Основы молекулярно-кинетической теории

Все тела состоят из молекул, находящихся в беспрерывном хаотическом движении, скорость которого зависит от температуры.

Данное движение молекул и определяет свойства тел. Чтобы найти движение всех молекул тела надо решить совместно систему уравнений Ньютона для этих молекул.

Однако, число молекул огромно, поэтому для описания свойств тел используется не динамический метод, требующий детального знания о движении молекул, а статистический метод, в котором свойства тел объясняются как усредненный результат действия всех молекул.

Совокупность макротел, обменивающихся энергией между собой и внешней средой, называется термодинамической системой.

Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами – температурой, давлением, объемом и т.д.

Если эти параметры не меняются со временем, то говорят, что система находятся в состоянии термодинамического равновесия.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов

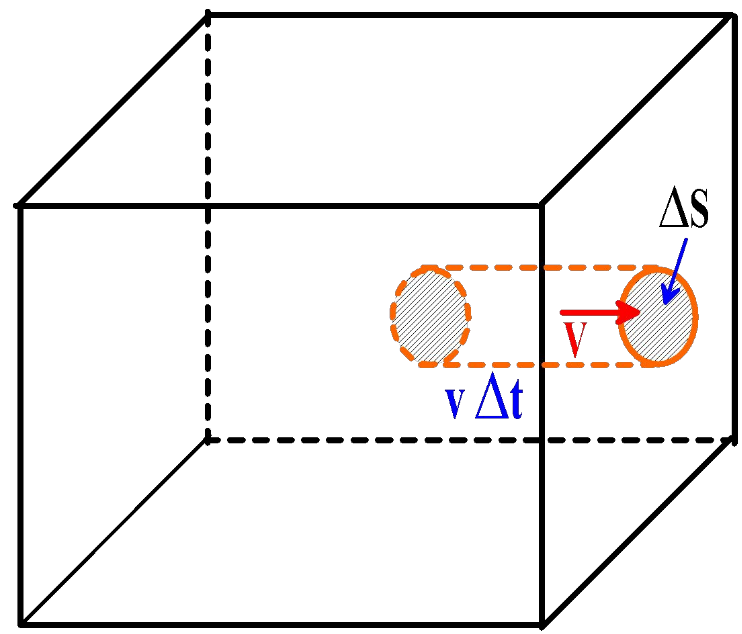
Получим уравнение состояния идеального газа, исходя из молекулярно-кинетических представлений.

Рассмотрим газ, находящийся в некотором сосуде. Будем считать, что соударения молекул газа со стенками сосуда *абсолютно упругие*. Найдем давление, оказываемое газом на стенки сосуда.

Выделим на стенке сосуда площадку ΔS. Каждая молекула, движущаяся перпендикулярно к площадке, при соударении передает ей импульс, равный

$$\Delta\vec{p} = m_0\vec{v} - (-m_0\vec{v}) = 2m_0\vec{v}$$

где m_0 – масса молекулы, v – ее скорость. За время Δt площадку достигнут молекулы,находящиеся внутри цилиндра с основанием ΔS и высотой $v\Delta t$.



Если n – концентрация молекул в газе, то число молекул в цилиндре равно $n\Delta Sv\Delta t$, а импульс, переданный ими площадке ΔS за время Δt, равен

$$\Delta p = 2nm_0\Delta Sv^2\Delta t$$

В действительности, разные молекулы движутся с разными по величине и направлениями скоростями к площадке ΔS. Это хаотическое движение можно приближенно заменить равновероятным движением молекул вдоль положительных и отрицательных направлений осей x, y, z.

В одну сторону – в сторону площадки движется 1/6 часть от всех молекул. Переданный ими средний импульс площадке ΔS равен

$$\langle \Delta p \rangle = \frac{1}{3} m_0 n \Delta S \Delta t \langle v^2 \rangle$$

здесь $\langle v^2 \rangle$ - средний квадрат модуля скорости, равный

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i v_i^2$$

где N – число молекул внутри сосуда, v_i – скорости отдельных молекул.

Разделив средний импульс $\langle \Delta p \rangle$ на время Δt, получим силу, с которой газ давит на площадку ΔS

$$F = \frac{\langle \Delta p \rangle}{\Delta t}$$

В свою очередь, разделив силу F на площадь ΔS, получим давление газа на стенки сосуда

$$P = \frac{F}{\Delta S} = \frac{n}{3} m_0 \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \langle \qquad \rangle \qquad (10.3.1)$$

основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Здесь $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v^2 \rangle$ - среднее значение кинетической энергии поступательного движения молекул.

