

Лекция 20. Статистические распределения (часть 2)

1. Распределение молекул по значениям кинетической энергии поступательного движения.
2. Экспериментальная проверка закона распределения Максвелла.
3. Барометрическая формула.
4. Распределение Больцмана.
5. Определение Перреном числа Авогадро.
6. Распределение Максвелла-Больцмана.

1. Распределение молекул по значениям кинетической энергии поступательного движения.

Исходя из распределения молекул по скоростям можно найти распределение молекул по значениям кинетической энергии поступательного движения $\varepsilon = m_0 v^2 / 2$.

Число молекул dN_v , скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$

$$dN_v = N \cdot F(v) dv = N \cdot \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT} \right). \quad (20.1)$$

Перейдём от переменной v к переменной ε .

Произведя в (20.1) подстановку $v = (2\varepsilon / m_0)^{1/2}$, $dv = (2m_0\varepsilon)^{-1/2} d\varepsilon$,

получим

$$dN_\varepsilon = N \cdot \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot (kT)^{-3/2} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (20.2)$$

где dN_ε означает число молекул, кинетическая энергия поступательного движения которых имеет значения, заключённые в пределах от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Таким образом, распределение молекул по значениям ε характеризуется функцией

$$f(\varepsilon) = A \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \sqrt{\varepsilon}, \quad (20.3)$$

где A – нормировочный множитель

$$A = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot (kT)^{-3/2}.$$

Средняя кинетическая энергия поступательного движения $\langle \varepsilon \rangle$ молекулы идеального газа

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot (kT)^{-3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) d\varepsilon = \frac{3}{2} kT.$$

9. Экспериментальная проверка закона распределения Максвелла.

1) Опыт Штерна (1920).

О.Штерн качественно подтвердил распределение Максвелла, определив разброс молекул газа по скоростям при помощи вращающегося цилиндра (рис. 20.1). По оси прибора была натянута платиновая нить *A*, покрытая серебром. При нагревании нити электрическим током с её поверхности испарялись атомы серебра.

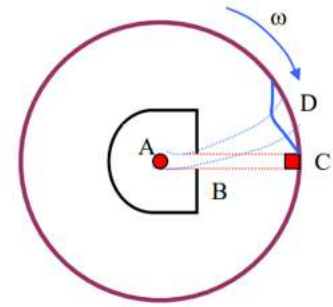


Рис. 20.1

Скорости испарившихся атомов соответствовали температуре нити. Атомы серебра, вылетая через щель *B*, попадают на внутреннюю поверхность цилиндра в точке *C*, давая изображение щели. Если привести весь прибор во вращение, след, оставляемый молекулярным пучком, сместится по поверхности цилиндра на величину Δs , изображение щели получается размытым. то происходит потому, что за время, пока атомы серебра пролетают от точки *B* до поверхности цилиндра, прибор успевает повернуться на угол $\Delta\varphi$. Исследуя профиль следа, можно составить примерное представление о распределении атомов серебра по скоростям.

Расстояние Δs между первоначальной и смещёнными полосками серебра можно связать с угловой скоростью вращения цилиндра ω , геометрией приборов и скоростью атомов

$$\Delta s = \omega R \Delta t, \quad (20.4)$$

где R – радиус цилиндра, Δt – время прохождения атомами серебра расстояния от точки *B* до поверхности цилиндра

$$\Delta s = \omega R \Delta t.$$

Подставив это выражение в (20.4), получим выражение для некоторой средней скорости частиц

$$v = \omega R^2 / \Delta s.$$

Измерив смещение следа Δs и скорость вращения прибора, можно определить скорость атомов. Однако разброс скоростей атомов серебра был велик, поэтому речь шла только о некоторой средней скорости. Штерн получил скорости молекул $v \sim 560 \div 640$ м/с при температуре $T = 1200^\circ\text{C}$, что оказалось близким к значениям наиболее вероятной и средней квадратичной скорости.

Таким образом, результаты опыта Штерна подтвердили правильность оценки средней скорости атомов, которая вытекает из распределения Максвелла. О характере самого распределения этот опыт мог дать лишь приближённые сведения.

