

2.4.3. Другий закон Фіка (нестаціонарна дифузія)

Побіжно ознайомимося з одновимірною задачею про зміну концентрації компонентів $n_j(x, t)$ суміші газів з часом внаслідок дифузії. Це буде корисним також для отримання навичок здобуття диференціальних рівнянь у частинних похідних. Нехай для спрощення математичних викладок суміш складається з двох газів: $n_1 + n_2 = n_0 = \text{const}$, усі частинки характеризуються однаковою температурою: $T = \text{const}$, на суміш не діють зовнішні сили: $F = 0$. Здобудемо рівняння, яке описує зміну концентрації $n_j(x, t)$ з часом.

Розглянемо частинки j -го гатунку, які містяться в елементарному об'ємі з поперечним перерізом S товщиною Δx . Кількість частинок j -го гатунку, які за час dt внаслідок самодифузії влетять до зазначеного об'єму крізь контур S з координатою x , який є перпендикулярним до осі $\bar{x}$, дорівнює $dN_j(x, t) = -D \frac{\partial n_j}{\partial x} \Big|_x S dt$.

Крізь такий самий контур S з координатою $x + \Delta x$ досліджуваний об'єм $S \cdot \Delta x$ за час dt полишає $dN_j(x + \Delta x, t) = -D \frac{\partial n_j}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} S dt$ частинок.

Різниця між кількістю $dN_j(x + \Delta x)$ частинок, які полишають об'єм $S \cdot \Delta x$, та кількістю $dN_j(x)$ частинок, які надходять до цього об'єму, обумовлює зміну в часі кількості частинок j -го гатунку, що знаходяться у зазначеному об'ємі:

$$\begin{aligned} \Delta N &= dN_j(x, t) - dN_j(x + \Delta x, t) = -D \frac{\partial n_j}{\partial x} \Big|_x S dt + D \frac{\partial n_j}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} S dt \\ &= S dt \left(D \frac{\partial n_j}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} - D \frac{\partial n_j}{\partial x} \Big|_x \right) = S dt \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_j}{\partial x} \right) \Delta x. \end{aligned} \quad (2.4.12)$$

Коли поділити зміну кількості частинок ΔN на об'єм $S \Delta x$, в якому ця зміна відбулась, ми здобудемо зміну концентрації в обраній точці

простору з часом: $\Delta n(x, t) = \Delta N / (S \Delta x) = dt \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_j}{\partial x} \right)$. В такий спосіб ми здобули рівняння нестаціонарної дифузії:

$$\frac{\partial n_j(x, t)}{\partial t} = + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_j}{\partial x} \right). \quad (2.4.13)$$

При цьому, якщо має місце рівність: $n_0 D = \text{const}(x)$, тобто коли коефіцієнт дифузії не залежить від координати, тоді (2.4.13) можна переписати у більш зручному для наступного аналізу вигляді:

$$\frac{1}{n_0} \frac{\partial n_j}{\partial t} = \frac{1}{n_0} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n_0 D}{n_0} \frac{\partial n_j}{\partial x} \right) = D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{n_0} \frac{\partial n_j}{\partial x} \right). \quad (2.4.14)$$

Рівняння (2.4.14) є подібним до того, яке описує явище нестаціонарної теплопровідності. З (2.4.14) видно, що з часом величина відносної концентрації $C_j = n_j / n_0$ може або зростати, або зменшуватися в залежності від форми кривої: $C_j = C_j(x)$. Це прямо витікає з рівняння для відносної концентрації:

$$\frac{\partial C_j(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2}. \quad (2.4.15)$$

Отже, концентрація частинок j -го гатунку зростає з часом, якщо $C_j = C_j(x)$ описується угнутою кривою (бо саме для такої кривої лінії має місце додатність другої похідної). А якщо ж графічна залежність $C_j = C_j(x)$ є опуклою, тоді величина C_j з часом зменшується. Рівняння (2.4.15) є прикладом параболічних диференціальних рівнянь у частинних похідних, які вивчаються у курсі математичної фізики.

2.4.4. Теплопровідність газів

Теплопровідність, разом із конвекцією та випромінюванням тепла, є одним із способів передачі теплової енергії. Всі ці нерівноважні процеси виникають внаслідок порушення умов теплової рівноваги, тобто наявності у термодинамічній системі градієнтів температури.

Кількісною характеристикою теплопровідності є **тепловий потік** Q , тобто кількість теплоти, яка переноситься внаслідок хаотичного теплового руху крізь контур S , що орієнтовано перпендикулярно до градієнта температури, за одиницю часу. Тепловий потік вимірюється в Дж/сек=Вт. Густиною теплового потоку $q = dQ/dS$ називають тепловий потік, що тече крізь контур одиничної площі. За розмірністю $[q] = \text{Вт}/\text{см}^2$.

Порахуємо тепловий потік в наступному випадку. Нехай температура ідеального газу змінюється вздовж осі $\vec{x}$. Розташуємо контур площею S поперек осі $\vec{x}$ в місці з координатою $x = x_0$. Молекулярно-кінетична теорія коефіцієнта теплопровідності ідеального газу полягає в наступному. Ґрунтуючись на тих самих міркуваннях, що і у підрозділі 2.4.1, вважаємо, що кількість частинок N , які за одиницю часу перетинають контур площею S зліва праворуч, дорівнює: $N = nSV_T/6$. Кожна з молекул газу в середньому переносить енергію ε , яку за теоремою про рівномірний розподіл енергії можна порахувати в такий спосіб: $\varepsilon = ikT/2$, де i – це кількість ступенів вільності. Таким чином, кількість теплової енергії, що її переносять молекули ідеального газу крізь контур в зазначеному напрямку за час dt , дорівнює:

$$\Delta Q_+ = \frac{nV_T}{6} S dt \cdot \frac{ikT}{2}. \quad (2.4.16)$$

Оскільки температура газу залежить від координати x , виникає питання, яку саме температуру слід використовувати у формулі (2.4.15). Для відповіді на це питання скористаємося наступними міркуваннями.

Молекули, які перетинають контур, характеризуються температурою того місця, в якому вони востаннє провзаємодіяли з

молекулами фонового газу, тобто вони несуть температуру того газу, з яким востаннє зіткнулися. Як відомо, відстань, яку в середньому молекули проходять без зіткнень, називають довжиною вільного пробігу λ . Отже, температуру T у формулі (2.4.16) слід обчислювати лівіше від точки спостереження на одну довжину вільного пробігу λ , тобто в точці $x = x_0 - \lambda$.

Аналогічно можна записати вираз для кількості тепла, яке переноситься частинками крізь цей перетин ліворуч (проти осі $\vec{x}$). Він є подібним до (2.4.16), лише температуру слід брати у точці $x = x_0 + \lambda$. Це пояснюється тим, що частинки, які рухаються ліворуч крізь перетин S , востаннє зазнали зіткнень праворуч від контуру на відстані, що в середньому дорівнює довжині вільного пробігу. Тобто, зліва праворуч за час dt внаслідок хаотичного теплового руху молекул ідеального газу крізь контур S переноситься:

$$\Delta Q_- = \frac{nV_T}{6} S dt \cdot \frac{ikT(x_0 + \lambda)}{2}. \quad (2.4.17)$$

Аналогічно тому, як це було у випадку дифузії, результуючу кількість тепла порахуємо як різницю того, що перенесено праворуч, і того, що перенесено йому назустріч: $\Delta Q = \Delta Q_+ - \Delta Q_-$. Обчислимо її, розкладаючи величину температури в ряд Тейлора за малою величиною λ в околі точки спостереження x_0 :

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \frac{ikV_T nS}{12} dt [T(x_0 - \lambda) - T(x_0 + \lambda)] \\ &= \frac{ikV_T nS}{12} dt \left[\left(T(x_0) - \lambda \frac{dT}{dx_0} \right) - \left(T(x_0) + \lambda \frac{dT}{dx_0} \right) \right] \\ &= \frac{ik\lambda V_T n}{-6} S dt \frac{dT}{dx} \Big|_{x_0}. \end{aligned} \quad (2.4.18)$$

Визначимо тепловий потік, що переноситься крізь площу S , яку розташовано поперек осі $\vec{x}$ в точці спостереження x_0 :

$$Q = -\kappa S \frac{dT}{dx} \Big|_{x_0}. \quad (2.4.19)$$

Тут κ – це коефіцієнт теплопровідності, для моделі ідеального газу він дорівнює:

$$\kappa = \frac{iknV_T\lambda}{6} \propto \frac{\sqrt{T}}{\sigma}. \quad (2.4.20)$$

Якщо скористатися визначенням внутрішньої енергії однієї частинки: $U = ikT/2$, то можна вирахувати питому теплоємність цього газу за

$$\text{умов теплопередачі при сталому значенні об'єму: } c_V = \frac{n}{\rho} \frac{dU}{dT} \Big|_V = \frac{N}{m} \frac{ik}{2} = \frac{ik}{2m_0}, \text{ а потім переписати коефіцієнт теплопровідності}$$

ідеального газу (2.4.20) в інший спосіб: $\kappa = V_T \lambda c_V \rho / 3$.

Експериментально явище теплопровідності вивчав Фур'є, який і вивів закон, що визначає пропорційність теплового потоку до градієнта температури:

$$Q \propto \text{grad}(T). \quad (2.4.21)$$

З закону Фур'є (2.4.21) можна зробити висновок, що для реалізації явища теплопровідності в системі має бути неоднорідний профіль температури ($\text{grad } T \neq 0$). При цьому тепло переноситься від гарячого місця термодинамічної системи до її холодного, тобто в напрямку, що є протилежним до $\text{grad } T$. Для моделі ідеального газу коефіцієнт теплопровідності є пропорційним до $\sqrt{T}$.

Тепловий опір. Як відомо, аналогія – це потужний метод пізнання у фізиці. Скористаємося ним, щоб показати подібність явищ перенесення тепла та електричних зарядів. Нагадаємо, що в електриці потік електричних зарядів – сила струму I , тобто заряд, що за одну секунду протікає крізь перетин S дроту довжиною Δx з питомою

електропровідністю γ під дією різниці потенціалів $\Delta\phi$, визначається законом Ома: $I = \Delta\phi/R$. Тут електричний опір $R = \frac{1}{\gamma} \frac{\Delta x}{S}$.