Формула (10.3.1) раскрывает физический смысл давления – оно определяется средним значением кинетической энергии молекул.

Сравнивая формулу (10.3.1) с формулой (10.2.4), получаем

$$nkT = \frac{2}{3} n \langle \ _{\text{пост}} \rangle \qquad (10.3.2)$$

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Следовательно, *температура является мерой средней кинетической энергии молекул*.

Элементы теории вероятностей

При статистическом описании свойств термодинамических систем используются понятия теории вероятностей. Рассмотрим некоторые положения этой теории.

Случайными называются события, условия наступления которых неизвестны, и которые поэтому нельзя с определенностью предсказать.

Пусть случайная величина принимает дискретный набор значений $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_n$. Выполним N измерений. Если из этого числа измерений значение x_i было обнаружено N_i раз, то вероятностью события x_i называют величину

$$\boxed{P_i = \lim_{N\to\infty}\frac{N_i}{N}} \qquad (10.4.1)$$

Поскольку $\sum_{i=1}^{n} N_i = N$ то $\sum_{i=1}^{n} P_i = \sum_{i=1}^{n}\frac{N_i}{N} = 1$

Рассмотрим сложное событие, состоящее в том, что в нем обнаруживаются два значения x_i и x_k в два разных момента. Вероятность получить результат x_i либо x_k равна

$$P_{(i\ \text{или}\ k)} = \lim_{N\to\infty}\frac{N_i + N_k}{N} = P_i + P_k \qquad (10.4.2)$$

Это равенство выражает собой теорему сложения вероятностей – *вероятности несовместимых событий складываются*.

Если две случайные величины x и y могут быть определены одновременно, так что измерение величины x не влияет на результат измерения величины y, то вероятность обнаружения двух событий равна

$$P(x,y) = P(x)\cdot P(y) \qquad (10.4.3)$$

Это теорема об умножении вероятностей – *вероятность появления двух независимых друг от друга событий равна произведению вероятностей этих событий*.

Зная результаты измерений случайной величины можно найти ее среднее значение

$$\langle \mathbf{x} \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n} \mathbf{N_i x_i} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{P_i x_i} \qquad \mathbf{(10.4.4)}$$

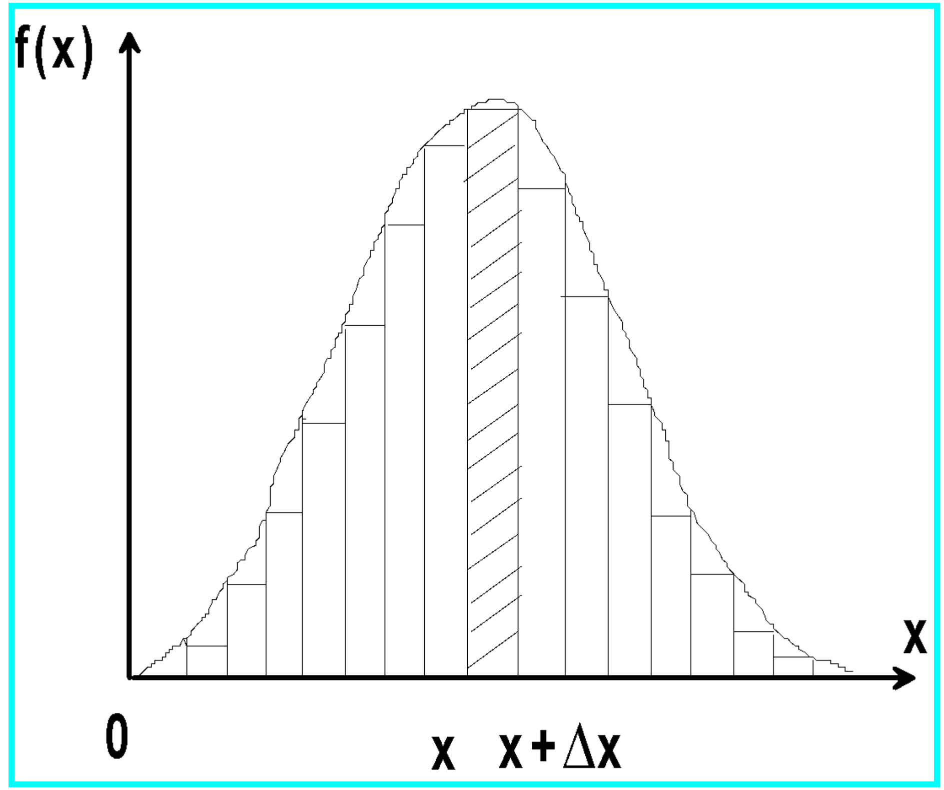
Пусть теперь случайная величина **x** принимает непрерывный ряд значений. Разобьем область ее изменения на малые интервалы Δx. Выполним **N** измерений. Обозначим через $\Delta N(x)$ – число попаданий величины **x** в некоторый интервал $x \div x + \Delta x$. Тогда вероятность обнаружения случайной величины в данном интервале равна