2) Опыт Ламмерта (1929 г).

Опыт Ламмерта позволил более точно проверить закон распределения молекул по скоростям. Идея опыта схематически изображена на рис. 20.2.

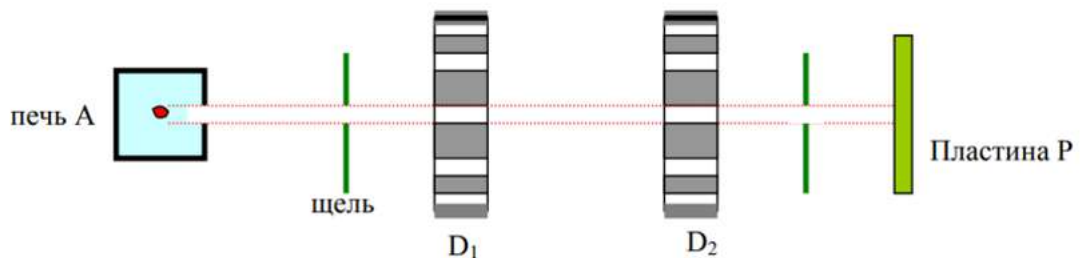


Рис. 20.2

Пучок молекул из печи А попадал на вращающиеся диски D_1 и D_2 с радиальными щелями, смещёнными друг относительно друга на некоторый угол φ . Из числа молекул, пролетевших через щель в первом диске, пролетят через второй диск только те, которые подлетят к нему в тот момент, когда на пути пучка встанет прорезь во втором диске. По количеству атомов, осажденных на пластине Р, можно судить о распределении молекул по проекции скорости вдоль направления пучка.

Средняя скорость выделяемых прибором молекул может быть найдена из условия, что время t_1 , за которое молекулы пролетают расстояние l между

дисками ($t_1 = l / v$), должно совпадать со временем t_2 , за которое диски повернутся на угол φ ($t_2 = \varphi / \omega$). Приравняв оба времени, получим

$$v = \omega l / \varphi.$$

Меняя скорость вращения прибора, можно выделять из пучка молекулы, обладающие различными значениями скорости. Измеряя число молекул, попадающих на приёмник, можно выявить закон распределения молекул по скоростям.

Результаты опыта Ламмерта и других опытов, предпринимавшихся с той же целью, находятся в полном согласии с законом распределения, установленном Максвеллом.

3. Барометрическая формула.

При выводе распределения Максвелла по скоростям предполагалось, что на молекулы газа внешние силовые поля не действуют, поэтому молекулы равномерно распределены по объёму. Однако молекулы любого газа находятся в потенциальном поле тяготения Земли. Тяготение, с одной стороны, и тепловое движение молекул – с другой, приводят к некоторому стационарному состоянию газа, при котором давление с высотой убывает. Выведем закон изменения давления воздуха с высотой, предполагая, что поле тяготения однородно, температура постоянна и масса всех молекул одинакова.

Атмосферное давление на какой-либо высоте h обусловлено весом $p+dp$ вышележащих слоев газа. Выделим мысленно вертикальный столб воздуха высотой dh и площадью основания S (рис. 20.3). Если атмосферное давление на какой-либо высоте h равно p , то давление на высоте $h+dh$ будет $p+dp$ (причем если $dh > 0$, то $dp < 0$, так как давление с высотой убывает). Разность давлений p и $p+dp$ равна весу газа, заключенного в объёме выделенного цилиндра, делённом на S

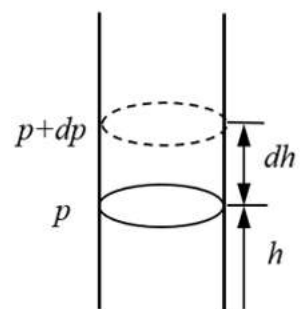


Рис. 20.3

$$p - (p + dp) = \frac{dm g}{S}.$$

Масса газа, заключенного в цилиндре высотой dh , $dm = \rho S dh$,

где ρ – плотность газа на высоте h .