Перепишемо тепловий потік (2.4.19) в такій формі, що є аналогічною до закону Ома:

$$|Q| = \kappa S \frac{\Delta T}{\Delta x} = \Delta T \cdot \left(\frac{1}{\kappa} \frac{\Delta x}{S} \right)^{-1}. \quad (2.4.22)$$

Закон Ома є аналогічним до формули (2.4.22): електричний струм I є аналогічним до теплового потоку Q ; різниця потенціалів $\Delta\phi$ на кінцях дроту є причиною електричного струму, а різниця температур ΔT є причиною теплового потоку. Завершуючи перелік цієї низки аналогій, зазначимо, що електричний опір R є аналогічним до коефіцієнта

$$R_T = \frac{1}{\kappa} \frac{\Delta x}{S}, \text{ який природно назвати тепловим опором.}$$

Коефіцієнт температуропровідності. Цей коефіцієнт виникає в задачах про нестационарну теплопровідність, в яких тепловий потік змінюється з часом. Тому розглянемо цю задачу побіжно. Для спрощення задачі, як і в попередніх випадках, розглянемо одновимірний випадок, тобто вважаємо, що температура системи змінюється в одному напрямку, який позначимо $\vec{x}$. Виділимо елементарний об'єм перетином S і товщиною dx , чий лівий край визначається координатою x_0 , а правий – $x_0 + dx$. Порахуємо зміну температури цього об'єму з часом. За час dt до обраного об'єму внаслідок теплопровідності надходить кількість тепла $q(x_0)Sdt$, а витікає $q(x_0 + \Delta x)Sdt$, тут q – густина потоку тепла. Отже, в об'ємі $S\Delta x$ за час dt внаслідок теплопровідності кількість тепла змінюється на таку величину: $\Delta Q = q(x_0)Sdt - q(x_0 + \Delta x)Sdt = -Sdt[q(x_0 + \Delta x) - q(x_0)] = -Sdt \cdot \text{grad}(q)\Delta x$. Оскільки газ в обраному об'ємі не виконує жодної роботи, накопичення тепла призводить до зростання внутрішньої енергії, а отже, і температури газу в цьому елементарному об'ємі на величину $\Delta T = \Delta Q / (\rho c_V S \Delta x) = -dt \cdot \text{grad}(q) / (\rho c_V)$. Тим самим ми знову здобули рівняння нестационарної теплопровідності:

$$c_V \rho \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial q}{\partial x_0} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) \Big|_{x_0}. \quad (2.4.23)$$

Якщо коефіцієнт теплопровідності не залежить від координати, $\partial \kappa / \partial x = 0$, тоді рівняння теплопровідності спрощується:

$$\frac{dT}{dt} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (2.4.24)$$

де $\chi = \kappa / (\rho C_V)$ – це коефіцієнт температуропровідності, який має ту саму розмірність, що й коефіцієнт дифузії: $[\chi] = m^2 / c$. Для моделі ідеального газу коефіцієнт температуропровідності залежить від термодинамічних параметрів у наступний спосіб:

$\chi = \frac{V_T \lambda}{3} = \frac{V_T}{3n\sigma} \propto \frac{T^{3/2}}{P\sigma}$. За своїм фізичним змістом, коефіцієнт χ – це швидкість зміни температури в тій точці середовища, в якій залежність $T(x)$ є такою, що $\partial^2 T / \partial x^2 = 1$.

2.4.5. Внутрішнє тертя

Явище внутрішнього тертя виникає в термодинамічних системах, де є відносний направлений рух однієї макрочастини системи відносно іншої. Розглянемо приклад: нехай між двома паралельними пластинами знаходиться газ. Якщо одну з пластин почати рухати, то виникає сила, яка рухатиме другу пластину. Це є сила внутрішнього тертя. Нехай відстань між пластинами є значно більшою, ніж довжина вільного пробігу. Тоді про пластини можна забути та говорити просто, що в термодинамічній системі є неоднорідний в поперечному напрямку (нехай це буде вісь $\vec{x}$) розподіл повздовжніх швидкостей: $u_y = u_y(x)$. Якби газ (як ціле) не рухався, тоді б середнє значення вектора швидкості дорівнювало нулю: $\langle \vec{V} \rangle = 0$, що обумовлено рівноправністю усіх напрямків руху

частинок, які беруть участь у хаотичному броунівському русі. Та, оскільки у середовищі є упорядкований рух, значить, середнє значення вектора швидкості характеризується швидкістю упорядкованого руху:

$\langle \vec{V} \rangle = u_y(x) \vec{e}_y$. Але хаотичний тепловий рух призводить до переходу частинок з області швидких частинок (великі значення u_y) до області

повільних частинок (малі значення u_y) та навпаки. Тому через зіткнення між частинками відбувається передача імпульсу у поперечному напрямку $\vec{x}$. Швидкі частинки, переходячи до області повільних частинок, прискорюють упорядкований рух частинок цієї області. А повільні частинки, потрапляючи до області швидких частинок, уповільнюють упорядкований рух частинок цієї області. В результаті цього відбувається вирівнювання поздовжньої швидкості упорядкованого руху в системі. Зміна імпульсу направлено руху свідчить про існування в системі сили тертя.

Порахуємо цю силу тертя. Оберемо контур площею S , перпендикулярний до осі $\vec{x}$, в точці $x=x_0$. Кількість частинок, які за одиницю часу перетинають цей контур у напрямку $(+\vec{x})$ поперек напрямку упорядкованого руху, дорівнює кількості частинок, які перетинають її в протилежному напрямку $(-\vec{x})$ поперек напрямку упорядкованого руху. Як вже було показано в підрозділі 2.4.1, присвяченому вивченню дифузії в ідеальному газі, ця кількість дорівнює $nV_T S / 6$. Молекули, які внаслідок хаотичного теплового руху перетинають контур у додатному напрямку $+\vec{x}$, несуть імпульс $m_0 u_y(x_0 - \lambda)$ упорядкованого руху, властивий для того шару газу, в якому ці молекули востаннє зіткнулись. Отже, за одиницю часу в напрямку $+\vec{x}$ переноситься імпульс $\Gamma_+ = m_0 u_y(x_0 - \lambda) nV_T S / 6$. Аналогічно порахуємо імпульс, що його внаслідок хаотичного теплового руху переносять молекули крізь обраний контур у зворотному напрямку: $\Gamma_- = m_0 u_y(x_0 + \lambda) nV_T S / 6$. Оскільки швидкість направлено руху молекул змінюється вздовж осі $\vec{x}$, то ці потоки є різними за величиною: $\Gamma_+ \neq \Gamma_-$. Імпульс, що його правий шар газу (той, що лежить правіше обраного контуру $x=x_0$) передає лівому шару (тому, що лежить лівіше обраного контуру $x=x_0$) за одиницю часу, дорівнює силі $F_{тер}$, з якою вони взаємодіють:

$$\begin{aligned}
F_{\text{тер}} &= \Gamma_+ - \Gamma_- = m_0 u_y(x_0 - \lambda) n V_T S / 6 - m_0 u_y(x_0 + \lambda) n V_T S / 6 \\
&= -[u_y(x_0 + \lambda) - u_y(x_0 - \lambda)] \rho V_T S / 6 \\
&= -\left[\left(u_y(x_0) + \frac{du_y}{dx} \lambda \right) - \left(u_y(x_0) - \frac{du_y}{dx} \lambda \right) \right] \rho V_T S / 6 \\
&= -\eta S \frac{du_y}{dx}. \quad (2.4.25)
\end{aligned}$$

Коли ми розкладали швидкість $u_y(x_0 \pm \lambda)$ у формулі (2.4.25) в ряд за малим значенням довжини вільного пробігу λ , ми скористались припущенням про те, що швидкість направленої руху u_y слабо змінюється на відстанях порядку λ . У формулі (2.4.25) введено позначення $\eta = \rho V_T \lambda / 3$. Цей коефіцієнт називається коефіцієнтом внутрішнього тертя. За фізичним змістом, коефіцієнт внутрішнього тертя – це сила тертя, яка діє між сусідніми прошарками рухомого середовища крізь одиничний контур за умови одиничної похідної du_y / dx , тобто коли швидкість упорядкованого руху змінюється у поперечному напрямку на один *м/сек* на відстані в один *м*.

Наведений вираз для коефіцієнта тертя є справедливим у випадку ідеального газу, а вираз для сили внутрішнього тертя відповідає випадку використання декартової системи координат. В загальному випадку ця сила тертя є тензорною величиною (описується двовимірною матрицею): $F_{xy} = F_{yx} = \eta S \left(\frac{dv_x}{dy} + \frac{dv_y}{dx} \right)$.

Зробимо останнє зауваження до цього підрозділу. Сила внутрішнього тертя має вигляд (2.4.25), тобто є пропорційною до похідної du_y / dx , лише для так званих ньютонівських рідин, для яких коефіцієнт внутрішнього тертя не залежить від швидкості потоку речовини. Але існує багато неньютонівських рідин, для яких $\eta = \eta(u)$. До них належать, наприклад, структуровані рідини, дисперсні системи (глина, фарба, мастило, суспензія, емульсія), полімери, кров тощо. Такі системи потребують окремого дослідження, що виходить за межі даного курсу.

2.4.6. Формула Пуазейля

Важливим прикладом впливу сили внутрішнього тертя на направлений рух рідини є задача про протікання рідини крізь трубу з круглим перетином радіусу a . Нехай рідина не стискається (це означає, що об'єм рідини в процесі руху не змінює своєї величини, а може змінювати тільки свою форму), ця властивість математично описується рівнянням: $\text{div } \vec{u} = 0$. Вважаємо, що течія носить ламінарний характер (течія з повільною швидкістю упорядкованого руху, коли течію можна уявно поділити на поточкові трубки, вздовж яких рухаються елементарні об'єми рідини, при цьому ці трубки не переміщуються, і в середовищі відсутні вихори та будь-які нелінійні процеси).

Розглянемо елемент рідини, який має форму циліндра з радіусом r та довжиною L , при цьому вісь циліндра співпадає з віссю труби. Цей елемент рідини тече вздовж труби внаслідок дії сили, яка обумовлена різницею тисків $\Delta P = P_1 - P_2$ на кінцях циліндра. Той факт, що рідина тече по трубі без прискорення, означає, що ця сила $\Delta P \pi r^2$ скомпенсована якоюсь іншою силою. Цією «іншою», гальмівною силою є сила тертя, яка діє на обраний для спостереження елемент рідини з боку зовнішніх шарів рідини, які течуть повільніше за нього. Запишемо умову рівності цих сил:

$$\Delta P S_{\perp} = -\eta S_{\parallel} \frac{du}{dr}, \quad (2.4.26)$$

де $S_{\perp} = \pi r^2$ – це площа поперечного перерізу елементарного циліндра, $S_{\parallel} = 2\pi r L$ – це площа бокової поверхні елементарного циліндра (крізь яку досліджуваний циліндр гальмується зовнішніми шарами рідини). Підставимо вирази для обох площ до рівняння (2.4.24) та виконаємо процедуру поділу змінних (мова йде про швидкість течії u та радіус r), яка передусім інтегруванню диференціальних рівнянь першого порядку:

$$du = -\frac{P_1 - P_2}{2\eta L} r dr. \quad (2.4.27)$$

Проінтегрувавши рівняння (2.4.25), знайдемо профіль швидкості течії $u(r)$ як функцію радіуса труби:

$$\int_0^{u(r)} du = u(r) = -\int_a^r \frac{\Delta P}{2\eta L} r dr = \frac{\Delta P}{4\eta L} (a^2 - r^2). \quad (2.4.28)$$

При цьому було використано крайову умову $u(a)=0$. Вона означає, що елементарні маси рідини поблизу внутрішньої поверхні труби практично не рухаються внаслідок явища внутрішнього тертя.