$$\Delta P_x = \frac{\Delta N(x)}{N}$$

Составим отношение этой вероятности к ширине интервала

$$f(x) = \frac{\Delta P_x}{\Delta x} \qquad \mathbf{(10.4.5)}$$

Построим график функции ***f(x)*****. Он представляет собой ступенчатую кривую, называемую гистограммой.**



Величина площади некоторого прямоугольника

$$\Delta P_x = f(x)\Delta$$

равна вероятности обнаружения случайной величины в интервале **$x \div x + \Delta x$.**

В пределе $\Delta x \to 0$ гистограмма превращается в гладкую кривую ***f(x)*****, которая называется** ***функцией распределения вероятностей*****.**

Из определения (10.4.5) следует, что ***f(x)*** **- есть вероятность нахождения случайной величины в единичном интервале, поэтому** ***f(x)*** **является** ***плотностью вероятности*****.**

Полная вероятность нахождения случайной величины должна равняться 1. Ей отвечает площадь под всей кривой *f(x)*, отсюда получаем условие нормировки *f(x)*

$$\int dP_x = \int f(x)dx = 1$$

Зная функцию распределения вероятностей *f(x)*, можно найти среднее значение непрерывной случайной величины

$$\langle x \rangle = \int x dP_x = \int x f(x) dx \qquad (10.4.6)$$

Аналогично находится среднее значение произвольной функции *A(x)* от случайной величины *x*

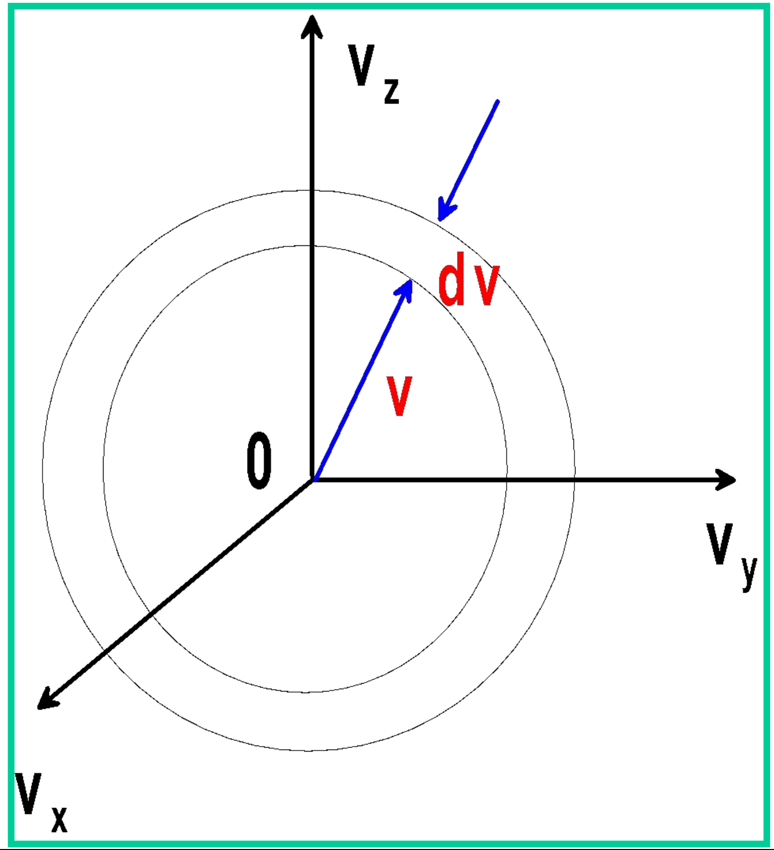
$$\langle A(x) \rangle = \int A(x) f(x) dx \qquad (10.4.7)$$

Распределение Максвелла

Рассмотрим идеальный газ. В результате соударений его молекулы находятся в хаотическом движении и беспрерывно меняют направление своих скоростей.

