quad (6.5)$$

Произведение adx и $W(x)$, то есть $a \exp(-ax)dx$, есть вероятность того, что столкновение произойдет именно на интервале от x до $x + dx$ (но никак не до него). То есть функция $a \exp(-ax) \equiv h(x)$ есть функция распределения по длинам пробега. Средняя длина свободного пробега вычисляется тогда как

$$\lambda = a \int_0^{\infty} x \exp(-ax) dx = 1/a.$$

Таким образом, величина a является величиной, обратной средней длине свободного пробега, так что вместо (6.5) имеем

$$W(x) = \exp(-x/\lambda), \quad (6.6)$$

и

$$h(x) \equiv \frac{1}{\lambda} \exp(-x/\lambda). \quad (6.7)$$

Наряду с распределением по длинам пробега, можно получить также формулу для функции распределения $s(t)$ по временам пробега. Рассуждения здесь будут точно такие же. Вместо (6.7) тогда получим функцию распределения по временам пробега:

$$s(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-t/\tau), \quad (6.8)$$

где τ – среднее время пробега. Для экспоненциального процесса типа (6.8) можно доказать, что время τ и определенная ранее в (6.3) средняя частота столкновений f связаны соотношением

$$\tau = 1/f.$$

Теперь сравним вероятности столкновения на малых расстояниях dx и малых временах dt . Из (6.7) и (6.8) следует, что вероятность столкновения на участке dx есть $\frac{1}{\lambda} dx$, а за время dt вероятность столкновения есть $\frac{1}{\tau} dt$. Эти вероятности для данной молекулы определяют одно и то же событие и поэтому они должны быть равны друг другу. С другой стороны, в среднем за время dt молекула пройдет путь, равный $dx = \bar{v} dt$. Отсюда следует соотношение

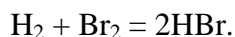
$$\lambda = \bar{v} \tau. \quad (6.9)$$

Следует отметить, что в нашем рассмотрении x отсчитывается от произвольной точки, а не от места последнего соударения. Поэтому эта формула определяет долю частиц, пролетевших без столкновения расстояние x . С ее помощью можно экспериментально определять среднюю длину свободного пробега молекул в газе.

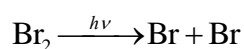
Глава 7. Химические реакции в газе

7.1. Столкновения и химические реакции

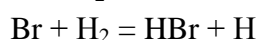
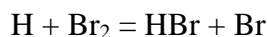
Если имеется смесь молекул двух газов, при столкновениях между ними могут происходить химические реакции. Например, в газообразной смеси водорода и брома происходят реакции, приводящие к образованию бромистого водорода:



Однако приведенное уравнение является лишь брутто-формулой процесса, который на самом деле состоит из нескольких элементарных стадий. Реакции в данной системе инициируются диссоциацией при облучении светом молекулы брома (в темноте ничего не происходит):



Затем происходят превращения:



В дальнейшем процесс развивается цепным путем.

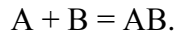
Такие элементарные реакции протекают при столкновении молекул. В данном случае столкновения неупругие, так как меняется внутренняя энергия взаимодействующих частиц.

Химическая реакция сопровождается обычно понижением общей потенциальной энергии взаимодействия атомов. Но тогда оказывается необходимым отдать куда-то избыток энергии. По этой причине взаимодействие двух одноатомных молекул (то есть двух атомов) всегда только упругое, так как имеющийся при столкновении избыток кинетической энергии отдать некуда. Реакция между ними может происходить только с участием третьей частицы, на которую этот избыток может перенестись.

При взаимодействии с двух- и многоатомными молекулами избыток кинетической энергии может уходить на возбуждение внутренних вращательных и колебательных степеней свободы. В этом случае парные столкновения могут приводить к химическим реакциям. Однако такие бимолекулярные химические реакции происходят не при каждом столкновении молекул: необходимо преодоление некоторого потенциального барьера, связанного с перегруппировкой атомов в новой молекуле и с образованием новых химических связей. Такой энергетический барьер называется активационным барьером, его величина называется энергией активации химической реакции.