Отже, профіль швидкості ламінарного потоку рідини у трубі не є однорідним по перетину – він є параболічним. Тобто рідина тече з фіксованою швидкістю $u(r)$ всередині циліндричного шару радіуса r і завтовшки dr . Крізь поперечний перетин $2\pi r dr$ такого шару за одиницю часу протікає об'єм рідини $dq = u(r)2\pi r dr$. А крізь поперечний перетин усієї труби за одиницю часу протікає об'єм q :

$$q = \int dq = 2\pi \int_0^a u(r) r dr = \frac{\Delta P}{4\eta L} \int_0^a (a^2 - r^2) \pi r dr^2. \quad (2.4.29)$$

Формула Пуазейля визначає об'єм ньютонівської рідини, яка, не стискаючись, протікає в ламінарному режимі крізь трубу радіуса a та довжини L внаслідок перепаду тиску ΔP :

$$q = \frac{\pi a^4}{8\eta L} \Delta P. \quad (2.4.30)$$

Аналіз формули Пуазейля (2.4.30) свідчить, що, наприклад, збільшення кількості прокачуваної крізь нафтогін нафти можна досягти наступними способами:

- використанням труб більшого діаметра $2a$,
- використанням потужніших насосів, які забезпечуватимуть більший перепад тиску ΔP ,

- попереднім зменшенням коефіцієнта внутрішнього тертя рідини η (вилученням з нафти парафіну тощо),
- будівництвом насосних станцій ближче одна до одної (зменшенням відстані L між насосними станціями).

Показник степеня «4» при радіусі труби в формулі (2.4.30) вказує на те, що найефективнішим способом підвищення ефективності нафто- і газогонів є саме використання труб великого діаметра.

2.4.7. Розмірність коефіцієнтів перенесення та їхній зв'язок між собою для моделі ідеального газу

Почнемо з коефіцієнта дифузії, бо він має найпростіший вигляд з усіх трьох коефіцієнтів. Коефіцієнт дифузії ідеального газу є пропорційним добутку середнього значення теплової швидкості та довжини вільного пробігу, його розмірність $[D] = \text{м}^2 / \text{с}$:

$$D = V_T \lambda / 3. \quad (2.4.31)$$

Залежність його величини від термодинамічних параметрів ідеального газу має такий вигляд: $D \propto \sqrt{T} / (n\sigma)$. Якщо знехтувати слабкою залежністю площі ефективного перетину від температури, тоді

$$D|_{\sigma=\text{const}} \propto T^{3/2} P^{-1}; \text{ а для ізотермічних процесів } D|_{T=\text{const}} \propto P^{-1}.$$

Коефіцієнт внутрішнього тертя для ідеального газу можна виразити через коефіцієнт дифузії:

$$\eta = D\rho = \frac{V_T \lambda}{3} \rho c_V. \quad (2.4.32)$$

Розмірність коефіцієнта внутрішнього тертя $[\eta] = \text{кг} / (\text{м} \cdot \text{с})$, його залежність від термодинамічних параметрів ідеального газу має наступний вигляд:

$$\eta \propto \rho \frac{\sqrt{T}}{n\sigma} \propto \frac{\sqrt{T}}{\sigma}. \quad (2.4.33)$$

Коефіцієнт теплопровідності ідеального газу можна виразити або через коефіцієнт дифузії, або через коефіцієнт внутрішнього тертя:

$$\kappa = D\rho c_V = \eta c_V = V_T \lambda \rho c_V / 3, \quad (2.4.34)$$

де питома теплоємність при сталому об'ємі визначається через кількість ступенів вільності: $c_V = ik / (2m_0)$. Розмірність коефіцієнта

теплопровідності: $[\kappa] = \frac{Bm}{m \cdot \text{град}}$, а його залежність від

термодинамічних параметрів ідеального газу є такою: $\kappa \propto c_V \sqrt{T} \propto i \sqrt{T}$.

Висновок: для ізотермічних процесів $D \propto \rho^{-1}$, $\eta = \text{const}(\rho)$, $\kappa = \text{const}(\rho)$; а при незмінному значенні густини середовища $D \propto \sqrt{T}$, $\eta \propto \sqrt{T}$, $\kappa \propto \sqrt{T}$.

2.4.8. Особливості явищ перенесення в розріджених газах

Технічний вакуум – це розріджений газ, в якому для довжини вільного пробігу λ частинки виконується нерівність: $\lambda > L_{\min}$, де $L_{\min}$ – розміри камери. Для ультрарозріджених газів маємо сильну нерівність: $\lambda \gg L_{\min}$. Цікаво, що повітря в капілярах дерев ($L_{\min} \sim 10^{-5}$ см) є вакуумом. У вакуумі молекули стикаються частіше не поміж собою, а зі стінками камери, тому в вакуумі немає таких явищ, як конвекція, внутрішнє тертя, дифузія. Але при цьому для розріджених газів виконується рівняння стану: $P = nkT$. Розглянемо побіжно кілька явищ перенесення, які є властивими саме для розріджених газів.

Ефузія розрідженого газу

Нехай дослідницьку камеру поділено заслінкою на дві частини: з одного боку в ній міститься розріджений газ, з іншого – глибокий вакуум. Кількість частинок, які в одиницю часу стикаються із заслінкою, що має площу S , дорівнює:

$$N = \frac{nV_T S}{6} = \frac{P S}{3kT} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}} = \xi \frac{SP}{\sqrt{m_0 T}}, \quad (2.4.35)$$

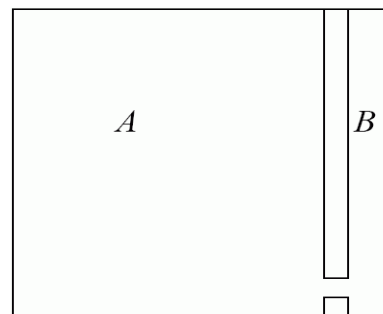


Рис. 2.4.1. Дослідницька камера

де константа $\xi = \sqrt{2} / \sqrt{9\pi k}$.

Якщо послідовно врахувати розподіл Максвелла молекул газу по швидкостях, цей числовий множник дещо змінюється:

$\xi = (2\pi k)^{-1/2}$. Зробимо

малесенький отвір в заслінці, такий, щоб довжина вільного пробігу λ перевищувала діаметр отвору $2r$ та товщину заслінки.

Тоді зіткнення поблизу отвору між частинками газу не грають ролі, все визначатиметься їхніми зіткненнями із стінкою. За цих умов в отворі немає упорядкованого руху частинок, тобто гідродинамічної течії. Значить, при $\lambda \gg 2r$ потік носить ефузійний характер, на відміну від дифузійного випадку, коли саме зіткнення між частинками газу грали визначальну роль у процесах перенесення. Реально, замість сусідства газ-вакуум аналогічне явище можна спостерігати для двох квазівакуумних термодинамічних систем з різними тисками P_A , P_B та температурами T_A , T_B . Тоді кількість частинок, які за одну секунду переходять з об'єму А до об'єму В, дорівнює:

$$N = \frac{\xi \cdot S}{\sqrt{m_0}} \left(\frac{P_A}{\sqrt{T_A}} - \frac{P_B}{\sqrt{T_B}} \right). \quad (2.4.36)$$

У стані рівноваги $N=0$, отже, $P_A / P_B = \sqrt{T_A / T_B}$.

Розглянемо процес теплової ефузії. Нехай спочатку у камері з двома газами стан рівноваги було досягнуто за умов рівноваги $P_A = P_B$, $T_A = T_B$. Тепер якщо одну частину камери почати нагрівати, тоді газ почне перетікати до об'єму з більшою температурою. Це явище має назву ефекту Кнудсена, або ефекту теплової ефузії. За таким механізмом наша Земля “дихає” крізь пори ґрунту внаслідок зміни температури, що пов'язано зі змінами часу: день – ніч.

Існує ізотермічна ефузія. Нехай в камері, яку розділено перегородкою з малим отвором, знаходиться: з одного боку – суміш газів, а з іншого – глибокий вакуум. Густина та температура є однаковими для частинок суміші двох газів з різними масами. Тоді, як видно з (2.4.36), ефузійні потоки різних частинок є різними: $N_j \propto 1/\sqrt{m_j}$. Якщо $m_1 > m_2$, тоді $N_1 < N_2$. Значить, легкий газ швидше проходить крізь отвір у перегородці. Тому з часом в системі відбудеться певна сепарація газів: в одній половині камери залишаться важкі частинки, а у другій зберуться легкі частинки.

Теплове ковзання

Розглянемо гетерогенну термодинамічну систему, що складається із підсистем з істотно різними концентраціями: газ перебуває над поверхнею твердого тіла, яке є нерівномірно нагрітим вздовж межі поділу середовищ. Нехай для прикладу $\text{grad}(T) \parallel \vec{x}$. Тоді молекули газу при відбитті від поверхні твердого тіла передають цьому тілу не тільки нормальну складову імпульсу, але й тангенціальну складову свого імпульсу. Оскільки ті частинки газу, які знаходяться праворуч відносно певної точки спостереження x_0 , мають більші теплові швидкості порівняно зі швидкостями частинок, які знаходяться ліворуч відносно цієї точки спостереження, то виникає

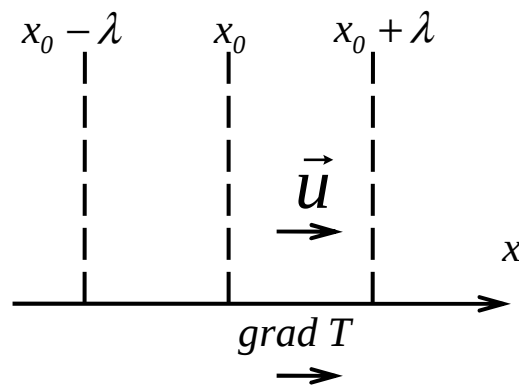


Рис. 2.4.2. Теплове ковзання

тангенціальна сила, що штовхає тверде тіло ліворуч. За третім законом Ньютона: на газ діє така сама сила за модулем, але протилежна за напрямком. Тому він отримує імпульс праворуч та починає рухатися з упорядкованою швидкістю $\vec{u} \parallel \vec{x}$. Це

явище носить назву теплового ковзання. Коли газ ковзає зі швидкістю

$\vec{u} \parallel \vec{x}$, то молекула масою m , яка б'ється в певну точку на поверхні твердого тіла з правого боку ліворуч, передає йому менший за модулем імпульс $m(\langle V_x(x_0 + \lambda) \rangle - u)$, ніж коли ковзання немає. Молекула ж, яка б'ється в цю ж точку з лівого боку праворуч, передає йому більший імпульс $m(\langle V_x(x_0 - \lambda) \rangle + u)$. За умови стаціонарності процесу передача імпульсу від газу до поверхні твердого тіла та в зворотному напрямку припиняється: $\langle V_x(x_0 + \lambda) \rangle - u = \langle V_x(x_0 - \lambda) \rangle + u$. Звідси можна оцінити швидкість упорядкованого руху:

$$u = \lambda d\langle V_x \rangle / dx. \quad (2.4.37)$$

Оскільки $\lambda \propto 1/P$, то цей ефект є істотним саме за умов, коли тиск газу є малим: $P \rightarrow 0$.

