

При любом методе определения температуры на температурной шкале можно отметить некоторую точку, имеющую абсолютное значение. Эта точка отвечает температуре, при которой отсутствует хаотическое (тепловое) движение молекул, и носит название абсолютного нуля температуры ($T = 0^\circ \text{K}$). В случае идеального газа значению $T = 0$ отвечает отсутствие кинетической энергии поступательного теплового движения молекул ($\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \frac{3}{2} kT = 0$) и отсутствие давления ($p = nkT = 0$).

Не следует думать, что при абсолютном нуле температуры прекращается всякое движение частиц вещества. Даже если все молекулы газа остановятся, то внутри них будут двигаться электроны по определенным орбитам вокруг ядер, определенным образом будут участвовать в движении протоны и нейтроны внутри ядер. Ниже мы убедимся, что, например, средняя кинетическая энергия свободных электронов в металле при абсолютном нуле в сотни раз превышает среднюю кинетическую энергию молекул газа при комнатной температуре и т. д.

Абсолютный нуль температуры означает (если не иметь в виду заведомо идеализированный объект — идеальный газ) не отсутствие движения, но такое состояние тела, при котором дальнейшее уменьшение интенсивности этого движения за счет отдачи его энергии окружающим телам невозможно.

Следовательно, при абсолютном нуле система находится в состоянии с наименьшей возможной энергией. Характер этого состояния зависит от конкретных свойств составляющих систему частиц.

§ 20. Скорости газовых молекул. Распределение Максвелла

Согласно (18.21) средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул идеального газа прямо пропорциональна его абсолютной температуре:

$$\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (20.1)$$

Отсюда можно найти среднюю квадратичную скорость молекул

$$c_{\text{квдр}} = \sqrt{c^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{mN_0}}; \quad (20.2)$$

она растет прямо пропорционально квадратному корню из абсолютной температуры. Для нахождения численных значений скоростей газовых молекул необходимо знать их массы и число Авогадро. Однако поскольку произведение

$$mN_0 = \mu \quad (20.3)$$

есть масса одной килограмм-молекулы, или молекулярный вес, то для расчета $\sqrt{\overline{c^2}}$ можно воспользоваться соотношением

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad (20.4)$$

уже не содержащим микроскопических характеристик отдельных молекул. При комнатной температуре $t = 20^\circ\text{C}$, т. е. $T = 293\text{ K}$, средняя квадратичная скорость молекул кислорода O_2 равна

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^8 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{K)} \cdot 293 \text{ K}}{32 \text{ кг/кмоль}}} \approx 480 \text{ м/с.}$$

При той же температуре молекулы водорода H_2 с молекулярным весом 2 кг/кмоль , т. е. в 16 раз меньшим, будут иметь скорость в $\sqrt{16} = 4$ раза бóльшую, т. е. около 2 км/с .

Из приведенных чисел видно, что молекулы окружающего нас воздуха движутся со скоростями порядка скорости полета пули.

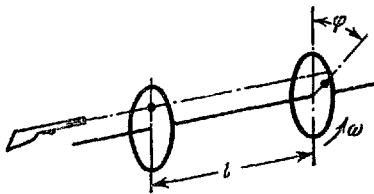


Рис. 2.14.

Для экспериментальной проверки формулы (20.4) можно произвести измерение скоростей молекул методами, аналогичными некоторым методам, применяемым в технике для измерения скорости полета пули.

Схема одного из простейших методов определения скорости пули изображена на рис. 2.14. Два бумажных диска насажены на расстоянии l друг от друга на общую ось, вращающуюся с известной угловой скоростью ω . Пулей простреливают оба диска параллельно оси вращения. Двигаясь со скоростью v , пуля пробьет сначала первый диск, затем пройдет расстояние между дисками l за время $t = l/v$ и, наконец, пробьет второй диск. За время пролета пули между дисками диски успеют повернуться на угол

$$\varphi = \omega t = \omega \frac{l}{v}.$$

Измеряя угол φ между радиусами, на которых расположены пробойны в обоих дисках, можно отсюда найти искомую скорость пули v по величинам ω , l и φ , определяемыми из опыта:

$$v = \frac{\omega l}{\varphi}. \quad (20.5)$$

Если, например, мотор, вращающий диски, делает 3000 об/мин, ($\omega = 100\pi$ рад/с) и угол между пробойнами составляет 30°