7.2. Константа скорости, энергия активации, стерический фактор, закон Аррениуса, закон действующих масс

Пусть у нас имеется два сорта молекул А и В, которые при столкновении могут вступать в реакцию и давать продукт АВ:



В основанной на развитой выше теории столкновений простой модели рассматриваются молекулы в виде шариков (хотя это теперь вовсе не одноатомные молекулы) и предполагается, что реакция происходит, если часть кинетической энергии налетающей молекулы В, связанная с движением по нормали к поверхности молекулы А в ее системе координат, больше некоторого порогового значения E_{act} . Часть энергии, связанная с движением параллельно поверхности, считается при этом для реакции несущественной. Тогда реакция будет происходить при выполнении условия

$$\frac{\mu v_{0x}^2}{2} > E_{act}, \quad (7.1)$$

где ось x направлена вдоль оси, соединяющей центры двух молекул при столкновении – см. рис. 5.1.

Столкновения будем опять рассчитывать для материальных точек, налетающих на сферу с радиусом, равным суммарному радиусу двух молекул (рис. 6.1). Отличием теперь является то, что надо рассчитать поток $J_{B \rightarrow A}$ только таких молекул В на молекулы А, столкновения которых приводят к реакции. Вычисления здесь удобно проводить с использованием выражения для потока (2.3) в декартовой системе координат. Для такого потока молекул В на выбранную молекулу А тогда имеем:

$$\begin{aligned} J_{B \rightarrow A} &= \int_{v_x > \sqrt{2E_{act}/\mu}} v_{0x} n_B dW(v_{0x}) = n_B \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} \int_{\sqrt{2E_{act}/\mu}}^{\infty} v_{0x} \exp\left(-\frac{\mu v_{0x}^2}{2kT}\right) dv_{0x} = \\ &= \frac{n_B \bar{v}_0}{4} \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) \end{aligned}$$

Частота активных столкновений f_{AB} получается, как и прежде, умножением этого потока на площадь поверхности сферы $4\pi d^2$. То есть

$$f_{AB} = \sigma n_B \bar{v}_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right), \quad (7.2)$$

где σ - опять площадь сечения столкновения.

Далее, для определения полного числа приводящих к реакции столкновений F_{AB} в единице объема за единицу времени необходимо это выражение умножить на концентрацию n_A частиц А:

$$F_{AB} = n_A f_{AB} = \sigma n_A n_B \bar{v}_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right)$$

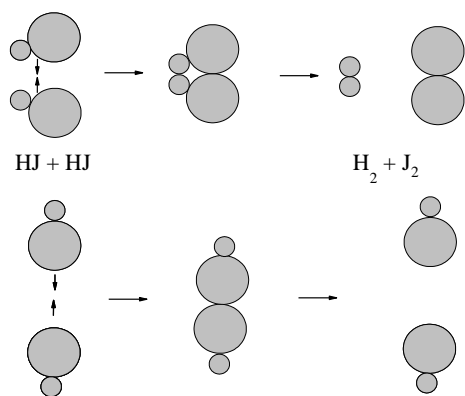


Рис. 7.1. Примеры благоприятного для химической реакции (сверху) и неблагоприятного (снизу) взаимного расположения молекул иодистого водорода при их столкновении.

Это выражение можно обобщить на случай реакции между несферическими молекулами. Для этого можно ввести так называемый стерический фактор реакции χ , который определяет вероятность благоприятной для реакции относительной ориентации частиц при соударении – так как для частиц из нескольких атомов не при всякой их взаимной ориентации реакция может происходить. Пример такой реакции показан на рис. 5.4. Стерический фактор χ является безразмерной величиной, и $\chi < 1$. Тогда число приводящих к реакции столкновений есть

$$F_{AB} = n_A n_B K, \quad (7.3)$$

где

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) \quad (7.4)$$

есть так называемая константа скорости химической реакции, а предэкспоненциальный множитель

$$K_0 = \chi \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (7.5)$$

Как видно из (7.4), константа скорости экспоненциальным образом зависит от обратной температуры. Такая зависимость называется *законом Аррениуса*. Значение предэкспоненциального множителя K_0 легко оценивается для типичных молекул и температуры, оно порядка 10^{-10} см³/с. Эта величина близка к экспериментальным значениям для многих бимолекулярных реакций в газе. Примерно такой же порядок она оказывается и в жидкости.

Согласно (7.3), скорость превращения пропорциональна концентрациям реагирующих частиц. Пропорциональность концентрациям скорости химической реакции называется *законом действующих масс*.