Радіометричний ефект

Радіометричним ефектом називають обертання нерівномірно нагрітих твердих тіл навколо закріпленої осі у розріджених газах. Це відбувається самостійно, без дії зовнішньої механічної сили, в напрямку від більш нагрітої до менш нагрітої частини твердого тіла. Нерівномірність нагрівання реалізується на практиці, в основному через однобічне освітлення твердих тіл.

Радіометричний ефект обумовлено двома механізмами. Перший: внаслідок теплового ковзання газу в бік сильно нагрітої частини твердого тіла саме тверде тіло через закон збереження імпульсу рухається в бік менш нагрітої частини. Другий механізм полягає у наступному: частинки газу, відбиваючись від сильно нагрітої частини твердого тіла, передають більший імпульс такому твердому тілу, ніж при відбитті від поверхні холодної частини твердого тіла. Радіометрична сила діє в напрямку від гарячої до холодної частини твердого тіла. Другий механізм є головним в ультрарозрідженому середовищі.

Питання для самоконтролю до розділу
§2.4. Вступ до фізичної кінетики

1. Що таке довжина вільного пробігу молекул газу?
2. Що таке час вільного пробігу молекул газу?
3. Як пов'язані між собою час вільного пробігу молекул газу та кількість зіткнень молекули за 1 с?
4. Який фізичний механізм є відповідальним за перебіг таких явищ перенесення, як дифузія, внутрішнє тертя і теплопровідність в ідеальному газі?
5. Запишіть рівняння для густини дифузійного потоку.
6. Запишіть рівняння для густини теплового потоку.
7. Запишіть рівняння для сили внутрішнього тертя в ідеальному газі (ньютонівських рідинах).
8. Який фізичний зміст коефіцієнта дифузії?
9. Який фізичний зміст коефіцієнта теплопровідності?
10. Який фізичний зміст коефіцієнта внутрішнього тертя?
11. Чому рівняння для густини дифузійного потоку містить знак «мінус» у правій частині?
12. Чому рівняння для густини теплового потоку містить знак «мінус» у правій частині?
13. Який стан газу називають фізичним вакуумом?
14. Яка умова термодинамічної рівноваги має бути порушена, аби спостерігалася дифузія?
15. Яка умова термодинамічної рівноваги має бути порушена, аби спостерігалася теплопровідність?
16. Яка фізична величина переноситься при дифузії?
17. Яка фізична величина переноситься при теплопровідності?
18. Яка фізична величина переноситься у процесі внутрішнього тертя?

§ 2.5. Вступ до статистичної фізики

Статистична фізика користується для своїх потреб методами теорії імовірності. Визначимо, якою є математична імовірність W того, що якась частинка термодинамічної системи перебуває у виділеній частині ΔV повного об'єму, величина якого становить V :

$$W = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t}{\tau} = \frac{\Delta V}{V}, \quad (2.5.1)$$

тут t – це час, протягом якого позначена частинка перебувала в ΔV , τ – це час спостереження за частинкою. Якщо $\Delta V = V$, тоді $W = 1$. А якщо змінюються зовнішні умови, наприклад, газ розширюється, тоді границі (2.5.1) не існує.

Імовірність числовому значенню модуля швидкості V даної частинки належати інтервалові $[V_1, V_1 + dV]$ визначається у такий спосіб: $dW = N^{-1} dN \propto dV$, тут N – це загальна кількість частинок, з яких складається дана термодинамічна система, dN – це кількість частинок, чий модуль швидкості справді належать інтервалу від V_1 до $V_1 + dV$.

Якщо певний параметр x системи може набувати якихось дискретних значень: $x_1, x_2, \dots$ із ймовірностями: $W_1, W_2, \dots$, відповідно, тоді середнє значення цього параметра x визначається в такий спосіб:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \frac{x_1 N_1 + x_2 N_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots}$$

$$x_1 \frac{N_1}{N} + x_2 \frac{N_2}{N} + \dots \equiv \sum_{i=1}^N x_i W_i. \quad (2.5.2)$$

Якщо параметр x набуває неперервної низки значень, тоді середнє значення його обчислюється в інтегральний спосіб:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x dW, \quad (2.5.3)$$

де dW – це імовірність того, що значення x належить проміжку $[x; x + dx]$. Відповідно можна визначити середнє квадратичне значення параметра x :

$$x_{кв} \equiv \sqrt{\langle x^2 \rangle}, \quad \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 dW. \quad (2.5.4)$$

При цьому слід зазначити, що середнє значення квадрата даного параметра x не дорівнює середньому значенню параметра x у другому степені: $\langle x^2 \rangle \neq \langle x \rangle^2$.

Оскільки з позицій класичної механіки для термодинамічної системи (до якої входить дуже велика кількість частинок) немає можливості визначити значення координати та швидкості певної частинки в певний час, тому таку систему описують статистичними законами.

2.5.1. Експерименти з дошкою Гальтона

Дошка Гальтона являє собою досить тонку, але широку камеру, що поділена на вузькі комірки. Згори в ній існує відносно широкий (порівняно з розмірами комірок) отвір у формі лійки. Передню панель камери виготовлено з прозорого матеріалу, щоб можна було бачити наслідки експерименту. До лійки в довільний спосіб насипають дробинки, які розлітаються по різних комірках. Не можна передбачити з 100% точністю, куди впаде одна певна дробинка, бо це – випадкове явище. Але величезна кількість дробинок розсипаються по комірках майже однаково у різних дослідах. Якщо пронумерувати дробинки, то у різних дослідах дробинка з даним номером падатиме випадково до різних комірок, але до кожної комірки у різних дослідах потрапляє повторювана (за певним законом) кількість дробинок. Якщо кидати одну дробинку до дошки Гальтона та рахувати, скільки разів вона потраплятиме до кожної комірки дошки Гальтона при фіксованій кількості вкидань ($N \gg 1$ разів кидають одну дробинку), то результат збігатиметься з даними попередніх дослідів (коли за один раз кидали N дробинок).

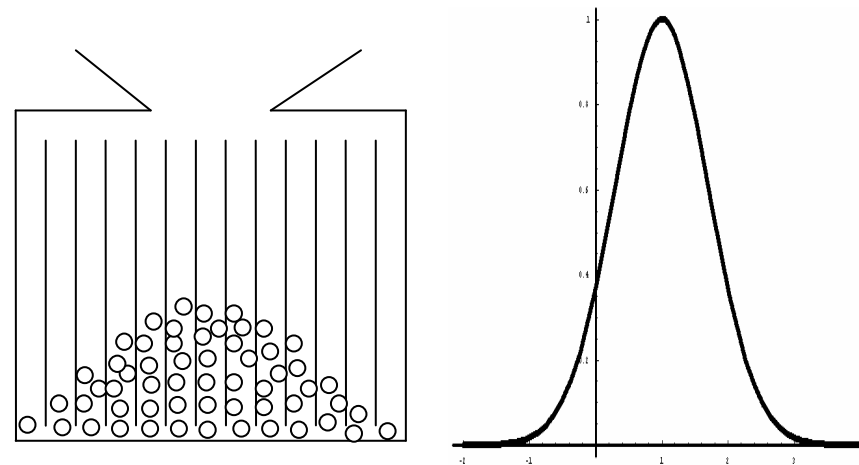


Рис. 2.5.1. Схематичне зображення дошки Гальтона

Рис. 2.5.2. Розподіл Гаусса

Що вузькими є комірки, то менш ламаною є крива, що графічно описує результат цих дослідів. Граничною кривою, яка описуватиме ці результати, є гауссіана (розподіл Гаусса):

$$dW_n = \frac{\exp[-(n - \bar{n})^2 / \langle 2(n - \bar{n})^2 \rangle]}{\sqrt{2\pi \langle (n - \bar{n})^2 \rangle}} dn,$$

де dW_n – це імовірність того, що величина n належить до інтервалу $[n, n + dn]$. Гауссіана є симетричною відносно середнього значення $\bar{n}$. Зокрема, вона описує розподіл помилок вимірювання; розподіл молекул газу, який перебуває у стані теплової рівноваги, за компонентою швидкості. Внаслідок зіткнень поміж собою та зі стінками камери частинки ідеального газу в камері рухаються хаотично, але з рівномірним розподілом за напрямком руху та зі стаціонарним розподілом модуля швидкості за певним статистичним законом.

2.5.2. Розподіл частинок термодинамічної системи за компонентою швидкості

Термодинамічні системи описуються статистичним законом розподілу, згідно з яким неможливо передбачити швидкість обраної частинки в певний момент часу t_0 , але можна сказати, яка кількість частинок має швидкість в інтервалі $[V, V+dV]$, бо його задає певний *статистичний закон*. Імовірність молекул ідеального газу у стані термодинамічної рівноваги мати значення компоненти швидкості в інтервалі $[V_x; V_x+dV_x]$ задається формулою Гаусса:

$$dW(V_x) = \frac{dN(V_x)}{N} = \frac{\exp[-V_x^2 / (2 \langle V_x^2 \rangle)]}{\sqrt{2\pi \langle V_x^2 \rangle}} dV_x \equiv \varphi(V_x) dV_x, \quad (2.5.5)$$

де $\varphi(V_x)$ – густина цієї імовірності. За розмірністю $[\varphi(V_x)] = \text{с/м}$.

При цьому повна імовірність того, що частинка має компоненту швидкості в інтервалі $[-\infty, +\infty]$, дорівнює одиниці:

$$\int dW(V_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(V_x) dV_x = 1. \quad (2.5.6)$$

Те, що $W(-\infty < V_x < +\infty) = 1$, означає, що у будь-якої частинки є яке-небудь значення компоненти швидкості, яке належить до зазначеного вище інтервалу швидкостей (від $-\infty$ до $+\infty$).

Середнє значення компоненти швидкості V_x частинок термодинамічної системи визначається в наступний спосіб:

$$\begin{aligned} \langle V_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} V_x dW(V_x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle V_x^2 \rangle}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \exp\left[-\frac{V_x^2}{2 \langle V_x^2 \rangle}\right] dV_x^2 \equiv 0, \end{aligned} \quad (2.5.7)$$

де $\langle V_x^2 \rangle$ – це середнє значення квадрата проекції швидкості частинки на напрямки осі $\vec{x}$.

