

Лекция 13

Тема: Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов. Статистическое распределение. Закон Максвелла о распределении молекул идеального газа по скоростям

Для вывода основного уравнения молекулярно-кинетической теории рассмотрим одноатомный идеальный газ. Предположим, что молекулы газа движутся хаотически, число взаимных столкновений между молекулами газа пренебрежимо мало по сравнению с числом ударов о стенки сосуда, а соударения молекул со стенками сосуда абсолютно упругие. Выделим на стенке сосуда некоторую элементарную площадку ΔS (рис. 1) и вычислим давление, оказываемое на эту площадку. При каждом соударении молекула, движущаяся перпендикулярно площадке, передает ей импульс $m_0 v - (-m_0 v) = 2 m_0 v$, где m_0 - масса молекулы, v - ее скорость. За время Δt площадке ΔS достигнут только те молекулы, которые заключены в объеме цилиндра с основанием ΔS и высотой $v \Delta t$

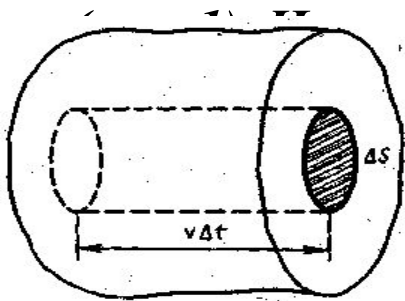


Рисунок 1

этих молекул равно $n \Delta S v \Delta t$ (n — концентрация молекул). Однако, учитывать, что реально молекулы движутся к площадке под разными углами и имеют различные скорости, причем импульс молекул при каждом соударении меняется.

Для упрощения расчетов хаотическое движение

молекул заменяют движением вдоль трех взаимно

перпендикулярных направлений, так что в любой момент времени вдоль каждого из них движется $1/3$ молекул, причем половина молекул $1/6$ движется вдоль данного направления в одну сторону, половина — в противоположную.

Тогда число ударов молекул, движущихся в заданном направлении, о площадку ΔS будет $1/6 n\Delta S v \Delta t$. При столкновении с площадкой эти молекулы передадут ей импульс

$$\Delta P = 2mv_0 \cdot 1/6 n\Delta S v \Delta t = 1/3 nm_0 v^2 \Delta S \Delta t.$$

Тогда давление газа, оказываемое им на стенку сосуда,

$$p = \Delta P / (\Delta t \Delta S) = 1/3 nm_0 v^2 \quad (1)$$

Если газ в объеме V содержит N молекул, движущихся со скоростями v_1, v_2, \dots, v_N , то целесообразно рассматривать **среднюю квадратичную скорость**

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}. \quad (2)$$

характеризующую всю совокупность молекул газа. Уравнение (1) с учетом (2) примет вид

$$p = 1/3 nm_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2 \quad (3)$$

Выражение (3) называется **основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеальных газов**. Точный расчет с учетом движения молекул по всевозможным направлениям дает ту же формулу.

Учитывая, что $n = N/V$, получим

$$pV = 1/3 Nm_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2, \quad (4)$$

$$pV = 2/3 N \frac{m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2} = 2/3 E, \quad (5)$$

где E - суммарная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа.

Так как масса газа $m = Nm_0$, то уравнение (4) можно переписать в виде

$$pV = 1/3 m \langle v_{\text{KB}} \rangle^2.$$

Для одного моля газа $m = M$ (M — молярная масса), поэтому

где V_m - молярный объем. С другой стороны, по уравнению Клапейрона - Менделеева, $pV_m = RT$. Таким образом,

$$RT = 1/3 M \langle v_{\text{KB}} \rangle^2,$$

откуда

$$\langle v_{\text{KB}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (6)$$

Так как $M = m_0 N_A$, где m_0 - масса одной молекулы, а N_A - постоянная Авогадро, то из уравнения (6) следует, что

$$\langle v_{\text{KB}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{m_0 N_A}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}, \quad (7)$$

где $k = R/N_A$ - постоянная Больцмана.

Средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа (использовали формулы (5) и (7)) пропорциональна термодинамической температуре и зависит только от нее.

$$\langle \epsilon_0 \rangle = E/N = m_0 \langle v_{\text{KB}} \rangle^2 / 2 = 3/2 kT \quad (8)$$

Из этого уравнения следует, что при $T=0$ $\langle \epsilon_0 \rangle = 0$, т. е. при 0 К прекращается поступательное движение молекул газа, а следовательно, его давление равно нулю. Таким образом, термодинамическая температура является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа, и формула (8) раскрывает молекулярно-кинетическое толкование температуры.