Однако в состоянии равновесия в любом направлении движется одинаковое число молекул и устанавливается стационарное распределение молекул по скоростям (Максвелл , 1859 г.).

Введем пространство скоростей, в котором каждой молекуле отвечает своя точка. В состоянии равновесия плотность точек в таком пространстве зависит только от модуля скорости и не меняется во времени. Поэтому она является сферически симметричной функцией.



Обозначим плотность точек через $f(v)$ - она равна вероятности того, что модуль скорости молекулы равен значению v в единичном объеме пространства скоростей около v.

Если N – полное число молекул в газе, то число молекул, имеющих модуль скорости v в единичном объеме пространства скоростей, равно $Nf(v)$.

Выделим малый объем $dv_x dv_y dv_z$ вблизи конца вектора скорости $\vec{v}$. Число молекул, скорости которых находятся внутри этого объема, равно $dN(v_x,v_y,v_z) = Nf(v)dv_x dv_y dv_z$. Разделив его на полное число молекул N, получим вероятность обнаружения проекций скоростей молекул в интервалах $v_x \div v_x + dv_x$; $v_y \div v_y + dv_y$; $v_z \div v_z + dv_z$

$$dP(v_x, v_y, v_z) = dN(v_x, v_y, v_z)/N = f(v)dv_x dv_y dv_z \qquad (10.5.1)$$

Малый объем $dv_x dv_y dv_z$ находится между сферами с радиусами v и $v+dv$.

Объем сферического слоя равен $4\pi v^2 dv$, а число молекул в нем равно

$$dN'(v) = N f(v) 4\pi v^2 dv$$

Разделив $dN'(v)$ на полное число молекул газа N, получим вероятность того, что модуль скорости молекулы имеет значение в интервале $v \div v + dv$

$$dN'(v)/N = f(v) 4\pi v^2 dv = dP(v)$$

Разделив $dP(v)$ на dv, находим

$$dP(v)/dv = f(v)4\pi v^2 = F(v) \qquad (10.5.3)$$

Функция $F(v)$ - дает вероятность того, что модуль скорости молекулы равен v в единичном интервале скоростей около v.

Поэтому $F(v)$ - и есть функция распределения молекул по скоростям.

Найдем ее конкретный вид.

Для этого введем в рассмотрение вероятности того, что молекула имеет проекции скоростей в интервалах

$$v_x \div v_x + dv_x \qquad v_y \div v_y + dv_y \qquad v_z \div v_z + dv_z$$

$$dP(v_x) = \phi(v_x)dv_x \qquad dP(v_y) = \phi(v_y)dv_y \qquad dP(v_z) = \phi(v_z)dv_z$$

В силу равноправности движения молекул во всех направлениях вид трех функций $\phi(v_x)$, $\phi(v_y)$, $\phi(v_z)$ должен быть одинаковым.

Кроме того, проекции скоростей v_x, v_y, v_z являются статистически независимыми друг от друга событиями. Поэтому по теореме об умножении вероятностей получаем, что вероятность нахождения проекций скоростей в интервалах

$$v_x \div v_x + dv_x \qquad v_y \div v_y + dv_y \qquad v_z \div v_z + dv_z$$

равна

$$dP(v_x, v_y, v_z) = dP(v_x)dP(v_y)dP(v_z) = \phi(v_x)\phi(v_y)\phi(v_z)dv_x dv_y dv_z$$

Сравнивая с (10.5.1), находим

$$f(v) = \phi(v_x)\phi(v_y)\phi(v_z) \qquad (10.5.4)$$

Логарифмируя, получаем

$$\ln f = \ln\phi\,(v_x) + \ln\phi(v_y) + \ln\phi(v_z)$$

Возьмем частные производные от последнего выражения. Сначала продифференцируем по v_x

$$(\ln f)'_{v_x} = \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial v_x} = \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial v_x}$$

$$(\ln \varphi)'_{v_x} = \frac{1}{\varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial v_x}$$

поскольку

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

то

$$\frac{\partial f}{\partial v}\frac{1}{f v} = \frac{\partial \varphi}{\partial v_x}\frac{1}{\varphi v_x}$$

В последнем выражении слева и справа стоят функции от разных независимых переменных v и v_x. Поэтому их равенство может быть лишь когда они обе равны одной и той же константе.