7.3. Активированный комплекс

Появление активационного барьера в химической реакции можно пояснить на основе модели так называемого *активированного комплекса*. При столкновении (неупругом)

молекул они некоторое время могут находиться вместе. Полученная структура и называется активированным комплексом. Время жизни активированного комплекса можно считать достаточным, чтобы наступило равновесие и можно поэтому использовать для него распределение Больцмана.

Реакция происходит путем перегруппировки атомов в комплексе, в ее ходе система должна преодолевать некоторые энергетические барьеры. Перегруппировка может происходить многими разными путями. Оптимальная перегруппировка должна происходить так, чтобы для барьеры были невелики – иначе не хватит кинетической энергии сталкивающихся молекул, чтобы их преодолеть. Такая перегруппировка в активированном комплексе происходит путем движения вдоль так называемой «координаты реакции», которую можно представить себе как наиболее удобный путь в холмистой местности – с минимумом подъемов в гору. Эта ситуация изображена на рис. 7.2, где ось x представляет координату реакции двух молекул А и В. В ходе реакции возникает активированный комплекс [А...В].

В условиях больцмановского равновесия соотношение между концентрациями на вершине «холма» n_{act} и в начале движения к нему n_0 должно описываться соотношением

$$\frac{n_{act}}{n_0} = \frac{Z_0}{Z_{act}} \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right),$$

где Z_{act} и Z_0 - статсуммы двух состояний. Отметим сходство этого выражения с формулами (7.2) и (7.4). Также отметим, что при протекании реакции может выделяться или поглощаться энергия. Величина этой энергии Q (см. рис. 7.2) называется тепловым эффектом реакции.

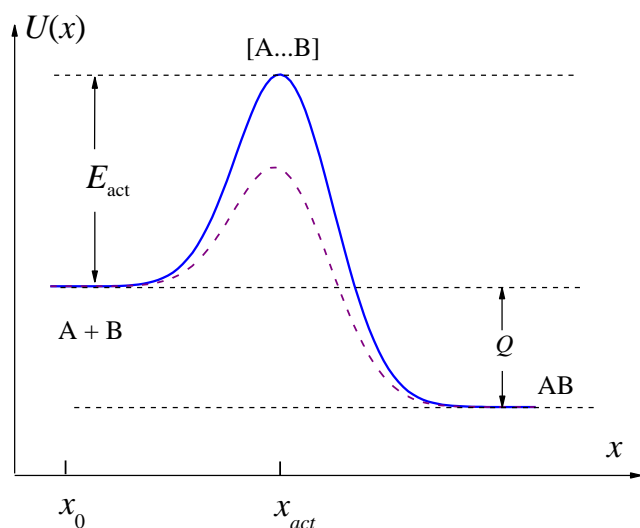


Рис. 7.2. Изменение потенциальной энергии вдоль координаты реакции. Пунктиром показан случай реакции на катализаторе.

Реакция может идти только при температурах, при которых кинетической энергии достаточно для преодоления активационного барьера. Существуют вещества, при взаимодействии с которыми энергия активации понижается. Кроме того, может при этом увеличиваться стерический фактор χ за счет более благоприятного взаимного расположения реагирующих молекул. Такие вещества называются *катализаторами*, а

само явление – *катализом*. Катализаторы могут существенно ускорить протекание реакции, однако они не влияют на соотношение продуктов.

5.6. Химическая кинетика

Скорость изменения концентраций молекул А и В определяется числом F_{AB} приводящих к реакции за единицу времени в единице объема столкновений:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = -F_{AB} = -Kn_A n_B. \quad (7.6)$$

Для простоты дальнейших расчетов будем считать, что в реакции участвуют эквимолекулярные количества веществ А и В. Тогда в любой момент времени $n_A = n_B \equiv n$. Начальные концентрации при $t = 0$ обозначим за n_0 . Тогда уравнение (7.6) переписывается как

$$\frac{dn}{dt} = -Kn^2$$

После интегрирования получаем:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + Kt.$$

Или, в другом виде

$$n = \frac{n_0}{1 + Kn_0 t}.$$

Экспериментальное наблюдение за изменением со временем концентрации реагирующих веществ позволяет определять константы скоростей химических реакций. Установление механизма химических реакций, определение их скоростей и других закономерностей их протекания является предметом изучения раздела химической физики, называемого *химической кинетикой*.