

С другой стороны, по уравнению Менделеева—Клапейрона

$$pV_{\mu} = RT.$$

Таким образом,

$$RT = \frac{1}{3} \mu v_{\text{кв}}^2$$

и

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{3BT}. \quad (11.5)$$

Поскольку  $\mu = mN_A$ , где  $m$  — масса одной молекулы, а  $N_A$  — число Авогадро, то из уравнения (11.5) следует, что

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{mN_A}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (11.6)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

5. Найдем выражение для средней кинетической энергии поступательного движения молекулы идеального газа:

$$\langle w_{\text{к}} \rangle = \frac{W_{\text{к}}}{n} = \frac{mv_{\text{кв}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (11.7)$$

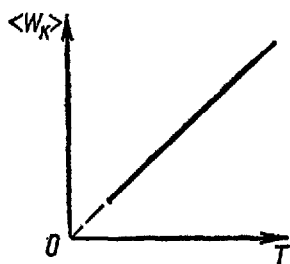


Рис. 11.3.

Следовательно, средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы идеального газа зависит только от его абсолютной температуры,  $\langle w_{\text{к}} \rangle$  прямо пропорциональна  $T$ . На рис. 11.3 графически изображена зависимость  $\langle w_{\text{к}} \rangle$  от  $T$ . При  $T = 0$   $\langle w_{\text{к}} \rangle = 0$ , т. е. прекращается поступательное движение молекул газа, а следовательно, равно нулю и его давление. Таким образом, *абсолютная температура является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа*. Однако в области температур, близких к абсолютному нулю, этот результат оказывается неверным. Этот вопрос мы подробнее обсудим в § 11.5.

## § 11.2. Закон распределения молекул по скоростям

1. При выводе основного уравнения кинетической теории газов мы считали, что молекулы имеют различные скорости. Опыт подтверждает это предположение. Средняя квадратичная скорость, использованная нами выше, является одной из характеристик движения в совокупности молекул. Она, разумеется, не имеет смысла применительно к одной какой-либо молекуле или к небольшому числу молекул.

2. Д. К. Максвелл теоретически решил задачу о распределении молекул идеального газа по скоростям поступательного движения. Он установил закон, позволяющий определить, какое число молекул

$dn$  из общего количества  $n_0$  молекул идеального газа в единице объема обладает при данной температуре скоростями, лежащими в интервале от  $u$  до  $u + du$ . При этом Д. К. Максвелл предполагал, что газ химически однороден и находится в состоянии термодинамического равновесия.

Закон распределения молекул по скоростям имеет следующий вид:

$$dn = n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \cdot 4\pi u^2 du, \quad (11.8)$$

где  $m$  — масса молекулы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Из формулы (11.8) можно определить так называемую **наиболее вероятную скорость молекул**  $u_B$ , соответствующую максимуму выражения  $dn/du$ :

$$\left[ \frac{d}{du} \left( e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \cdot u^2 \right) \right]_{u=u_B} = 0.$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$u_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = v_{кв} \sqrt{\frac{2}{3}}, \quad (11.9)$$

где  $v_{кв}$  — средняя квадратичная скорость. Таким образом, наиболее вероятная скорость молекул зависит только от температуры газа и его молярной массы.

**Закон максвелловского распределения молекул по скоростям** может быть записан также в виде

$$dn = \frac{4n_0}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{u_B^2}} \left( \frac{u}{u_B} \right)^2 \frac{du}{u_B}. \quad (11.8')$$

На рис. 11.4 приведена кривая закона распределения молекул по

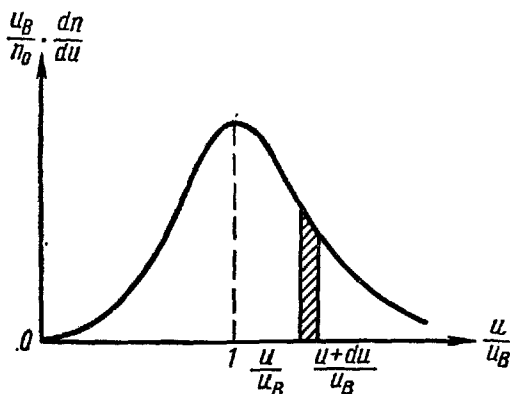


Рис. 11.4.