Обозначая эту константу через **- α** , получаем

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{v}_x} \frac{1}{\varphi \mathbf{v}_x} = -\alpha$$

Данное соотношение является дифференциальным уравнением первого порядка, интегрируем его

$$\int \frac{d\varphi}{\varphi} = -\alpha \int \mathbf{v}_x d\mathbf{v}_x$$

$$\ln \varphi = -\frac{\alpha}{2} \mathbf{v}_x^2 + \ln C$$

$$\varphi(\mathbf{v}_x) = C \exp(-\frac{\alpha}{2} \mathbf{v}_x^2)$$

Аналогичные выкладки дают выражения для других функций

$$\varphi(\mathbf{v}_y) = C\exp(-\frac{\alpha}{2}\mathbf{v}_y^2)$$

$$\varphi(\mathbf{v}_z) = C\exp(-\frac{\alpha}{2}\mathbf{v}_z^2)$$

Поэтому

$$f(\mathbf{v}) = C^3\exp(-\frac{\alpha}{2}(\mathbf{v}_x^2 + \mathbf{v}_y^2 + \mathbf{v}_z^2)) = C^3\exp(-\frac{\alpha}{2}\mathbf{v}^2)$$

Константу интегрирования C найдем из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\mathbf{v}_x)\,d\mathbf{v}_x = C\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha}{2}\mathbf{v}_x^2\right)d\mathbf{v}_x = 1$$

$$C = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}$$

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha}{2}\mathbf{v}^2\right)$$

Константу α найдем из расчета средних значений квадратов проекций скорости

$$\langle \mathbf{v}_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v}_x^2 \varphi(\mathbf{v}_x) d\mathbf{v}_x = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v}_x^2 \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \mathbf{v}_x^2\right) d\mathbf{v}_x =$$

$$= \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha^3}} = \frac{1}{\alpha}$$

Такие же значения имеют $\langle \mathbf{v}_y^2 \rangle$ и $\langle \mathbf{v}_z^2 \rangle$, поэтому

$$\langle \mathbf{v}^2 \rangle = \langle \mathbf{v}_x^2 \rangle + \langle \mathbf{v}_y^2 \rangle + \langle \mathbf{v}_z^2 \rangle = \frac{3}{\alpha}$$

Но ранее, (10.3.2) было получено $\frac{m\langle \mathbf{v}^2\rangle}{2} = \frac{3}{2}kT$

поэтому $\frac{m\langle \mathbf{v}^2\rangle}{2} = \frac{3m}{2\alpha} = \frac{3}{2}kT \quad \rightarrow \quad \alpha = \frac{m}{kT}$

Подставляя α **в функцию** $f(\mathbf{v})$**, а последнюю в** $F(\mathbf{v})$**, получаем**

функцию распределения молекул газа по скоростям, **которая называется распределением Максвелла**