Следовательно,

$$dp = -\rho g dh. \quad (20.5)$$

При условиях, близких к нормальным, воздух мало отличается по своему поведению от идеального газа. Поэтому плотность воздуха можно определить, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (M - \text{средняя молярная масса воздуха}):$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}.$$

Подставив это выражение в (20.5), получим

$$dp = -\frac{pMg}{RT} dh$$

или

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh. \quad (20.6)$$

Для случая изотермической атмосферы, интегрирование уравнения (20.6) приводит к соотношению

$$\ln p = -\frac{Mgh}{RT} + \ln C,$$

где C – константа (для удобства константа интегрирования обозначена как $\ln C$). Потенцируя полученное выражение, найдём

$$p = C \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right).$$

Подставив сюда $h = 0$, получим, что $C = p_0$, где p_0 – давление на высоте $h = 0$.

Таким образом зависимость давления от высоты (при сделанном допущении о постоянной температуре)

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right). \quad (20.7)$$

Эта формула называется *барометрической*. Из неё следует, что давление убывает с высотой по экспоненциальному закону, тем быстрее, чем тяжелее газ (чем больше M) и чем ниже температура. На рис. 20.4 изображены две кривые вида (20.7), отвечающие разным температурам T .

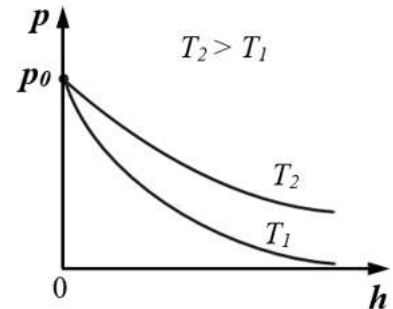


Рис. 20.4

4. Распределение Больцмана.

В отсутствие внешних силовых полей средняя концентрация n молекул газа в состоянии термодинамического равновесия всюду одинакова. Если же газ находится во внешнем силовом поле, ситуация меняется.

Рассмотрим, например, поведение молекул газа, находящегося под действием силы тяжести. В результате совместного действия двух факторов – действия силы тяжести и теплового движения молекул – устанавливается некоторое равновесие, и концентрация молекул становится зависящей от высоты.

Барометрическую формулу (20.7) для случая изотермической атмосферы в однородном поле сил тяжести можно преобразовать, если воспользоваться выражением $p = nkT$

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right), \quad (20.8)$$

где n – концентрация молекул газа на высоте h , n_0 – концентрация молекул на высоте $h_0 = 0$.

Полученное выражение можно преобразовать, заменив в показателе экспоненты отношение M/R равным ему отношением m_0/k (m_0 – масса молекулы, k – постоянная Больцмана)

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 g h}{kT}\right). \quad (20.9)$$

Из формулы (20.9) следует, что с понижением температуры число частиц на высотах, отличных от нуля, убывает, обращаясь в нуль при $T = 0$ (рис.20.5). При абсолютном нуле все молекулы

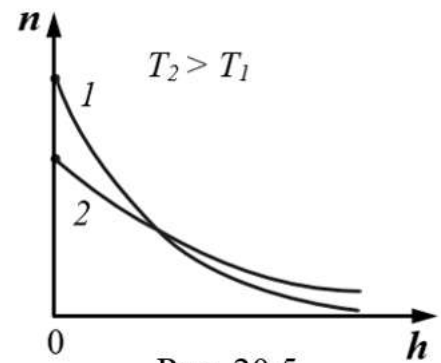


Рис. 20.5

При высоких температурах, наоборот, n слабо убывает с высотой, так что молекулы оказываются распределёнными по высоте почти равномерно. Как было сказано выше, каждое конкретное распределение молекул по высоте устанавливается в результате действия двух тенденций: 1) притяжение молекул к Земле (характеризуемое силой $m_0 g$) стремится расположить их на поверхности Земли; 2) тепловое движение (характеризуемое величиной kT) стремится разбросать молекулы равномерно по всем высотам. Чем больше m_0 и меньше T , тем сильнее преобладает первая тенденция, и молекулы сгущаются у поверхности Земли. В пределе при $T = 0$ тепловое движение совсем прекращается, и под влиянием притяжения молекулы располагаются на земной поверхности. При высоких температурах превалирует тепловое движение, и плотность молекул медленно убывает с высотой.