скоростям. Доля молекул газа  $\frac{dn}{n_0}$ , скорости которых лежат в интервале от  $u$  до  $u + du$ , численно равна площади  $dS$  заштрихованной криволинейной трапеции:

$$dS = \left( \frac{u_B}{n_0} \cdot \frac{dn}{du} \right) \cdot du = \frac{dn}{n_0}.$$

Вся площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс, численно равна доле молекул, скорости которых имеют всевозможные значения от 0 до  $\infty$ . Так как этому условию удовлетворяют все  $n_0$

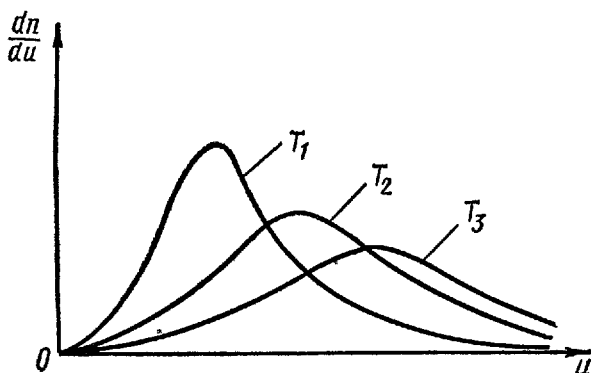


Рис. 11.5.

молекул, то рассматриваемая площадь должна быть принята равной единице.

3. Если по оси абсцисс отложить скорости  $u$ , а по оси ординат  $\frac{dn}{du}$ , то для разных температур  $T_1 < T_2 < T_3$  кривые распределения молекул по скоростям будут иметь вид, изображенный на рис. 11.5. Сувеличением температуры газа максимум кривой смещается в сторону больших скоростей, а его абсолютная величина уменьшается. Следовательно, при нагревании газа доля молекул, обладающих малыми скоростями, уменьшается, а доля молекул с большими скоростями увеличивается.

4. Закон распределения молекул по скоростям позволяет подсчитать величину **средней арифметической скорости**  $\langle u \rangle$  поступательного движения молекул идеального газа. Расчет приводит к следующей формуле:

$$\langle u \rangle = v_{\text{кв}} \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (11.10)$$

Таким образом, существуют три скорости, характеризующие состояние газа:  
наиболее вероятная

$$u_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \approx 1,41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1,41 \sqrt{p\nu}.$$

средняя арифметическая

$$\langle u \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \approx 1,60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1,60 \sqrt{p\nu},$$

средняя квадратичная

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \approx 1,73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 1,73 \sqrt{p\nu},$$

(11.11)

где  $p$  и  $\nu$  — давление и удельный объем идеального газа.

5. Закон Д. К. Максвелла представляет собой статистический закон, полученный с помощью методов теории вероятностей,

а потому тем более точный, чем большее число молекул  $n_0$  рассматривается. Важно подчеркнуть, что закон (11.8) справедлив только для хаотического теплового движения молекул и идеального газа. Он может быть обобщен на те случаи, когда газ как целое находится в состоянии упорядоченного макроскопического движения.

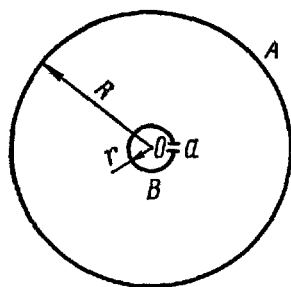


Рис. 11.6.