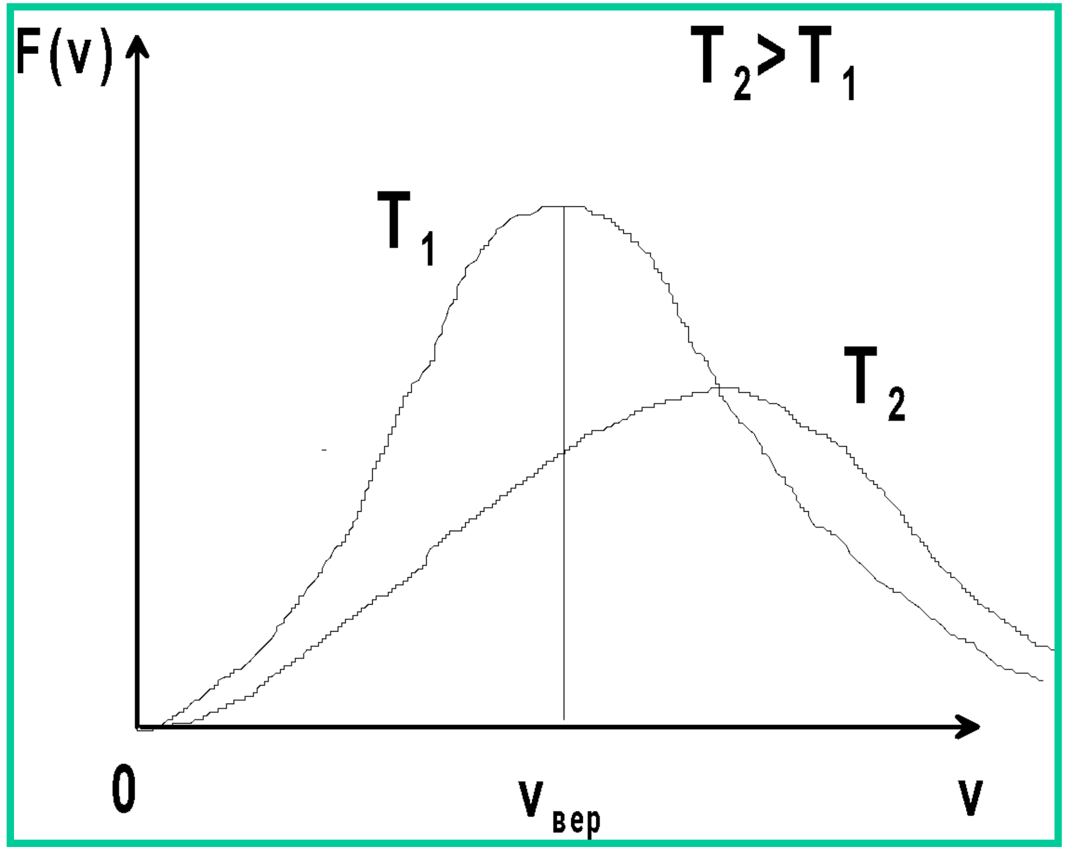
$$F(\mathbf{v}) = 4\pi\mathbf{v}^2\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}\right) \qquad (10.5.5)$$

Построим график функции распределения Максвелла для разных температур. Максимум кривой $F(\mathbf{v})$ отвечает наиболее вероятной скорости молекул

$$\frac{dF(\mathbf{v})}{d\mathbf{v}} = 0$$

$$\exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}\right)\left(2 - \frac{m\mathbf{v}^2}{kT}\right) = 0$$

$$\mathbf{v}_{вер} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \qquad \textbf{(10.5.6)}$$



Определим среднеквадратичную скорость молекулы

$$\mathbf{v}_{ср.кв.} = \sqrt{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} = \left(\int_0^\infty \mathbf{v}^2 F(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \qquad \textbf{(10.5.7)}$$

и среднюю скорость молекулы

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \int_0^\infty \mathbf{v} F(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \qquad \textbf{(10.5.8)}$$

Между этими тремя скоростями имеет место пропорция

$$\mathbf{v}_{вер} : \langle \mathbf{v} \rangle : \mathbf{v}_{ср.кв.} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} = 1 : 1.13 : 1.22$$

значит из них самая большая - среднеквадратичная скорость молекулы.

Закон распределения молекул по кинетическим энергиям

Согласно (10.5.2) и (10.5.3) число молекул в сферическом слое с радиусом v и толщиной dv равно

$$dN(\mathrm{v}) = NF(\mathrm{v})d\mathrm{v} \qquad (10.6.1)$$

Обозначим кинетическую энергию молекулы $T = m\mathrm{v}^2/2 = \varepsilon$, тогда

$$\mathrm{v} = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$$

Дифференциалы скорости и энергии связаны уравнением

$$d\,\varepsilon = d(m\mathrm{v}^2/2) = m\mathrm{v}d\mathrm{v}$$

Подставим эти выражения в исходную формулу (10.6.1).

Получим

$$dN(\varepsilon) = N4\pi\frac{2\varepsilon}{m}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\frac{d\varepsilon}{m\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}} =$$

$$= \frac{2N}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\varepsilon^{1/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)d\varepsilon = Nf(\varepsilon)d\varepsilon$$

где $f(\varepsilon)$ **– функция распределения молекул по кинетическим энергиям**

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\varepsilon^{1/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

Она равна плотности вероятности того, что молекула имеет энергию ε**.**