Знайдемо середнє значення квадрата компоненти швидкості $\langle V_x^2 \rangle$. З формули (2.1.16) для випадку поступального руху $\langle E_{\text{номт}} \rangle = kT_{\text{номт}} / 2 = m_0 \langle V^2 \rangle / 2$ маємо:

$$\langle V_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle V^2 \rangle, \text{ а отже, } \langle V_x^2 \rangle = \frac{kT}{m_0} = \frac{RT}{\mu}, \quad (2.5.8)$$

де m_0 – це маса однієї частинки.

Для обчислення середніх використовують також інтеграли Пуассона, які є типовими невластивими інтегралами, що вивчаються в курсі математичного аналізу:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta z^2} dz &= 2 \int_0^{\infty} e^{-\beta z^2} dz = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}; \quad \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{2n} dx = \frac{(2n-1)!!}{2(2\alpha)^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}; \\ \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^{2n+1} dx &= \frac{n!}{2\alpha^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \end{aligned} \quad (2.5.9)$$

Якщо проаналізувати залежність густини імовірності $\varphi(V_x)$ від величини компонента швидкості, то з (2.5.5) видно, що це є симетрична функція, максимум якої відповідає значенню $V_x = 0$. Збільшення значення температури термодинамічної системи призводить до зменшення величини максимуму $\varphi(V_x=0)$. Але оскільки площа під кривою $\varphi(V_x)$ має залишатися рівною одиниці, що видно з (2.5.7), то збільшення температури математично означає розширення інтервалу значень V_x , для яких $\varphi(V_x)$ не є нескінченно експоненціально малою величиною.

З фізичної точки зору симетричність $\varphi(V_x)$ означає, що напрямки векторів $+\vec{V}_x$ та $-\vec{V}_x$ є рівноправними, або рівноімовірними. При цьому, що більшим є $|\vec{V}_x|$, то меншою є імовірність зустріти частинку з такою швидкістю. Те, що максимальне значення густини імовірності досягається при $V_x = 0$, означає, що рух частинок газу є хаотичним, а центр мас газу є нерухомим.

2.5.3. Розподіл частинок термодинамічної системи за модулем швидкості

Спочатку визначимо імовірність для частинки ідеального газу мати таку швидкість, яка належить фазовому об'єму $dV_x dV_y dV_z$ на кінці вектора $\vec{V} = (V_x, V_y, V_z)$. Цій події у фазовому просторі швидкостей відповідають швидкісні точки, які містяться всередині елементарного прямокутного паралелепіпеда на кінці вектора $\vec{V} = (V_x, V_y, V_z)$ зі сторонами dV_x , dV_y і dV_z . Ця подія є добутком трьох подій, імовірності яких нам відомі: проекція швидкості частинки на вісь $\vec{x}$ має належати інтервалу $[V_x, V_x + dV_x]$, проекція швидкості частинки на вісь $\vec{y}$ має належати інтервалу $[V_y, V_y + dV_y]$, проекція швидкості частинки на вісь $\vec{z}$ має належати інтервалу $[V_z, V_z + dV_z]$. За теоремою про добуток імовірностей:

$$\begin{aligned} dW_{\vec{V}} &= \varphi(V_x) \varphi(V_y) \varphi(V_z) dV_x dV_y dV_z \\ &= A \exp\left[\frac{-m_0 V^2}{2kT}\right] dV_x dV_y dV_z, \end{aligned} \quad (2.5.10)$$

де константа $A = [m_0 / (2\pi kT)]^{3/2}$.

Зазначимо, що $\varphi(V_x) \varphi(V_y) \varphi(V_z)$ – множник перед фазовим об'ємом швидкостей (2.5.10) – залежить тільки від модуля швидкості, тому для визначення імовірності того, що частинка ідеального газу має швидкість, модуль якої належить інтервалу $[V, V + dV]$, скористаємося теоремою про суму ймовірностей. У фазовому просторі швидкостей цій події відповідають швидкісні точки, які містяться всередині елементарного сферичного шару радіусом V і завтовшки dV . Подію «належати сферичному шару» можна уявити як суму подій, імовірність яких нам уже відома, «належати» окремим елементарним паралелепіпедам, з яких складається сферичний шар:

$$dW_V = \sum_i A \exp\left[\frac{-m_0 V_i^2}{2kT}\right] dV_{xi} dV_{yi} dV_{zi}. \text{ Через нескінченно малу}$$

товщину сферичного шару модуль швидкості V_i^2 для всіх швидкісних точок є однаковим, що дозволяє винести спільний множник:

$$dW_V = A \exp\left[\frac{-m_0 V^2}{2kT}\right] \sum_i dV_{xi} dV_{yi} dV_{zi}. \text{ Сума об'ємів елементарних}$$

паралельних паралелепіпедів, які складають цей елементарний сферичний шар, дорівнює об'єму сферичного шару $4\pi V^2 dV$. Отже:

$$dW_V = \left[\frac{m_0}{2\pi kT}\right]^{3/2} \exp\left[\frac{-m_0 V^2}{2kT}\right] 4\pi V^2 dV = f(V) dV, \quad (2.5.11)$$

де $f(V)$ – це функція розподілу Максвелла частинок ідеального газу за модулем швидкості.

Відзначимо чотири властивості $f(V)$:

1. $f(V=0) = 0$; математично це пов'язано з тим, що елементарний фазовий об'єм одиничної товщини dV є пропорційним до V^2 .

2. $f(V \rightarrow \infty) = 0$; це пов'язано з тим, що немає таких частинок ідеального газу, які б рухалися дуже швидко (взагалі, наш курс обмежено рамками класичної механіки, тому швидкості досліджуваних об'єктів є значно меншими за швидкість світла: $V \ll c$).

3. $\int_0^\infty f(V) dV = 1$; це пов'язано з тим, що будь-яка частинка

обов'язково має якесь значення модуля швидкості із зазначеного інтервалу інтегрування, який обіймає усі можливі значення модуля швидкості: $0 < V < +\infty$.

4. $df/dV|_{V_{lm}} = 0$; це означає, що поряд із двома мінімумами ($V=0$ і $V=\infty$) існує максимум функції розподілу за модулем швидкості. Те

значення швидкості, для якого цей максимум реалізується, природно назвати V_{im} – найімовірнішим значенням модуля швидкості, $0 < V_{im} < \infty$.

Якщо ви забули вираз для константи A , то з третьою особливості її значення легко встановити:

$$A \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{mV^2}{2kT}\right] 4\pi V^2 dV = 1. \quad \text{Обчислимо цей інтеграл,}$$

використовуючи інтеграл Пуассона:

$$\begin{aligned} 2\pi A \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{m_0 V^2}{2kT}\right] V dV^2 &= 2\pi A \frac{2kT}{m_0} \int_0^{\infty} V d\left[-\exp\left(-\frac{m_0 V^2}{2kT}\right)\right] \\ &= A \frac{4\pi T}{m_0} \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz = A \frac{4\pi kT}{m_0} \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = 1. \end{aligned} \quad (2.5.12)$$

Отже, $A = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}$, де m_0 – це маса молекули ідеального газу.

Таким чином, функція розподілу частинок ідеального газу за модулем швидкості має вигляд:

$$f(V) = 4\pi V^2 \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m_0 V^2}{2kT}\right]. \quad (2.5.13)$$

З четвертої особливості знайдемо найімовірніше значення модуля швидкості V_{im} . Для цього слід обчислити похідну від функції розподілу за модулем швидкості та прирівняти її значення до нуля:

$$\frac{df(V)}{dV} \propto (2V - V^2 \frac{m_0 V}{kT}) \exp\left[-\frac{m_0 V^2}{2kT}\right] = 0; \quad (2.5.14)$$

Значить,

$$V_{im} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}. \quad (2.5.15)$$

Користуючись значенням V_{im} , функцію розподілу за модулем швидкості зручно записати у термінах безрозмірної змінної $x = V / V_{im}$, що значно спрощує процедуру обчислення кількості молекул газу, чий модуль швидкості належить до вузького інтервалу:

$$\begin{aligned} dW_V &= f(V) dV \\ &= 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} V^2 \exp\left[-\frac{m_0 V^2}{2kT}\right] dV = \frac{4x^2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} dx. \end{aligned} \quad (2.5.16)$$

У формулі (2.5.16) $x = V / V_{im}$, $dx = dV / V_{im}$.

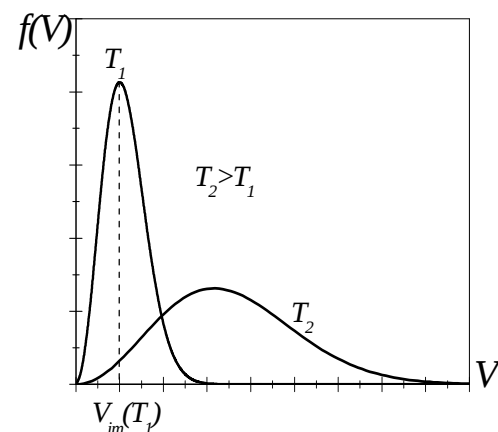


Рис. 2.8. Залежність функції розподілу від температури ідеального газу

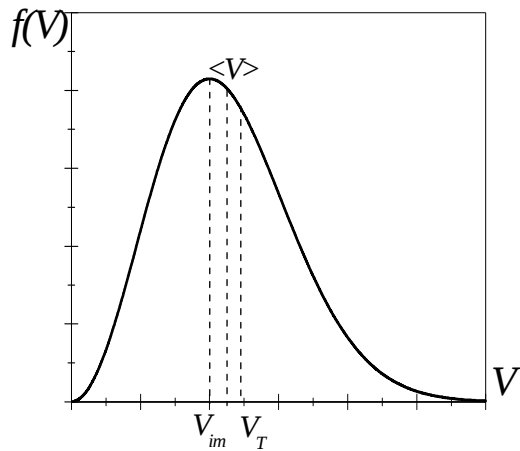


Рис. 2.9. Розташування характерних швидкостей

2.5.4. Обчислення середніх значень швидкостей частинок ідеального газу

Обчислимо середній модуль швидкості частинок ідеального газу, користуючись інтегралом Пуассона (2.5.12):

$$\begin{aligned} \langle |\vec{V}| \rangle &\equiv \langle V \rangle = \int_0^{\infty} V f(V) dV = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} V^3 \exp(-V^2 / V_{im}^2) dV \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} V x^2 e^{-x^2} dx = \frac{2V_{im}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \end{aligned} \quad (2.5.17)$$

Середнє значення квадрату модуля швидкості визначається в наступний спосіб:

$$\langle V^2 \rangle = \int_0^{\infty} V^2 f(V) dV = \frac{4V_{im}^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{V^2}{V_{im}^2} x^2 e^{-x^2} dx. \quad (2.5.18)$$

Використовуючи інтеграл Пуассона (2.5.12) з $n=2$, дістаємо:

$$\langle V^2 \rangle = \frac{4V_{im}^2}{\sqrt{\pi}} \frac{3!!}{2 \cdot 2^2} \sqrt{\pi} = \frac{3}{2} V_{im}^2 = \frac{3kT}{m_0}. \quad (2.5.19)$$

Це дає змогу в інший спосіб (який можна назвати "фізичним"), ніж це було зроблено за допомогою інтеграла Пуассона (такий спосіб природно назвати "математичним"), визначити середньоквадратичну швидкість частинок ідеального газу:

$$V_{кв} \equiv \sqrt{\langle V^2 \rangle} = \sqrt{3kT / m_0} \equiv V_T. \quad (2.5.20)$$

Таким чином, середньоквадратична швидкість частинок ідеального газу це і є швидкість їхнього поступального хаотичного теплового руху.

