кислорода и азота; 3) концентрацию молекул в сосуде.

Ответ: 1) $V = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ м^3; 2) $p_{O_2} = 7{,}37 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст., $p_{N_2} = 2{,}63 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.; 3) $n = 2{,}6 \cdot 10^7$ м$^{-3}$.

10.10. В колбе объемом 2,5 л находится 10^{15} молекул кислорода, $4 \cdot 10^{15}$ молекул азота и $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ г аргона. Температура смеси 150 °С. Определить давление смеси газов в колбе.

Ответ: $p_{см} = 1{,}74 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.

---

11. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА И БОЛЬЦМАНА

Основные формулы и методические указания

Закон Максвелла о распределении молекул идеального газа по скоростям

$$f(\upsilon) = \frac{dN(\upsilon)}{Nd\upsilon} = 4\pi\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \upsilon^2 e^{-m_0\upsilon^2/(2kT)}. \tag{11.1}$$

где функция $f(\upsilon)$ распределения молекул по скоростям определяет относительное число молекул $dN(\upsilon)/N$ из общего числа N молекул, скорости которых лежат в интервале от υ до $\upsilon + d\upsilon$.

Скорости молекул:

наиболее вероятная

$$\upsilon_в = \sqrt{2RT/M} = \sqrt{2kT/m_0}\,; \tag{11.2}$$

средняя квадратичная

$$\langle\upsilon\rangle_{кв} = \sqrt{3RT/M} = \sqrt{3kT/m_0}\,; \tag{11.3}$$

средняя арифметическая

$$\langle\upsilon\rangle = \sqrt{8RT/(\pi M)} = \sqrt{8kT/(\pi m_0)}\,, \tag{11.4}$$

где m_0 – масса одной молекулы, M – молярная масса, k – постоянная Больцмана.

Барометрическая формула

$$p = p_0 e^{-Mgh/(RT)}, \tag{11.5}$$

где p и p_0 – давление газа на высоте h и $h = 0$.

Распределение Больцмана во внешнем потенциальном поле

$$n = n_0 e^{-Mgh/(RT)} = n_0 e^{-m_0 gh/(kT)}, \text{ или } n = n_0 e^{-U/(kT)}, \tag{11.6}$$

где n и n_0 – концентрация молекул на высоте h и $h = 0$, $U = m_0 gh$ – потенциальная энергия молекулы в поле тяготения.

1. Закон Максвелла о распределении молекул по скоростям (11.1) строго справедлив лишь для идеального газа и, следовательно, это уравнение, а также уравнения (11.2) - (11.4) применяются только для не слишком сжатых газов и паров.

2. Для нахождения полного числа dN молекул, скорости которых лежат в интервале от υ до $\upsilon + d\upsilon$, необходимо проинтегрировать правую часть выражения (11.1), умноженную на $Nd\upsilon$, в пределах от υ_1 до υ_2; приведенная формула справедлива для подсчета dN, если интервал скоростей $d\upsilon$ значительно меньше υ.

Примеры решения задач

Задача 1. В сосуде содержится 1 моль идеального газа. Найти число ΔN молекул, скорости которых лежат в пределах от 0 до υ_{max}, причем $\upsilon_{max} = 0{,}001\upsilon_в$, где $\upsilon_в$ – наиболее вероятная скорость молекул.

Решение. Согласно (11.1) доля dN молекул, имеющих скорость, лежащую в пределах от υ до $\upsilon + d\upsilon$, равна

$$\frac{dN}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \upsilon^2 \exp\left(-\frac{m_0\upsilon^2}{2kT}\right) d\upsilon, \tag{11.7}$$

где N – число всех молекул в объеме.

В этой задаче удобно воспользоваться понятием относительной скорости $U = \upsilon / \upsilon_в$. Согласно (11.2) $\upsilon_в = (2kT/m)^{1/2}$, тогда

$$\upsilon = U\sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Подставив это выражение в (11.7), получим закон Максвелла для распределения молекул по относительным скоростям U:

$$dN(U) = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} U^2 \exp(-U^2) dU , \qquad (11.8)$$

где $dN(U)$ – число молекул, относительные скорости U которых заключены в пределах от U до $U + dU$.

По условию максимальная скорость интересующих нас молекул

$$\upsilon_{\max} = 0{,}001\upsilon_{\text{в}} ,$$

откуда

$$U_{\max} = \frac{\upsilon_{\max}}{\upsilon_{\text{в}}} = 0{,}001 .$$

Для таких значений U выражение (11.8) можно упростить. Для $U << 1$

$$e^{-U^2} \approx 1 - U^2 .$$

Пренебрегая значением $U^2 = (0{,}001)^2 = 10^{-6}$ по сравнению с единицей, выражение (11.8) запишем в виде

$$dN(U) = \frac{4N_{\text{А}}}{\sqrt{\pi}} U^2 dU .$$

Интегрируя последнее выражение по U в пределах от 0 до $U_{\max}$, получим

$$\Delta N = \frac{4N_{\text{А}}}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{U_{\max}} U^2 dU = \frac{4N_{\text{А}}}{\sqrt{\pi}} \left| \frac{U^3}{3} \right|_0^{U_{\max}} ,$$

или, окончательно,

$$\Delta N = \frac{4N_{\text{А}}}{3\sqrt{\pi}} U_{\max}^3 .$$

Произведя вычисления, получим $\Delta N = 4{,}53 \cdot 10^{17}$ молекул.