($\varphi = \frac{\pi}{6}$ рад) при расстоянии $l = 1$ м, то скорость пули равна

$$v = \frac{100\pi c^{-1} \cdot 1 \text{ м}}{\pi/6} = 600 \text{ м/с.}$$

Идея этого метода была положена Штерном в основу опыта, позволившего непосредственно измерить скорости теплового движения молекул. Схема опыта Штерна изображена на рис. 2.15, а. Два коаксиальных цилиндра вращаются с одинаковой угловой скоростью ω . По оси натянута платиновая проволочка, покрытая слоем серебра и нагреваемая электрическим током. Температура проволочки может быть измерена по ее электрическому сопротивлению или ее свечению оптическим пирометром. Серебро одноатомно, т. е. его молекулы идентичны с атомами. При температуре 1200°C атомы серебра испаряются с поверхности проволочки и разлетаются во все стороны со скоростями, которые могут быть рассчитаны теоретически по формуле (20.4).

Воздух из всей установки предварительно откачивается, чтобы летящие атомы серебра не испытывали на своем пути столкновений с молекулами воздуха.

Через узкую щель вдоль внутреннего цилиндра вылетает пучок атомов серебра, скорости которых направлены вдоль радиусов.

Пока атом серебра, летящий со скоростью c , проходит расстояние между цилиндрами l , цилиндры успевают повернуться на угол

$$\varphi = \omega t = \omega \frac{l}{c}.$$

Попадая на холодную стенку внешнего цилиндра, атомы серебра осаждаются, образуя серебряную полоску, которая представляет собой изображение щели внутреннего цилиндра на внешнем цилиндре, сдвинутое на угол φ (рис. 2.15, б). Измеряя этот угол, можно найти скорость теплового движения атомов серебра

$$c = \frac{\omega l}{\varphi}. \quad (20.6)$$

и проверить соответствие измеренного значения ее c выведенным из молекулярно-кинетической теории [формула (20.4)].

Прибор Штерна совершал 45 об/с, и смещение серебряной полоски было достаточно хорошо заметным. Совпадение измеренных значений скоростей молекул с рассчитанными теоретически оказалось исключительно хорошим.

Вследствие хаотичности теплового движения скорости отдельных атомов серебра несколько отличаются друг от друга, и сере-

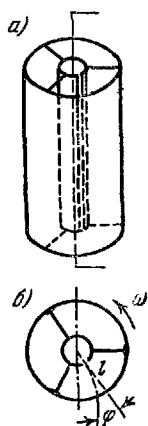


Рис. 2.15.

ряная полоска на внешнем цилиндре оказалась размазанной, как показано на рис. 2.16. Различная толщина отложившегося серебра при разных значениях угла смещения φ указывает на то, что некоторые значения скорости молекул c встречаются чаще, а другие — реже.

Если молекулы, имеющие скорость c , будут попадать в точки внешнего цилиндра, сдвинутые относительно щели на угол φ , то более быстрые молекулы, имеющие скорость $c + \Delta c$, попадут в точки внешнего цилиндра, сдвинутые на соответственно меньший угол $\varphi - \Delta\varphi$. Изучая относительное количество атомов на отдельных полосках шириной $\Delta\varphi$, можно найти число молекул ΔN_c , скорости которых заключены в интервале от c до $c + \Delta c$.

Изобразим полученный результат графически (рис. 2.17). По оси абсцисс отложим различные возможные значения скоростей молекул c и интервалов этих скоростей Δc . Число молекул ΔN_c , скорости которых лежат в интервале от c до $c + \Delta c$, изобразим на графике площадью заштрихованного прямоугольника, построенного на интервале Δc как основании. Из очевидного тождества

$$\Delta N_c = \frac{\Delta N_c}{\Delta c} \Delta c$$

следует, что высота такого прямоугольника, т. е. его ордината, равна $\Delta N_c / \Delta c$ и представляет собой число молекул, скорости которых заключены в единичном интервале $\Delta c = 1$ вблизи значения c .