При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории молекулам задавали различные скорости. В результате многократных соударений скорость каждой молекулы изменяется по модулю и направлению. Однако из-за хаотического движения молекул все направления движения являются равновероятными, т. е. в любом направлении в среднем движется одинаковое число молекул.

По молекулярно-кинетической теории, как бы ни изменялись скорости молекул при столкновениях, средняя квадратичная скорость молекул массой m_0 в газе, находящемся в состоянии равновесия при $T = \text{const}$, остается постоянной и равной $\langle v_{\text{КВ}} \rangle = \sqrt{3kT/m_0}$

Это объясняется тем, что в газе, находящемся в состоянии равновесия, устанавливается некоторое стационарное, не меняющееся со временем распределение молекул по скоростям, которое подчиняется вполне определенному статистическому закону. Этот закон теоретически выведен Дж. Максвеллом. При выводе закона распределения молекул по скоростям Максвелл предполагал, что газ состоит из очень большого числа N тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при одинаковой температуре. Предполагалось также, что силовые поля на газ не действуют.

Закон Максвелла описывается некоторой функцией $f(v)$, называемой функцией распределения молекул по скоростям. Если разбить диапазон скоростей молекул на малые интервалы, равные dv то на каждый интервал скорости будет приходиться некоторое число молекул $dN(v)$, имеющих скорость, заключенную в этом интервале. Функция $f(v)$, определяет относительное число молекул $dN(v)/N$, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$, т. е.

$$dN(v)/N = f(v) dv,$$

откуда

$$f(v) = dN(v) / N dv$$

Применяя теории вероятностей, Максвелл нашел функцию $f(v)$ – закон о распределений молекул идеального газа по скоростям:

$$f(v) = 4\pi(m_0/2\pi kT)^{3/2} v^2 \exp[-m_0 v^2/(2kT)] \quad (9)$$

Из (9) видно, что конкретный вид функции зависит от рода газа (от массы молекулы) и от параметра состояния (от температуры T).

(9) приведен на рис. 2. Так как при возрастании v $\exp[-m_0 v^2/(2kT)]$ уменьшается быстрее, чем растет множитель v^2 , начинаясь от нуля, достигает максимума при v_0 и затем стремится к нулю. Кривая несимметрична относительно v_0 .

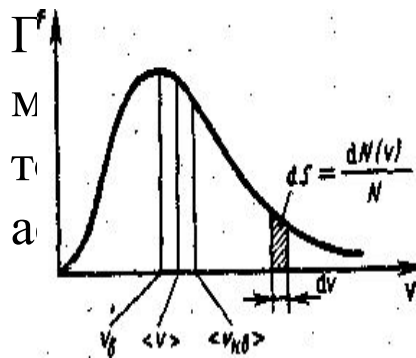


Рисунок 2

Относительное число молекул $dN(v)/N$, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$, находится как площадь заштрихованной полоски на рис. 2. Площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс, равна единице. Это означает, что функция $f(v)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{\infty} f d(v) dv = 1$$

Скорость, при которой функция распределения молекул идеального газа по скоростям максимальна, называется **наиболее** вероятной скоростью. Значение наиболее вероятной скорости можно найти продифференцировав выражение (9) получим

$$v_b = \sqrt{2kT/m_0} = \sqrt{2RT/M}. \quad (10)$$

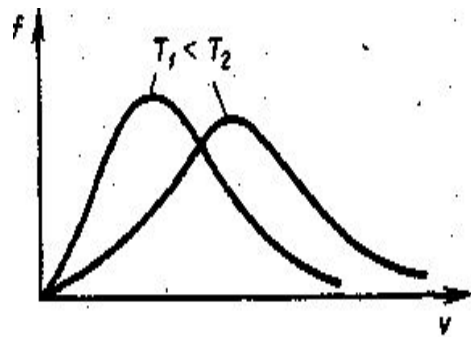


Рисунок 3

Из формулы (10) следует, что при повышении температуры максимум функции распределения молекул по скоростям (рис. 3) сместится вправо (значение наиболее вероятной скорости становится больше). Однако площадь, ограниченная кривой, остается неизменной, поэтому при повышении температуры кривая распределения молекул по скоростям будет растягиваться и понижаться.

Средняя скорость молекулы $\langle v \rangle$ (средняя арифметическая скорость) определяется по формуле

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN(v) = \int_0^{\infty} v f(v) dv.$$

Подставляя сюда $f(v)$ и интегрируя, получаем

$$\langle v \rangle = \sqrt{8kT/(\pi m_0)} = \sqrt{8RT/(\pi M)}. \quad (11)$$