Задача 2 (опыт Перрена). При наблюдении в микроскоп взвешенных частиц гуммигута было обнаружено, что значения среднего числа их в слоях, отстоящих друг от друга на h = 40 мкм, различаются в η = 2 раза. Температура среды $T = 290$ К. Диаметр частиц $d = 0{,}4$ мкм, и их плотность $\Delta\rho = 0{,}2$ г/см^3 больше плотности окружающей жидкости. Определить число Авогадро N_A.

Решение. Частицы, находящиеся в поле сил тяжести, подчиняются распределению Больцмана (11.6). Отношение средних концентраций частиц $\langle n_1\rangle/\langle n_2\rangle$ в слоях на двух уровнях h_1 и h_2 (рис. 11.1), где потенциальные энергии равны U_1 и U_2, соответственно, согласно (11.6), равно

$$\frac{\langle n_1\rangle}{\langle n_2\rangle} = \exp\left(-\frac{U_1 - U_2}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{(U_1 - U_2)N_A}{RT}\right), \qquad (11.9)$$

где $R = kN_A$ – газовая постоянная, а U_1 и U_2 неизвестны. Для нахождения их используем связь между силой F, действующей на частицу, и ее потенциальной энергией U:

$$F = -dU/dh, \text{ или } Fdh = -dU.$$

Проинтегрируем последнее равенство с учетом того, что при изменении h от h_1 до h_2 U изменяется от U_1 до U_2, приняв $F = \text{const}$;

$$\int_{h_1}^{h_2} Fdh = -\int_{U_1}^{U_2} dU, \text{ или } Fh = U_1 - U_2.$$

На частицу массой m и объемом V, находящуюся в жидкости во взвешенном состоянии и подчиняющуюся распределению Больцмана, действует сила F, определяемая разницей между силой тяжести $mg = \rho Vg$ и силой Архимеда $\rho_0 Vg$ (g – ускорение свободного падения):

$$F = \rho Vg - \rho_0 Vg = Vg(\rho - \rho_0) = Vg\Delta\rho.$$

Объем частицы $V = \pi d^3/6$.

Тогда $F = \pi d^3 \Delta\rho g/6$ и $U_1 - U_2 = Fh = \pi d^3 \Delta\rho g h/6$.

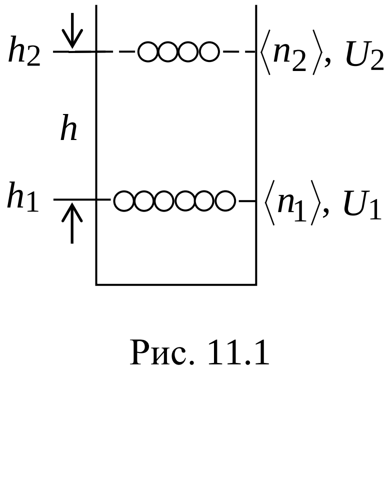

Рис. 11.1

Подставив $(U_1 - U_2)$ в (11.9), получим

$$\frac{\langle n_1 \rangle}{\langle n_2 \rangle} = \exp\left(-\frac{\pi d^3 \Delta\rho g h N_A}{6RT} \right).$$

После логарифмирования этого выражения получим

$$\ln \frac{\langle n_1 \rangle}{\langle n_2 \rangle} = -\frac{\pi d^3 \Delta\rho g h N_A}{6RT},$$

откуда

$$N_A = \frac{6RT \ln \eta}{\pi d^3 \Delta\rho g h} = 6{,}4 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Таким образом, $N_A = 6{,}4 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$, полученное Перреном, можно считать удовлетворительно совпадающим с $N_A = 6{,}025 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$, полученным более точными методами.

Задача 3. Установленная вертикально и закрытая с обоих концов труба наполнена газообразным кислородом O_2. Высота трубы $h_1 = 200$ м, объем $V = 200$ л. Стенки трубы имеют всюду одинаковую температуру $T = 293$ К. Давление газа внутри трубы вблизи ее основания равно $p_0 = 10^5$ Па. Найти: 1) давление p_1 в трубе вблизи ее верхнего конца; 2) количество N молекул кислорода, содержащихся в трубе.

Решение. 1) Для расчета давления p_1 в трубе вблизи ее верхнего конца (рис. 11.2) используем барометрическую формулу (11.5)

$$p_1 = p_0 e^{-Mg(h_1 - h_0)/(RT)}, \tag{11.10}$$

где p_1 и p_0 – давление газа в трубе вблизи ее верхнего конца и нижнего основания соответственно. Произведя вычисления, получим

$$p_1 = 0{,}97 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0{,}97\, p_0.$$

2) Концентрация $n(h)$ молекул газа на произвольной высоте h трубы, согласно (11.6),

$$n(h) = n_0 \exp(-Mgh/(RT)), \tag{11.11}$$

где n_0 – концентрация молекул газа в трубе вблизи ее основания.