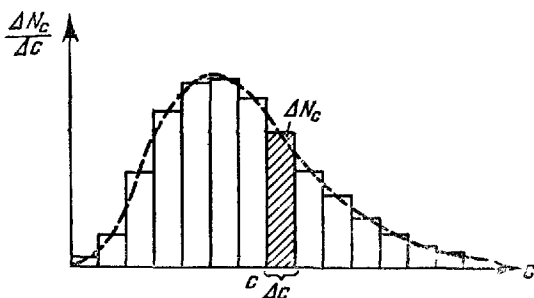


Рис. 2.17.

Заметим, что сумма площадей всех прямоугольников равна сумме всех ΔN_c , т. е. равна полному числу молекул N .

Разбив ось абсцисс на интервалы Δc (например, от 0 до 1 м/с, от 1 до 2 м/с и т. д.) и построив на каждом из этих интервалов соответствующий ему прямоугольник высотой $\Delta N_c / \Delta c$, мы получим

наглядное изображение распределения числа молекул по скоростям. Более высокие прямоугольники показывают, что данное значение скорости c (точнее, интервала скоростей от c до $c + \Delta c$) встречается чаще, так как молекул, обладающих такими скоростями, больше, чем молекул с другими значениями скорости.

Разбивая ось абсцисс на достаточно малые интервалы и переходя к пределу, т. е. заменяя приращения дифференциалами, мы заменим ступенчатую линию сплошной кривой

$$\frac{dN_c}{dc} = f(c), \quad (20.7)$$

изображенной на рис. 2.17 пунктиром. Эта кривая является изображением функции $f(c)$, называемой функцией распределения молекул по скоростям.

Как и ранее, сумма всех dN_c , равная полному числу молекул N , изобразится площадью, заключенной между кривой $f(c)$ и осью абсцисс.

Теоретическое выражение функции распределения по скоростям молекул идеального газа при тепловом равновесии (20.7) было впервые получено Максвеллом в 1860 г.

с помощью применения методов теории вероятности. Позднее Больцман дал более строгое обоснование полученного Максвеллом вывода. Не останавливаясь на громоздких вычислениях, приведем окончательный результат:

$$dN_c = f(c) dc = N \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 dc, \quad (20.8)$$

где N — полное число молекул в объеме. Максвелловская функция распределения молекул по скоростям $f(c)$ изображена на рис. 2.18. Эта функция стремится к нулю при $c \rightarrow 0$ и $c \rightarrow \infty$. Следовательно, относительное число молекул в газе, обладающих очень малыми или очень большими скоростями (по сравнению со средними), ничтожно мало.

Функция $f(c)$ имеет максимум при значении скорости, равном

$$c_v = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}, \quad (20.9)$$

являющимся наиболее вероятным значением скорости. Молекулы со скоростями, близкими к c_v , встречаются в газе особенно часто.

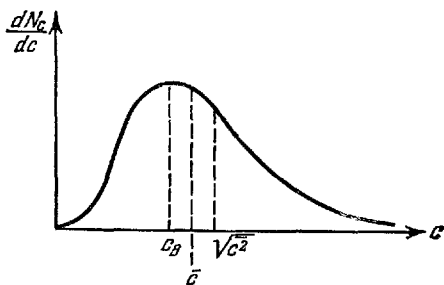


Рис. 2.18.

Кривая (20.8) несимметрична относительно c_v , и в газе имеется сравнительно небольшое число молекул с очень большими скоростями. Поэтому средняя арифметическая \bar{c} и средняя квадратичная $\sqrt{\bar{c}^2}$ скорости сдвинуты относительно нее несколько вправо. Вычисления показывают, что

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (20.10)$$

$$\sqrt{\bar{c}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad (20.11)$$

$$c_v : \bar{c} : \sqrt{\bar{c}^2} = 1 : 1,13 : 1,22. \quad (20.12)$$

При возрастании температуры средняя скорость \bar{c} и наиболее вероятная скорость c_v увеличиваются пропорционально \sqrt{T}

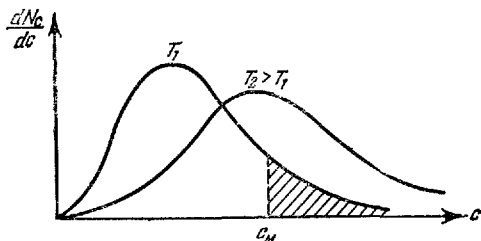


Рис. 2.19.

