

где  $g$  — ускорение силы тяжести,  $h$  — высота,  $n_0$  и  $n$  — числа частиц на высотах 0 и  $h$ .

Обобщением распределений Максвелла и Больцмана является распределение Гиббса, согласно к-рому для тела (в т.ч. и Г.), находящегося в состоянии теплового равновесия, вероятность  $W$  обнаружить его любое состояние определяется только его полной энергией  $E$ . Так, если полная энергия заключена в интервале  $E, E+dE$ , то

$$dW(E) = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-E/kT) \Omega(E) dE, \quad (14)$$

где  $Z$  — статистич. интеграл или статистич. сумма соответственно для классич. или квантовых систем;  $\Omega$  — число состояний в фазовом пространстве с энергией в интервале  $E, E+dE$ . Ф-ция распределения Гиббса  $f(E)$  имеет вид:

$$f(E) = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-E/kT) \Omega(E). \quad (15)$$

Выражение (14), в принципе, позволяет определить все макроскопич. параметры любого тела, их флуктуации и связь между ними, т.е. ур-ние состояния.

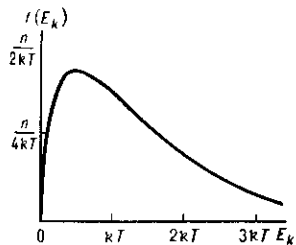


Рис. 4. Функция распределения по кинетическим энергиям молекул изотропного газа.

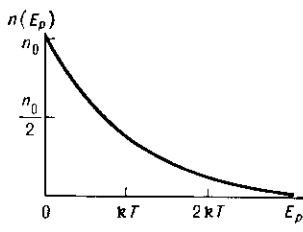


Рис. 5. Функция распределения молекул газа по потенциальной энергии.

Однако практически вследствие громоздкости вычислений полностью рассчитать эти параметры удалось лишь для идеальных Г.

Благодаря изотропности идеального Г. можно вычислить число ударов  $\nu$  молекул Г. о единичную поверхность стенки сосуда в единицу времени:

$$\nu = \frac{n\bar{v}}{4}. \quad (16)$$

Изменение импульса молекул при столкновении

$$\Delta k = \frac{4}{3} m\bar{v}. \quad (17)$$

Используя (16) и (17), можно получить выражение для давления Г.

Таким образом, с точки зрения молекулярно-кинетич. теории давление является результатом многочисл. ударов молекул газа о стенки сосуда, усреднённых по времени и площади поверхности сосуда. При нормальных условиях и макроскопич. размерах сосуда число ударов об 1 см<sup>2</sup> поверхности  $\sim 10^{24}$  в секунду, заметных флуктуаций даже за времена наблюдения  $\sim 10^{-13}$  с не возникает. В условиях же сверхвысокого вакуума при  $p \sim 10^{-13}$  мм рт. ст. соответствующая величина  $\sim 10^8$ . В этом случае при малых размерах детектора (напр., площадь острия эмиссионного микроскопа  $\sim 10^{-10}$  см<sup>2</sup>) флуктуации при измерениях будут значительными и для получения достоверных результатов измерения проводят в течение неск. часов.

Из выражения (10), учитывая зависимость давления Г. от скорости (17), можно вывести ур-ние состояния идеального Г. — ур-ние Клапейрона:

$$p = nkT = \frac{NkT}{V}, \quad (18)$$

из к-рого при  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  и  $p = \text{const}$  получают соответственно законы Бойля — Мариотта, Шарля и Гей-Люссака. Из ур-ния Клапейрона следуют и др.

законы идеальных Г. — Дальтона законы и Авогадро закон.

Внутр. энергия идеального Г. (ср. значение полной энергии всех его частиц) зависит только от его темп-ры (закон Джоуля). В соответствии с законом равнораспределения энергии по степеням свободы на каждую из них приходится ср. кинетич. энергия, равная  $\frac{1}{2}kT$ . Внутр. энергия одноатомного Г., имеющего 3 поступат. степени свободы и состоящего из  $N$  атомов, равна:

$$\mathcal{E}_n = \frac{3}{2} kTN. \quad (19)$$

Если Г. состоит из  $N_2$  двухатомных молекул, имеющих при темп-рах  $\sim 10^2$  К кроме поступательных ещё 2 вращат. степени свободы, то его внутр. энергия равна сумме поступат. и вращат. ( $\mathcal{E}_{вр} = kTN$ ) энергий. При темп-рах  $\sim 10^3$  К для двухатомных молекул возбуждаются колебат. степени свободы и к внутр. энергии добавляется колебат. энергия  $\mathcal{E}_{кол} = \frac{1}{2}kTN$ . Для Г., состоящих из более сложных молекул, имеющих большое число степеней свободы, внутр. энергия будет соответственно выше. Возбуждение электронных степеней свободы происходит при темп-рах  $\sim 10^5$  К. При этом Г. ионизируется, силы взаимодействия не могут считаться несущественными и Г. не является идеальным.

Реальные газы. При повышении плотности Г. его свойства перестают быть идеальными, столкновительные процессы играют всё большую роль и размерами молекул и их взаимодействием уже нельзя пренебречь. Такой Г. наз. реальным (неидеальным). Размеры молекул являются одной из осн. характеристик неидеальных Г. С радиусами поперечного сечения  $r_A$  и  $r_B$  молекул типа А и В связаны поперечное сечение  $\sigma$  рассеяния этих молекул друг на друге

$$\sigma = \pi (r_A + r_B)^2 \quad (20)$$

и длины свободного пробега  $l$ . Ф-ция распределения для  $l$  имеет вид:

$$f(l) = \pi n (r_A + r_B)^2 \exp[-\pi n (r_A + r_B)^2 l]. \quad (21)$$

Ср. длина свободного пробега нек-рой молекулы А в газе частиц В, концентрация к-рых  $n$ , определяется ф-лой:

$$L = \frac{1}{\pi n (r_A + r_B)^2}. \quad (22)$$

Ур-ние состояния неидеального Г. — ур-ние Ван-дер-Ваальса — имеет вид

$$\left[ p + \left( \frac{N}{V} \right)^2 a \right] (V - b) = NkT \quad (23)$$

и учитывает как объём молекул ( $b$  — учетверённый собств. объём всех молекул Г., находящегося в объёме  $V$ , — т.н. запрещённый объём), так и их притяжение между ними (постоянная  $a$ ). Ур-ние (23) позволяет в условиях критич. состояния определить диаметр молекул Г.:

$$d = \left( \frac{3b}{2\pi N} \right)^{1/3}. \quad (24)$$

В Г., подчиняющемся уравнению Ван-дер-Ваальса, внутренняя энергия Г. начинает зависеть от его удельного объёма:

$$\left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V-b} - p = \frac{a}{V^2}; \quad (25)$$

$a/V^2$  наз. внутр. давлением Г.

Размеры молекул в Г., т.н. газокинетич. радиусы, связаны с характерными расстояниями, на к-рых проявляются силы межмолекулярных взаимодействий. Кроме ур-ния Ван-дер-Ваальса для их определения используют эксперименты по рассеянию молекулярных пучков, а также зависимость вязкости и диффузии Г. от размеров частиц.