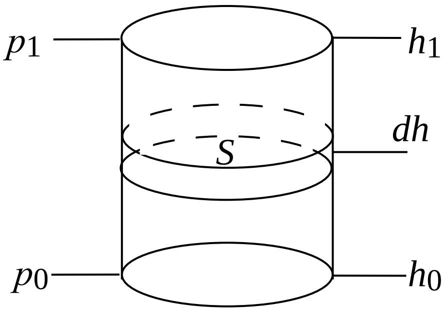

Рис. 11.2

Выделим на некоторой высоте трубы (рис. 11.2) бесконечно малый объем $dV = Sdh$, где S – площадь основания трубы, dh – высота выделенного слоя, причем $dh \ll (h_1 - h_2)$. Тогда количество N молекул кислорода, содержащихся в трубе, равно:

$$N = \int_{h_0}^{h_1} n(h)dV\,. \tag{11.12}$$

Подставим (11.11) в (11.12):

$$N = \int_{h_0}^{h_1} n_0 e^{-Mgh/(RT)} dV = Sn_0 \int_{h_0}^{h_1} e^{-Mgh/(RT)} dh\,. \tag{11.13}$$

Введем новую переменную $x = -Mgh/(RT)$, тогда

$$dx = -\frac{Mg}{RT}dh\,,\ \text{откуда}\ dh = -\frac{RT}{Mg}dx\,.$$

При изменении h от $h_0 = 0$ до h_1 переменная x меняется от 0 до $(-Mgh_1/(RT))$.

Перейдем в (11.13) к новой переменной x:

$$N = Sn_0\left(-\frac{RT}{Mg}\right)\int_0^{-Mgh_1/(RT)} e^x dx = \frac{Sn_0 RT}{Mg}\left(1 - e^{-Mgh_1/(RT)}\right). \tag{11.14}$$

Учтем, что $p_0 = n_0 kT$, $V = S\,h_1$ и $k = R/N_A$, тогда (11.14) окончательно будет иметь вид

$$N = \frac{Vp_0 N_A}{Mgh_1}\left(1 - e^{-Mgh_1/(RT)}\right).$$

Произведя вычисления, получим: $N = 4{,}9 \cdot 10^{24}$.

Задачи для самостоятельного решения

11.1. (Опыт Штерна). Для непосредственного определения скорости молекул газа Штерн пользовался прибором, поперечное сечение которого схематически изображено на рис. 11.3. По оси цилиндра *A*, из которого выкачан воздух, натянута серебряная проволока. Эта проволока окружена вторым (внутренним) цилиндром *B* с прорезью в виде узкой щели *C*, параллельной общей оси цилиндров. При нагревании проволоки на $t = 1200$ °C внутренний цилиндр заполняется атомами испарившегося с проволоки серебра. Благодаря малой ширине щели через нее проходит узкий пучок атомов, скорости которых имеют направление *OC*. При неподвижном наружном цилиндре прибора атомы этого пучка оседают на его поверхности, образуя полоску *D* параллельно оси *O*. При вращении наружного цилиндра полоска смещается (*D*′). Радиус наружного цилиндра $R = 10$ см, радиус внутреннего цилиндра $r = 1{,}0$ см, число оборотов при вращении наружного цилиндра $n = 50$ об/с, смещение полоски серебра $S = 5{,}4$ мм (*DD*′). Молярная масса серебра $M = 108$ г/моль. Определить: 1) скорость $\upsilon_{\text{оп}}$ атомов серебра по опытным данным; 2) скорость атомов серебра по формуле $\langle \upsilon \rangle$ – средней арифметической скорости.

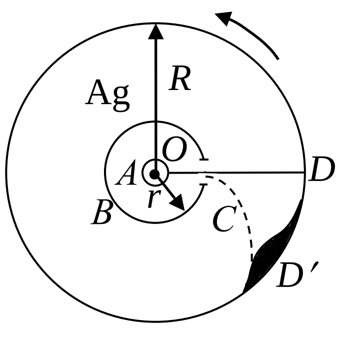

Рис. 11.3

Ответ: 1) $\upsilon_{\text{оп}} = 5{,}2 \cdot 10^2$ м/с; 2) $\langle \upsilon \rangle = 5{,}4 \cdot 10^2$ м/с.

11.2. В опыте Штерна (рис. 11.3) на поверхности внешнего вращающегося цилиндра молекулы серебра конденсируются с разными скоростями. Определить скорости молекул, попадающих на пластину *DD*′.

Ответ: $\upsilon = \sqrt{5/2} \cdot \upsilon_{\text{в}}$, где $\upsilon_{\text{в}}$ – наиболее вероятная скорость, равная