Наведемо співвідношення між характерними швидкостями: $V_{im} : \langle V \rangle : V_T \approx 1 : 1,128 : 1,225$. Отже, середньоквадратична швидкість частинок газу є найбільшою з трьох обчислених.

2.5.5. Розподіл частинок ідеального газу за кінетичною енергією

Імовірність випадково обраній частинці ідеального газу, який перебуває у стані термодинамічної рівноваги, мати кінетичну енергію $E_{кін} = mV^2 / 2$ в інтервалі від ε_1 до $\varepsilon_1 + d\varepsilon$ визначається в такий спосіб: $dN / N = n(\varepsilon_1) d\varepsilon$. Тут dN – це кількість частинок, які мають належну кінетичну енергію, N – це повна кількість частинок газу в досліджуваному об'ємі, $n(\varepsilon_1)$ – це функція розподілу цих частинок за кінетичною енергією. Ця імовірність є такою самою, як імовірність частинки мати модуль швидкості в інтервалі від V_1 до $V_1 + dV$, де $V_1 = \sqrt{2\varepsilon_1 / m_0}$, $dV = d\varepsilon / \sqrt{2\varepsilon_1 m_0}$. Явний вираз для функції розподілу за кінетичною енергією здобувається з виразу для $f(V)$:

$$\begin{aligned}
dW_V &= f(V)dV = dW_\varepsilon = n(\varepsilon)d\varepsilon \\
&= 4\pi V^2 \left(\frac{m}{2kT\pi} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mV^2}{2kT} \right) dV = 4\pi \frac{\varepsilon^2}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT} \right) dV \\
&= \frac{4\varepsilon \exp(-\varepsilon/kT)}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} d\sqrt{\varepsilon} = \frac{2\sqrt{\varepsilon} \exp(-\varepsilon/kT)}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} d\varepsilon. \quad (2.5.21)
\end{aligned}$$

Отже, функція розподілу за кінетичною енергією має вигляд:

$$dW_\varepsilon = \frac{2 \exp(-\varepsilon/kT)}{(kT)^{3/2}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} d\varepsilon. \quad (2.5.22)$$

Якщо знайти похідну від густини імовірності $n(\varepsilon)$ за кінетичною енергією, потім прирівняти її до нуля, тоді знайдемо найімовірніше значення цієї енергії:

$$\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon} \propto \exp(-\varepsilon/kT) \left[\frac{d\sqrt{\varepsilon}}{d\varepsilon} - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{kT} \right] = 0. \quad (2.5.23)$$

Значить, $\varepsilon_{im} = kT/2$. Цікаво, що $\varepsilon(V_{im}) = \frac{mV_{im}^2}{2} = kT \neq \varepsilon_{im}$. Тепер знайдемо середнє значення кінетичної енергії:

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon \rangle &= \int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{mV^2}{2} \cdot \frac{2 \exp(-\varepsilon/kT)}{(kT)^{3/2}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} d\varepsilon \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi kT}} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} d(-\exp(-\varepsilon/kT)) \\
&= \frac{3kT}{\sqrt{\pi kT}} \int_0^\infty \sqrt{3} d(-\exp(-\varepsilon/kT)) = \frac{3kT}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-y^2} dy = \frac{3kT}{2}. \quad (2.5.24)
\end{aligned}$$

Оскільки $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$, то значить, між середнім значенням кінетичної енергії та її найімовірнішим значенням виконується наступне співвідношення: $\langle \varepsilon \rangle = 3\varepsilon_{im}$. При цьому: $\varepsilon_{im} = \langle \varepsilon_x \rangle = \langle \varepsilon_y \rangle = \langle \varepsilon_z \rangle$. Тепер можна обчислити середнє значення квадрата кінетичної енергії частинки ідеального газу:

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon^2 \rangle &= \int_0^\infty \varepsilon^2 \frac{2 \exp(-\varepsilon/kT)}{(kT)^{3/2}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi}} d\varepsilon \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi kT}} \int_0^\infty \varepsilon^{5/2} d\left(-\exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)\right) = \frac{5\sqrt{kT}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT} \frac{3}{2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \\
&= \frac{15(kT)^{3/2}}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} d\left(-e^{-\varepsilon/kT}\right) = \frac{15}{4} k^2 T^2. \quad (2.5.25)
\end{aligned}$$

Таким чином, тепер можна знайти співвідношення між величинами характерних енергій:

$$\varepsilon_{кв} = \frac{kT}{2} \sqrt{15} > \langle \varepsilon \rangle = \frac{3kT}{2} > \varepsilon_{im}. \quad (2.5.26)$$

Воно є аналогічним до співвідношення між характерними швидкостями руху частинок ідеального газу, що наведено у попередньому підрозділі.

2.5.6. Досліди, які підтверджують характер розподілу частинок термодинамічних систем за швидкостями

Дослід Штерна 1920 р. був першим з вимірювання теплових швидкостей. Прилад, що використовувався для цієї мети, складався з платинової нитки, яку вкрито сріблом, та двох коаксіальних циліндрів, що розташовані навколо цієї нитки. По нитці пропускали електрострум, що призводив до випаровування частинок срібла. Срібло через аксіальну щілину у внутрішньому екрані протікає та осідає на зовнішньому екрані. Газове середовище у приладі було у

стані технічного вакууму, щоб не було зіткнень між частинками газового середовища та срібла, бо це призводило б до хаотичної зміни напрямку руху частинок срібла. Зовнішній екран, радіус якого R , оберталося з кутовою швидкістю ω . Слід від частинок срібла, які осідали на зовнішньому екрані, зміщується, якщо цей екран обертається, на $\Delta S = \omega R \Delta t$, час руху частинок до нього $\Delta t \approx R/V_T$, значить, теплова швидкість $V_T \approx \omega R^2 / \Delta S$. Цей дослід дав приблизну оцінку V_T та дуже приблизний характер $f(V)$.

Наступним в цьому напрямку був дослід Ламмерта 1929 р. В камері готували пучок, який через отвір потрапляв до вакуумного приладу. Вдovж осі системи на вал було посаджено послідовно два диски з радіальними щілинами, які було зміщено одна від одної на кут φ . Аби частинки пучка могли проходити крізь такого роду сепаратор, час прольоту між дисками $t_1 = l/V$ має дорівнювати часу $t_2 = \varphi / \omega$ повороту дисків на кут φ . Значить, $V = l\omega / \varphi$. Змінюючи ω та φ , з пучка можна було виділити частинки з різними швидкостями V . Результат, що був здобутий в такий експериментальний спосіб, узгоджується з теоретичним розподілом Максвелла для частинок ідеального газу. Хоча слід зазначити, що ця теоретично доведена функція розподілу є справедливою для необмеженого об'єму, а в експериментальній камері V_{max} визначається її розмірами.

2.5.7. Теоретичне виведення функції розподілу Максвелла

Знайдемо таку функцію розподілу, що дозволить визначити імовірність того, що частинка ідеального газу має швидкість, кінець вектора якої у фазовому просторі швидкостей міститься всередині елементарного паралелепіпеда $d\vec{V}$ на кінцівці вектора $\vec{V}$. Нехай ідеальний газ перебуває в стані термодинамічної рівноваги: пружні зіткнення не змінюють макропараметри термодинамічної системи, виконуються закони збереження імпульсу та енергії. Також має місце *принцип детальної рівноваги*, який стверджує: в ідеальному газі через хаотичність руху його частинок мають компенсувати один одного ті

процеси, які є взаємно протилежними. До того ж швидкості цих процесів є однаковими.

Принцип детальної рівноваги є вірним для будь-яких систем у стані хаосу. Розглянемо дві частинки газу. Кількість їхніх прямих переходів $dN_{прям}$, коли ці частинки із початковими швидкостями $\vec{V}_1$ та $\vec{V}_2$ внаслідок пружного зіткнення набувають швидкостей $\vec{V}_3$ та $\vec{V}_4$, визначається так:

$$dN_{прям} = W_{1,2 \rightarrow 3,4} [n(\vec{V}_1)d\vec{V}_1][n(\vec{V}_2)d\vec{V}_2]d\vec{V}_3d\vec{V}_4. \quad (2.5.27)$$

Кількість прямих переходів $dN_{прям}$ є тим більшою, чим більша кількість молекул, які мають швидкості $\vec{V}_1$ та $\vec{V}_2$, та чим більші фазові об'єми $d\vec{V}_3$ та $d\vec{V}_4$, до яких мають перейти внаслідок зіткнень швидкісні точки цих двох досліджуваних молекул. Кількість зворотних переходів визначається в аналогічний спосіб:

$$dN_{звор} = W_{3,4 \rightarrow 1,2} [n(\vec{V}_3)d\vec{V}_3][n(\vec{V}_4)d\vec{V}_4]d\vec{V}_1d\vec{V}_2. \quad (2.5.28)$$

Оскільки закони руху Ньютона є інваріантними відносно заміни знаку часу: $+t \rightarrow -t$, що означає оборотність часу у класичній механіці, для ймовірностей зазначених переходів справедливим є співвідношення: $W_{1,2 \rightarrow 3,4} = W_{3,4 \rightarrow 1,2}$. В силу принципу детальної рівноваги можна записати: $dN_{прям} = dN_{звор}$. А це означає, що $n(\vec{V}_1)n(\vec{V}_2) = n(\vec{V}_3)n(\vec{V}_4)$.

Врахування законів збереження імпульсу та кінетичної енергії для частинок ідеального газу вимагає, щоб $n(\vec{V}) = A \exp[-\alpha V^2 + \vec{\beta} \cdot \vec{V}]$, бо саме тоді при перемноженні $n(\vec{V}_1) \cdot n(\vec{V}_2)$ їхні аргументи додаватимуться. Оскільки усі напрямки руху в досліджуваній системі є рівноправними, то $n(\vec{V}) = n(-\vec{V})$, а тому $\vec{\beta} = 0$. Через обмеженість швидкостей руху частинок коефіцієнт $\alpha > 0$. Тому $n(\vec{V}) = A \exp(-\alpha V^2)$. Для знаходження констант α та A слід

скористатися умовами нормування функції $n(\vec{V})$ ($\int n(\vec{V})d\vec{V} = 1$) та визначенням температури частинок газу ($\langle V^2 \rangle = \frac{3kT}{m} = \int n(\vec{V})V^2 d\vec{V}$).