Если газ представляет собой смесь разных газов, то в состоянии термодинамического равновесия концентрация n этих газов должна убывать с высотой экспоненциально с различной «скоростью» — в зависимости от масс молекул. Более крутая экспонента 1 на рис. 20.5 соответствует более тяжелым молекулам.

На разной высоте молекула газа обладает различным запасом потенциальной энергии:

$$\varepsilon_p = m_0 g h. \quad (20.10)$$

Следовательно, распределение (20.9) молекул по высоте является вместе с тем и распределением их и по значениям потенциальной энергии:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right). \quad (20.11)$$

где n – концентрация молекул в том месте пространства, где потенциальная энергия молекулы имеет значение ε_p , n_0 – концентрация молекул в том месте, где потенциальная энергия молекулы равна нулю.

Выражение (20.11) называется *распределением Больцмана* для внешнего потенциального поля. Из него следует, что при постоянной температуре молекулы газа располагаются с большей плотностью там, где меньше их потенциальная энергия.

Больцман доказал, что распределение (20.11) справедливо в любом потенциальном поле сил для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.

5. Определение Перреном числа Авогадро.

Распределение Больцмана было положено Перреном в основу опытов по определению числа Авогадро. Если известна масса молекулы m_0 , то измеряя распределение плотности газа по высоте, можно было бы по формуле (20.9) вычислить постоянную Больцмана k , а затем и число Авогадро.

Основная сложность заключалась в определении массы частиц. Поэтому роль молекул в опытах Перрена играли достаточно малые, но макроскопические частицы, размер и массу которых можно было измерить. Взвешенные в жидкости очень мелкие твёрдые частицы находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения (броуновском движении). Принимая участие в тепловом движении, такие частицы должны вести себя подобно

гигантским молекулам, и на них должны распространяться закономерности кинетической теории, в частности, закон распределения Больцмана (20.9).

В качестве броуновских частиц были использованы частицы гуммигута (особая смола), имеющие сферическую форму. Перрен поместил их в жидкость, плотность которой немного меньше плотности вещества частиц, чтобы поле тяжести было сильно ослаблено архимедовой силой. В этом случае распределение частиц по высоте в эмульсии оказалось приемлемым для проведения измерений. Эмульсия помещалась в плоскую стеклянную кювету и рассматривалась с помощью микроскопа (рис. 20.6). Перемещая микроскоп в вертикальном направлении, можно было исследовать распределение броуновских частиц по высоте (рис. 20.7).

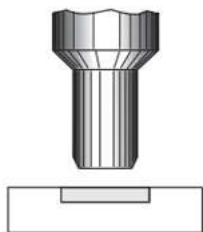


Рис. 20.6

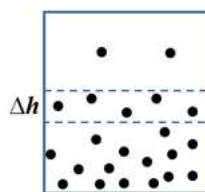


Рис. 20.7

Обозначим высоту слоя, видимого в микроскоп, над дном кюветы буквой h . Число частиц, попадающих в поле зрения микроскопа

$$\Delta N = n(h) S \Delta h,$$

где $n(h)$ – концентрация броуновских частиц на высоте h , S – площадь, Δh – глубина поля зрения микроскопа.

Применив к броуновским частицам формулу (20.9), можно написать

$$n(h) = n_0 \exp\left(-\frac{p'h}{kT}\right),$$

где n_0 – концентрация частиц на высоте $h = 0$, p' – вес броуновской частицы в эмульсии (с учётом поправки на силу Архимеда).

Написав выражение числа частиц ΔN для двух разных высот h_1 и h_2 , получаем

$$\Delta N_1 = n_0 \exp\left(-\frac{p'h_1}{kT}\right) S \Delta h, \quad \Delta N_2 = n_0 \exp\left(-\frac{p'h_2}{kT}\right) S \Delta h.$$

Логарифмируя отношение $\Delta N_1 / \Delta N_2$, приходим к следующему выражению

$$\ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{p'(h_2 - h_1)}{kT}.$$

С помощью этой формулы по измеренным p' , T , $(h_2 - h_1)$, ΔN_1 и ΔN_2 можно определить постоянную Больцмана k . Далее, разделив газовую постоянную R на k , можно было найти число Авогадро N_A .