и максимум распределения (20.8) сдвигается вправо, как это показано на рис. 2.19. При этом число медленных молекул (малые c) убывает, а число быстрых возрастает, но площадь под кривой $f(c)$, равная полному числу всех молекул газа N , остается постоянной.

Хотя относительное число наиболее быстрых молекул с энергиями, значительно превышающими среднюю,

$$\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = \frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad (20.13)$$

ничтожно мало, в ряде случаев они играют исключительно важную роль. Так, при химических реакциях в первую очередь реагируют эти, обладающие наибольшей кинетической энергией, молекулы, и скорость реакции прямо пропорциональна их числу. Для определения числа N_m молекул, скорости которых превышают заданную величину c_m (а энергия — величину $\epsilon_m = mc_m^2/2$), необходимо найти заштрихованную на рис. 2.19 площадь «хвоста» максвелловского распределения. Вычисления дают, что

$$N_m \approx N e^{-\frac{mc_m^2}{2kT}} = N e^{-\frac{\epsilon_m}{kT}}. \quad (20.14)$$

Отсюда видно, что, например, относительное число молекул, энергия которых превышает величину $\epsilon_m = 2\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = 3kT$, равно $e^{-\frac{3kT}{kT}} = e^{-3} \approx 1/20$, т. е. составляет 5%, а величину $4\bar{\epsilon}_{\text{пост}} = 6kT$, равно $e^{-\frac{6kT}{kT}} = e^{-6} \approx 1/400$, т. е. составляет 0,25%.

С увеличением температуры показательная функция (20.14) очень круто возрастает. Это объясняет резкое увеличение скорости химических реакций с повышением температуры.

При каждом столкновении молекул в газе изменяются не только направления, но и величины скоростей обеих сталкивающихся молекул. Скорости одних молекул при этом увеличиваются, а других — уменьшаются. Но число молекул, скорости которых лежат в любом определенном интервале скоростей Δc , не меняется. Если в результате столкновений в единицу времени Δt молекул, обладавших скоростью в интервале Δc , изменят свою скорость, то ровно столько же молекул, обладавших раньше другими скоростями, приобретут в результате столкновений скорость в пределах Δc . *Раз установившееся максвелловское распределение по скоростям в дальнейшем сохраняется.*

Более того, как показал Больцман, в результате взаимодействия между молекулами, *каким бы ни было исходное распределение скоростей молекул, в конце концов (как правило, весьма быстро) устанавливается максвелловское распределение.*

При этом, конечно, не имеются в виду относительно малые отклонения от максвелловского распределения — флуктуации, неизбежные в силу хаотичного движения молекул. Максвелловское распределение есть статистический закон, верный с тем большей точностью, чем большее число молекул находится в газе.

§ 21. Газ в поле тяжести. Барометрическая формула

Благодаря наличию хаотического теплового движения молекулы газа распределяются по всему предоставленному ему объему, равномерно заполняя последний только в том случае, если на молекулы газа не действуют внешние силы. Атмосферный воздух, окружающий Землю, не ограничен никакими стенками, но не разлетается по всему мировому пространству. Этому препятствует сила земного притяжения.

С другой стороны, при отсутствии теплового движения ($T = 0$) каждая отдельная молекула газа по законам механики должна была бы падать вниз. Все молекулы газа должны были бы скопиться у поверхности земли, где их потенциальная энергия и минимальна.

Благодаря борьбе этих двух взаимно противоположных тенденций устанавливается подвижное равновесие, при котором концентрация молекул воздуха n у поверхности земли максимальна и постепенно уменьшается с высотой. Из выведенного в § 18 соотношения

$$p = nkT \quad (21.1)$$

следует, что по мере подъема над уровнем земли и уменьшения n будет также уменьшаться и атмосферное давление. Зависимость