Тоді для частинок масою m маємо наступні вирази для констант α та

$$A: \alpha = \frac{m}{2kT}; \quad A = [m/(2\pi kT)]^{3/2}.$$

2.5.8. Здобуття рівняння стану ідеального газу

Скористаємося функцією розподілу за компонентою швидкості та законами Ньютона для підрахунку тиску ідеального газу. Молекули ідеального газу, які взаємодіють із стінкою камери, в якій цей газ міститься, можна розглядати як потік частинок, що характеризується максвеллівською функцією розподілу. Маса газу у камері дорівнює $m = m_0 N$, де m_0 – це маса однієї частинки, кількість частинок $N = nSL$ визначається через їхню концентрацію n та геометричні розміри камери: площу перерізу S та довжину L . Вважаємо, що молекул газу настільки багато, що вони безперервно б'ються в стінку, передаючи їй свій імпульс і створюючи тиск на неї. Розіб'ємо потік, який падає на стінку S , на окремі пучки за наступною ознакою. До j -го пучка належать молекули, які рухаються зі швидкостями, чії проекції на вісь $\vec{x}$, яку зорієнтовано перпендикулярно до площі S , лежать в інтервалах $[V_{xj}, V_{xj} + dV_{xj}]$. Внаслідок стаціонарності функції розподілу частинок газу кількість частинок газу, які за одиницю часу взаємодіють зі стінкою камери площею S внаслідок хаотичного теплового руху, дорівнює: $v_j = n_j V_{xj} S$. Тут n_j – це концентрація молекул в j -му пучку. Її можна визначити, знаючи концентрацію n молекул в камері та функцію розподілу за компонентою швидкості $\phi(V_x)$: $n_j = n \phi(V_x) dV_{xj}$. Молекули газу, стикаючись із стінкою камери, передають їй імпульс, створюючи через це тиск газу. Знаючи зміну імпульсу однієї частинки з j -го пучка внаслідок зіткнення $\Delta p_{xj} = 2m_0 V_{xj}$, визначимо тиск, що його створює j -й пучок:

$$P_j = dF_j/dS = \{v_j \Delta p_{xj}\}/dS = \{n_j V_{xj} S 2m_0 V_{xj}\}/S = (n \phi(V_x) dV_{xj}) 2m_0 V_{xj}^2, \quad (2.5.29)$$

(щось подібне вже зустрічалося у даному курсі фізики, порівняйте з формулою (2.1.4)). Якщо проінтегрувати цей вираз по всіх можливих значеннях компоненти швидкості у напрямку до стінки, то ми здобудемо тиск, що його створює весь газ у камері:

$$P = \int_0^{+\infty} 2V_x^2 m_0 n \phi(V_x) dV_x = \frac{2m_0 n}{\sqrt{\pi}} V_{im}^2 \int_0^{+\infty} \frac{V_x^2}{V_{im}^2} \exp\left(-\frac{V_x^2}{V_{im}^2}\right) d\frac{V_x}{V_{im}} \\ = \frac{2m_0 n}{\sqrt{\pi}} V_{im}^2 \int_0^{+\infty} z^2 e^{-z^2} dz = \frac{2m_0 n}{\sqrt{\pi}} V_{im}^2 \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{m_0 n}{2} V_{im}^2 = nkT. \quad (2.5.30)$$

Як і слід було очікувати, вираз для тиску, що створюється частинками газу, який характеризується розподілом Максвелла, $P = n_0 kT$, збігається з тим, який визначається рівнянням Клапейрона (2.1.8).

Досить часто в теорії ідеального газу використовується результат розв'язання задачі про частоту зіткнень ν частинок газу зі стінкою камери одиничної площі. Нехай n – це концентрація частинок у камері. Усі частинки, що рухаються до стінки, представляємо як набір пучків, кожний зі своєю швидкістю руху в напрямку стінки $[V_{xi}, V_{xi} + dV_x]$, концентрація частинок у кожному з пучків $n_i = dN_i/V$ (V – об'єм камери). Для кожного пучка частота зіткнень його частинок із стінкою, що має одиничну площу, дорівнює: $dv_i = V_{xi} dN_i/V$, отже:

$$\nu = \int d\nu = \int_0^{+\infty} V_x \frac{dN(V_x)}{V} = \int_0^{+\infty} V_x \frac{N}{V} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left[-\frac{mV_x^2}{2kT}\right] dV_x \\ = n \sqrt{\frac{8kT}{16\pi m}} = \frac{1}{4} n \langle V \rangle. \quad (2.5.31)$$

2.5.9. Межі застосування функції розподілу Максвелла

Функцією розподілу Максвелла користуються в класичній фізиці. Вказуючи на істотну відмінність законів класичної та квантової механіки, Карл Вернер Гайзенберг, нобелівський лауреат у галузі фізики, говорив: «У квантовій фізиці не існує поняття траєкторії

частинки». Якщо в класичній механіці для координати та імпульсу вздовж цієї координати виконується нерівність $x p_x \gg \hbar$, де стала Планка $\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек, то в квантовій механіці для точності визначення координати та імпульсу має місце: $\Delta p_x \cdot \Delta x \sim \hbar$.

За теорією іншого нобелівського лауреата у галузі фізики Луї Де-Бройля квантовим об'єктам на додачу до корпускулярних можна приписувати також і хвильові властивості. А саме, квантовій частинці відповідає хвиля Де-Бройля з довжиною $\lambda = 2\pi\hbar / p$. Нехай V – це об'єм, що припадає на одну частинку, тоді в класичній механіці: $V p^3 \gg \hbar^3$. Підставивши сюди співвідношення Де-Бройля, отримаємо: $V \gg (\lambda/2\pi)^3$, тобто, аби бути класичним, газ має бути достатньо розрідженим: в об'ємі V для частинки з розмірами $(\lambda/2\pi)^3$ повно місця. Далі, використовуючи зв'язок між концентрацією n частинок та об'ємом, що припадає на них (в нашому випадку – це $n = 1/V$), здобуємо умову класичності досліджуваного газу: $n\lambda^3 \ll (2\pi)^3$. Якщо імпульс класичної частинки оцінювати в такий спосіб: $p \sim m_0 V_T$, тоді, користуючись виразом для швидкості хаотичного теплового руху (2.5.20), умова класичності дослідження набуває наступного вигляду:

$$\frac{\hbar^3 n}{(3kTm_0)^{3/2}} \ll 1. \quad (2.5.32)$$

Введемо термін **температура виродження**: $T_0 = n^{2/3} \hbar^2 / (3k m_0)$. Тоді з нерівності (2.5.22) можна здобути умову для величини температури термодинамічної системи, яка визначає, чи можна користуватися класичною фізикою, в нашому випадку – розподілом Максвелла. Ця умова має вигляд $T \gg T_0$. Тобто газ можна вважати класичним, якщо він є достатньо гарячим.

Зробимо оцінки класичності двох різних газів. В якості першого прикладу візьмемо H_2 , маса його частинок $m \sim 10^{-24}$ г, число Лошмідта визначає концентрацію частинок ідеального газу за

нормальних умов $n_A \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, константа Больцмана $k \sim 10^{-16} \text{ ерг} / ^\circ K$. За цих умов величина температури виродження водню виявляється дуже малою:

$$T_0 \sim (10^{19})^{2/3} \frac{10^{-54}}{10^{-24} 3 \cdot 10^{-19}} \approx \frac{10^{38/3} 10^{-30}}{3 \cdot 10^{-16}} \approx \frac{\sqrt[3]{10} \cdot 10^{12-14}}{3} \approx 0,01 ^\circ K.$$

Отже, можна зробити висновок: *водень швидше затвердіє, ніж стане квантовим газом.*

Другий приклад – це «газ електронів» у металах. Маса та концентрація цих частинок $m_e \sim 10^{-27}$ г та $n \sim 10^{24} \text{ см}^{-3}$, відповідно. Оцінімо температуру виродження цього газу:

$$T_0 \sim 10^{16} \frac{10^{-54}}{3 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-16}} = \frac{10^{-22}}{3 \cdot 10^{-27}} \approx \frac{10^5}{3} ^\circ K.$$

Ця температура є дуже високою, тому висновок щодо класичності цього газу є протилежним до попереднього: *електрони в металах слід розглядати як квантовий газ аж до температури розтоплення металу.*

2.5.10. Розподіл Больцмана

Розподіл Людвіга Больцмана описує стан термодинамічної системи, яка перебуває під дією постійної консервативної сили (наприклад, під дією однорідної сили тяжіння). В неконсервативних полях рівновага термодинамічної системи є неможливою.

Коли немає зовнішніх сил, тоді у стані термодинамічної рівноваги величини температури та концентрації усюди в системі є однаковими. Якщо існує зовнішня сила $F_{\text{зовн}} \neq 0$, тоді концентрація частинок системи є неоднорідною, $n = n(\vec{r})$. Але припустимо, що при цьому $T = \text{const}$, бо інакше б виникли потоки тепла і стан

термодинамічної системи не був би рівноважним. Для механічної рівноваги потрібно, щоб концентрація частинок зменшувалася з висотою. Тоді сила тяжіння елементарного циліндра газу площею S та висотою dz дорівнює: $m_0 g n S dz$. Оскільки частинки газу (який будемо уявляти собі як суцільне середовище) в обраному об'ємі нікуди не прискорюються, то за першим законом Ньютона, сила тяжіння має врівноважуватися якоюсь іншою силою, в даному випадку – зміною тиску, який створюється цим середовищем: $\Delta P = dP = P(z+dz) - P(z)$. Звідси маємо диференціальне рівняння: $m_0 g n S dz = SP(z) - SP(z+dz)$, яке можна спростити, скориставшись визначенням диференціала тиску та скоротивши на площу S . В результаті цього дістаємо:

$$-\frac{dP}{dz} = nm_0 g. \quad (2.5.33)$$

У рівнянні (2.5.33) є дві невідомі: тиск $P(z)$ і концентрація $n(z)$. Виключимо тиск, здобувши вираз для градієнта тиску з рівняння стану ідеального газу за умови однорідності температури:

$$\frac{dP}{dz} = kT \frac{dn}{dz}. \quad (2.5.34)$$

У випадку однорідного поля тяжіння $m_0 g dz = d\varepsilon_{nom}$ – це зміна потенціальної енергії частинки маси m_0 у силовому полі. Звертаємо увагу, що у подальших викладках вже не має значення, яку фізичну природу має дане силове поле. Тоді з (2.5.33) та (2.5.34) маємо:

$$d \ln(n) = -d\varepsilon_{nom} / kT. \quad (2.5.35)$$

Введемо позначку: $n_0 \equiv n(\varepsilon_{nom} = 0)$. Тоді після інтегрування (2.5.35) знайдемо розподіл Больцмана:

$$n = n_0 \exp(-\varepsilon_{nom} / kT). \quad (2.5.36)$$

Аналіз аргументу експоненти у формулі (2.5.36) показує, що розподіл Больцмана утворюється внаслідок конкуренції двох чинників. З одного боку, силове поле намагається зібрати частинки термодинамічної системи на дні потенціальної ями цієї системи. А з іншого боку, зіткнення частинок через хаотичний тепловий рух намагаються вирівняти значення концентрації частинок по всій висоті термодинамічної системи.