Полученные Перреном значения постоянной Авогадро лежали в пределах от $6,5 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ до $7,2 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, что находится в хорошем согласии со значениями, полученными впоследствии другими, более точными методами. Работы Перрена доказали применимость распределения Больцмана не только к молекулам, но и к макрочастицам, а также подтвердили экспериментально и сам закон распределения Больцмана.

6. Распределение Максвелла-Больцмана

В то время как закон Максвелла даёт распределение частиц по значениям кинетической энергии, закон Больцмана даёт распределение частиц по значениям потенциальной энергии. Для обоих распределений характерно наличие экспоненциального множителя, в показателе которого стоит отношение кинетической или потенциальной энергии одной молекулы к величине kT , определяющей среднюю энергию теплового движения молекулы. Распределения Максвелла и Больцмана можно объединить в одно – закон распределения Максвелла-Больцмана.

Из распределения Больцмана (20.11) можно определить число молекул, попадающий в объём $dV = dx dy dz$, расположенного в точке с координатами x, y, z

$$dN_{x,y,z} = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p(x,y,z)}{kT}\right) dx dy dz. \quad (20.12)$$

В состоянии термодинамического равновесия скорости молекул газа в каждой точке пространства распределены по закону Максвелла с температурой T , общей для всего газа. Влияние силового поля сказывается только на изменении концентрации молекул газа от точки к точке. Это значит, что число молекул, компоненты скорости которых лежат в пределах от v_x, v_y, v_z до $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$, а координаты в пределах от x, y, z до $dx dy dz$, определяется выражением

$$dN_{v_x, v_y, v_z, x, y, z} = dN_{x, y, z} dP_{v_x, v_y, v_z},$$

где dP_{v_x, v_y, v_z} – доля этих молекул, проекции скоростей которых лежат в вышеуказанных интервалах. Учитывая, что $dN_{x, y, z}$ определяется выражением (20.1), а dP_{v_x, v_y, v_z} – формулой (19.9), с функцией распределения $f(v)$ (19.33), получим закон Максвелла-Больцмана

$$dN_{v_x, v_y, v_z, x, y, z} = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_p + \frac{m_0 v^2}{2}}{kT}\right) dx dy dz dv_x dv_y dv_z, \quad (20.13)$$

где нормировочный множитель $A = n_0 \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}$.

Обозначая кинетическую энергию молекулы $\varepsilon_k = m_0 v^2 / 2$, закон распределения Максвелла-Больцмана примет вид:

$$dN_{v_x, v_y, v_z, x, y, z} = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_p + \varepsilon_k}{kT}\right) dx dy dz dv_x dv_y dv_z. \quad (20.14)$$

Литература

1. Иванов, В. К. Физика. Механика, молекулярная физика и термодинамика : учебное пособие для реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки бакалавров 16.03.01 "Техническая физика" / В. К. Иванов, А. Н. Ипатов ; Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, [Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций] Санкт-Петербург : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2020. 162 с.
2. Иродов И. Е. Физика макросистем : основные законы : учебное пособие / И. Е. Иродов. 8-е изд. Москва : Лаборатория знаний, 2020. 210 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1981.– 400с.
4. Савельев И.В. Курс физики : учебное пособие для вузов по техническим и технологическим направлениям и специальностям : [в 3 т.]. Т. 1: Механика; Молекулярная физика Изд. 5-е, стер. 2016. 350 с.
5. Сивухин, Д. В. Общий курс физики : учебное пособие для физических специальностей вузов : [в 5 томах] Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика/ Д. В. Сивухин. Изд. 6-е, стер. Москва : ФИЗМАТЛИТ. 2014. 543 с.
6. Трофимова Т.И. Курс физики: учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1999.– 542 с.

**Разработал доцент кафедры физики
Мизина В.В.**