6. Закон распределения молекул по скоростям проверялся на опыте различными методами. Штерном в 1920 г. проводились опыты, позволившие непосредственно измерить скорости газовых молекул и

найти распределение молекул по скоростям. Схема опыта изображена на рис. 11.6. Платиновая проволока  $O$  покрывалась тонким слоем серебра, которое испарялось при пропускании электрического тока. Цилиндр  $B$  с малым радиусом имел узкую вертикальную щель  $a$ . Во внешнем стеклянном цилиндре  $A$ , имевшем радиус  $R$ , создавался высокий вакуум. Атомы серебра, проходя через щель  $a$  узким пучком, давали на цилиндре  $A$  четкое изображение щели. Для лучшего осаждения серебра цилиндр  $A$  охлаждался. Затем оба цилиндра приводились в быстрое синхронное вращение вокруг оси  $O$ . За время движения частиц серебра от щели  $a$  до поверхности цилиндра  $A$  последний успевал повернуться на некоторый угол  $\varphi$ , и изображение щели должно было сместиться по отношению к его первоначальному положению. Если скорость молекулы серебра  $u$ , а угловая скорость вращения цилиндра  $A$  равна  $\omega$ , то угловое смещение внешнего цилиндра за время прохождения молекулой расстояния от щели до поверхности цилиндра равно

$$\varphi = \frac{R-r}{u} \omega$$

$$u = (R - r) \frac{\omega}{\varphi}.$$

По этой формуле, измерив на опыте угловое смещение  $\varphi$ , можно определить скорость молекулы  $u$ . Опыты показали, что вместо резкого смещенного изображения щели, получалась широкая полоса. Отсюда можно было заключить, что скорости  $u$  у разных молекул различны: при вращении цилиндра изображение щели получается размытым. По распределению плотности слоя осажденного серебра можно судить о распределении молекул по скоростям. Результаты этих опытов подтвердили справедливость закона Д. К. Максвелла.

Недостаток метода Штерна и аналогичных ему методов состоит в том, что при этом измеряют скорости молекул не в газе, а в молекулярном пучке, возникшем при прохождении молекулы через диафрагму. В таком пучке быстрых молекул заведомо больше, чем в газе, из которого пучок возник, потому что быстрые молекулы чаще проходят через диафрагму, чем медленные. Кроме того, в пучке молекулы движутся в определенном направлении в то время, как закон Д. К. Максвелла справедлив лишь для совершенно беспорядочного движения<sup>1</sup>.

### § 11.3. Барометрическая формула. Опыт Перрена

1. При выводе основного уравнения кинетической теории газов в § 11.1 мы предполагали, что на молекулы газа не действуют никакие внешние силы. Поэтому можно было считать, что молекулы равномерно распределены по объему сосуда. Фактически молекулы любого газа всегда находятся в поле тяготения Земли. Если бы не было теплового движения молекул атмосферного воздуха, то все они упали бы на Землю. Если бы не было тяготения, то атмосферный воздух рассеялся бы по всей Вселенной. Тяготение и тепловое движение приводят газ в состояние, при котором его концентрация и давление убывают с высотой.

Найдем закон изменения давления газа с высотой. Гидростатическое давление определяют по формуле Паскаля

$$p = \rho gh,$$

где  $p$  — давление жидкости на глубине  $h$  от ее поверхности,  $\rho$  — плотность жидкости, которую вследствие малой сжимаемости жидкостей можно считать постоянной для данной жидкости,  $g$  — ускорение силы тяжести.

Газы легко сжимаемы, а плотность газа зависит от давления. Следовательно, формулой Паскаля можно пользоваться только для вычисления давления очень тонких горизонтальных слоев газа, в которых плотность  $\rho$  можно считать одинаковой. Если на высоте  $h$  от условного горизонтального уровня давление газа равно  $p$ , то с увеличением

<sup>1</sup> Как указано выше, закон Д. К. Максвелла может быть обобщен на случай, когда вся масса газа как целое движется в некотором направлении. Однако в пучке молекул этого не происходит.