Якщо повна енергія частинки набуває дискретних значень, тоді розподіл Больцмана (2.5.36) набуває вигляду $N_i = A e^{-E_i / (kT)}$, де N_i – кількість частинок, які перебувають у квантовому стані з енергією E_i . Нехай N – це повна кількість частинок у розглянутій системі, тоді $\sum N_i = N$, отже, $A = \frac{N}{\sum e^{-E_i / (kT)}}$.

Розподіл Больцмана для класичного газу має аналог в квантовій фізиці – це канонічний розподіл Гіббса. Розділимо велику ізольовану макросистему на однакові малі макropідсистеми, які слабо взаємодіють між собою. Завдяки цій взаємодії підсистеми можуть обмінюватися енергією і знаходитися в різних квантових станах з енергіями E_i . Рівноважний стан підсистеми не залежить від того, яким середовищем її оточено, а залежить тільки від температури цього середовища. Тоді формула Больцмана (2.5.26) дає імовірність W того, що система за термодинамічної рівноваги перебуває в i -му квантовому стані: $W = \text{const} \times \exp[-E_i / kT]$. Формулу Больцмана, що її розуміють в такому сенсі, називають канонічним розподілом Гіббса.

Якщо повернутися до випадку однорідного поля тяжіння Землі, тоді у випадку $T = \text{const}$ маємо з розподілу Больцмана барометричну формулу:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-\mu g z}{RT}\right). \quad (2.5.37)$$

Даний спосіб виведення розподілу Больцмана є гідростатичним (ми не зважали на структуру газу, вважаючи його суцільним середовищем). Це є прийнятним для густих газів з великою частотою зіткнень. Про недолік гідростатичного виведення розподілу Больцмана свідчить таке: густина газу в цій моделі $\rho = nm_0$. Тобто, якщо маємо

рівномірну суміш газів на малій висоті, то такою вона має лишатися і на великих висотах, а в рівнянні (2.5.37) під μ слід розуміти усереднену ефективну молярну масу. Реально ж, поведінка ідеального газу не залежить від присутності або відсутності в тому самому об'ємі ще й інших ідеальних газів. Тому концентрація важких газів у тих шарах атмосфери, де гравітаційне поле ще може вважатися однорідним, а температура є доволі сталою величиною, зменшується з висотою швидше, ніж концентрація легких газів.

Але при значній зміні висоти над рівнем моря умова сталості значення температури атмосферних газів не виконується. Зазвичай в тропосфері дме дуже сильний вітер, газові потоки активно перемішуються, тому слід розуміти обмеженість поля застосування барометричної формули. Разом із тим, слід зазначити, що розподіл Больцмана можна вивести і в інший спосіб, який позбавлений недоліків гідростатичної моделі. Та головне полягає у тому, що розподіл Больцмана (2.5.36) має значно ширше застосування у фізиці, ніж барометрична формула.

2.5.11. Виведення розподілу Максвелла з принципів молекулярно-кінетичної теорії

Розглянемо пучок молекул ідеального газу зі швидкістю, що належить інтервалу $[V_z, V_z + dV_z]$, які летять у момент часу t в елементарному об'ємі одиничної площі перерізу на висоті $[z; z + dz]$. Кількість таких частинок у пучку дорівнює $n(z)dz\varphi(V_z)dV_z$ (тут $n(z)dz$ – це повна кількість частинок у досліджуваному об'ємі, $\varphi(V_z)dV_z$ – імовірність молекулі мати проекцію швидкості на вертикальний напрямок у зазначеному інтервалі швидкостей: $[V_z, V_z + dV_z]$). Знехтуємо зіткненнями між молекулами (коли зіткнення врахувати, то виявиться, що це ні на що не впливає, бо внаслідок зіткнень одні частинки вибувають з пучка, а інші внаслідок зіткнень і принципу детальної рівноваги до пучка надходять). Через якийсь проміжок часу пучок опиниться на висоті z_1 зі швидкістю $[V_{z1}, V_{z1} + dV_{z1}]$, але кількість частинок у пучку не зміниться:

$$n(z)\varphi(V_z)dzdV_z = n(z_1)\varphi(V_{z1})d(z_1)dV_{z1}. \quad (2.5.38)$$

Залучимо до виведення розподілу Максвелла ще кілька фізичних міркувань.

а) За законом збереження повної механічної енергії для частинок газу: $0.5mV_z^2 + mgz = 0.5m(V_{z1})^2 + gmz_1$. Обчислимо диференціал від цього виразу, вважаючи змінною тільки швидкість, а координату – незмінною величиною (фізично це означає, що ми перебираємо пучки на незмінних висотах):

$$V_z dV_z = V_{z1} dV_{z1}. \quad (2.5.39)$$

б) Частинки газу полишають початковий об'єм dz за час dz/V_z , переходячи на місце, яке за такий саме час інші частинки звільнили їм на висоті z_1 . Отже, маємо рівність:

$$dz/V_z = d(z_1)/V_{z1}. \quad (2.5.40)$$

Перемножуючи співвідношення (2.5.39) та (2.5.40), дістаємо:

$$dzdV_z = d(z_1)dV_{z1}. \quad (2.5.41)$$

Врахувавши співвідношення (2.5.41) у рівнянні (2.5.38), дістаємо:

$$n(z)\varphi(V_z) = n(z_1)\varphi(V_{z1}). \quad (2.5.42)$$

Підставивши до (2.5.42) розподіл Больцмана $n(z) = n(0)\exp[-mgz/(kT)]$, маємо:

$$\exp\left[-\frac{mgz}{kT}\right]\varphi(V_z) = \exp\left[-\frac{mg(z_1)}{kT}\right]\varphi(V_{z1}); \quad (2.5.43)$$

або, що те ж саме: $\varphi(V_{z1})/\varphi(V_z) = \exp\left[-\frac{mg(z - z_1)}{kT}\right]$. Застосуємо тепер закон збереження енергії в аргументі експоненти:

$$\varphi(V_{z1})/\varphi(V_z) = \exp\left[-\frac{mg(z - z_1)}{kT}\right] = \exp\left[\frac{m(V_z^2 - V_{z1}^2)}{2kT}\right], \quad (2.5.44)$$

тобто

$$\varphi(V_{z1}) \exp \frac{mV_{z1}^2}{2kT} = \varphi(V_z) \exp \frac{mV_z^2}{2kT}. \quad (2.5.45)$$

Ліва та права частини рівняння (2.5.45) являють собою однакові (хоча формально поки що невідомі) функції від різних аргументів: ліворуч – від V_{z1} , праворуч – від V_z . Це означає, що ці вирази не залежать від

значення цього аргументу: $\varphi(V_z) \exp \frac{mV_z^2}{2kT} = \text{const}$, тобто

$\varphi(V_z) = \text{const} \exp \left[-\frac{mV_z^2}{2kT} \right]$. До результату не входить прискорення

вільного падіння g , і взагалі, воно грало допоміжну роль. Константу, що невизначеною лишилась у визначенні $\varphi(V_z)$, можна знайти з умови

нормування: $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(V_z) dV_z = 1$. З урахуванням цього дістаємо (порівняйте з (2.5.5)):

$$\varphi(V_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{mV_z^2}{2kT} \right]. \quad (2.5.46)$$

Коли треба порахувати кількість $dN_{\vec{V}, \vec{r}}$ частинок ідеального газу, які, з одного боку, перебувають у заданій точці $\vec{r}$ реального простору (тобто містяться в елементарному об'ємі $d\vec{r} = dx dy dz$ на кінцівці радіус-вектора $\vec{r}$ і мають відповідну потенціальну енергію ε_p), а з іншого боку, мають певну швидкість $\vec{V}$ (тобто їхні швидкісні точки у фазовому просторі швидкостей належать до елементарного фазового об'єму $d\vec{V} = dV_x dV_y dV_z$ на кінцівці вектора $\vec{V}$ і мають відповідну кінетичну енергію $mV^2/2$), тоді слід спиратися на відомі розподіли Максвелла та Больцмана:

$$dN_{\vec{V}, \vec{r}} = A \exp \left[-(\varepsilon_p + mV^2/2)/(kT) \right] d\vec{V} d\vec{r}, \quad (2.5.47)$$

тут нормувальний множник: $A = n_0 [m/(2\pi kT)]^{3/2}$. Такий розподіл частинок газу одночасно в координатному і фазовому просторах називають **розподілом Максвелла–Больцмана**.

Як ми показали, можна вивести розподіл Максвелла, вважаючи відомим розподіл Больцмана. Таким чином, розподіли Максвелла та Больцмана пов'язані між собою, обидва обумовлені хаотичністю термодинамічної системи внаслідок зіткнень між частинками.

2.5.12. Дослід Перрена з обчислення числа Авогадро

Розподіл Больцмана частинок в полі тяжіння було майстерно використано Перреном для визначення числа Авогадро. Ідея його дослідів полягала в наступному. Якби можна було порахувати концентрацію частинок відомої маси в полі тяжіння на різних висотах, $n = n(z)$, тоді можна було б з розподілу Больцмана знайти k , а потім обчислити число Авогадро $N_A = R/k$.

Зважити масу молекули газу, так само, як і побачити її, аби порахувати, – важко. Тому Перрен вирішив замість спостережень за частинками газу провести дослід з мікрочастинками твердого тіла однакового розміру та форми, які були б зважені у рідині. Мікрочастинки повинні мати густину трохи вище за густину рідини, щоби дія сили Архімеда змушувала їх плавати всередині об'єму рідини, щоби вони ані спливали на поверхню рідини, ані лежали на дні. Найбільш поширена на Землі рідина – це вода, тому Перрен природно обрав її для свого дослідів. Для здобуття мікрочастинок було обрано гумігут: згущений рослинний сік, який одержують при підсіканні кори деяких дерев сімейства клюзієвих (Південна Азія). Перевищення густини гумігугу $\rho = 1,2 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ над густиною води є незначним. Гумігут на той час не був якоюсь рідкістю в Парижі: його привозили з колоній і застосовували для виготовлення лаків та жовтої акварельної фарби.

Аби отримати мікрочастинки одного розміру, Перрен розтер гумігут у спирті. Після багаторазової сепарації на центрифугі протягом кількох місяців з 1 кг гумігугу було отримано приблизно 10 г кулькоподібних частинок з радіусом 10^{-3} мм . В кюветі Цейса висотою $h \approx 10^{-4} \text{ м}$ за допомогою мікроскопа з малою глибиною фокуса можна