

## Loeng 9. Molekulaarfüüsika: erisoojused ja ülekandenähtused

**Olekuvõrrandi mehhanistlik esitus.** 1811. a. formuleeris itaalia füüsik Amedeo Avogadro moolruumalade võrdsuse seaduse, mida tänapäeval tunneme Avogadro seadusena:

**Samadel füüsikalistel tingimustel on kõigi gaaside moolruumalad võrdsed.**

Sisuliselt on see olekuvõrrandi üks võimalik sõnastus ja vaevalt oleks ta erilist tähelepanu esile kutsunud, kui mitte Avogadro ise poleks andnud talle huvitava tõlgenduse:

et kõigi ainete gramm-molekulid sisaldavad võrdse arvu osakesi (molekule), siis sõltub molekulide ruumtihedus üksnes rõhust ja temperatuurist.

Asendades olekuvõrrandis ainehulga  $z$  molekulide arvuga  $N = nV = zN_A$  (suurust  $N_A$ , mis väljendab molekulide arvu ühes moolis aines, nim. **Avogadro arvuks**), saame

$$pV = zRT = \frac{nV}{N_A}RT \implies p = nkT,$$

$$\text{kus } k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

kannab nimetust **Boltzmanni konstant**.

Olekuvõrrandi kaks kuju erinevad selle poolest, et esimene neist (Clapeyroni-Mendelejevi võrrand) on **puht-empüüriline, sidudes otseselt mõõdetavaid suurusi**. Teine seevastu lähtub aine diskreetsuse hüpoteesist (kõik ained koosnevad molekulidest). Hüpooteesi kinnituseks pidi olema Avogadro arvu katseline määramine, mis õnnestus alles sadakond aastat hiljem (Jean Perrin, 1909, lähtudes Browni liikumisest). Küll aga võimaldas teine kuju üles ehitada termodünaamika mehhanistliku esituse - **gaaside molekulaar-kineetilise teooria**.

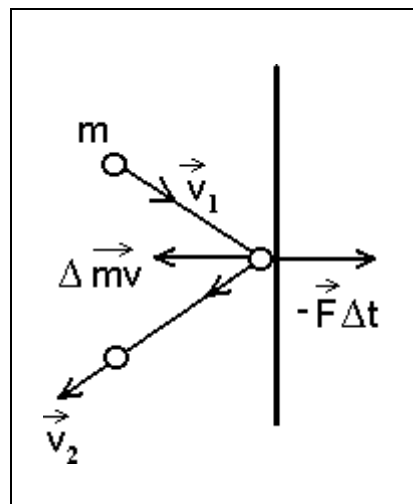
Molekulaar-kineetilise teooria põhivõrrand tuletatakse eeldusest, et gaasi rõhk tekib molekulide põrgetel vastu anuma seinu (gaasi või vedeliku sisse paigutatud keha välispinda). Et impulssesituses avaldub Newtoni II seadus kujul  $\Delta\vec{p} = \vec{F}\Delta t$ , võime rõhu avaldise kirjutada

$$p = \frac{F}{S} = \frac{\sum \Delta\vec{p}}{S\Delta t},$$

kus  $\sum \Delta\vec{p}$  on kõigi ajavahemiku  $\Delta t$  jooksul vastu pinnatükki  $S$  põrganud molekulide summaarne impulsimuutus. (Õnnetuseks tähistatakse nii impulssi kui rõhku  $p$ -ga, seetõttu eristab neid meie valemities vaid vektorimärk.)

Avogadro seadus on samaväärne Clapeyroni võrrandiga.

Boltzmanni konstanti võib vaadelda kui "vaba molekuli universaalkonstanti".



Ühe molekuli põrkel seinale antud (jõu)impulss.  
Kuna me ei tea põrke kestust, siis mingit "seinale mõjuvat jõudu" me sellest arvutada ei saa.

Impulsi muutust on lihtne arvutada, kui teame impulssvektori suunda ja suurust enne põrget; paraku pole mingit lootust seda kõigi molekulide kohta teada saada.

Siin tulebki mängu **statistika**. Me teeme **oletuse**, et gaas koosneb molekulidest; kujutame neid punktmassidena ja rakendame neile Newtoni seadusi. Saadud tulemusi töötleme statistika valemite abil ning leiame meid huvitava suuruse kui üksikute molekulide parameetrite keskväärtuse.

Teeme näiteks oletuse, et kõik molekulid liiguvad võrdsete kiirustega ja pind  $S$ , millele mõjuvat rõhku arvutame, asub  $yz$ -tasandis. Põrgete arvu rehkendame molekulide ruumtiheduse  $n$  (molekulide arv kuupmeetris) ja liikumiskiiruse  $v$  abil. Kui molekulid liiguksid kõik  $x$ -telje ehk baasivektori  $\vec{i}$  suunas, jõuaks meie pinnatükini ajavahemiku  $\Delta t$  jooksul

$$N = nV = n(v_x \Delta t \cdot S)$$

molekuli.

Kui lugeda põrge seinaga absoluutselt elastseks, hakkaksid molekulid pärast põrget liikuma vastassuunas ja sama kiirusega --  $\vec{v}_2 = -\vec{v}_1$ , seega muutuks nende impulss  $\vec{p}_2 - \vec{p}_1 = 2m\vec{v}$  võrra.

Pinnatükile  $S$  mõjuva rõhu valemis asendame  $\sum \Delta \vec{p} = N \cdot 2m\vec{v}$  ja saame rõhu  $\vec{p}$  väärtuseks

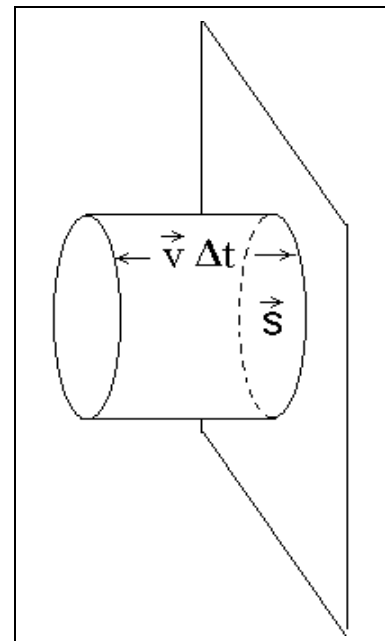
$$\vec{p} = \frac{nv\Delta tS \cdot 2m\vec{v}}{S\Delta t} = 2nmv^2.$$

Paraku ei anna see valem meile otsitavat rõhku. Molekulaarfüüsika üheks eelduseks, mida kinnitab toosama Browni liikumine, on see, et molekulid liiguvad **kaootiliselt**, st kõikvõimalikes suundades ja kõikvõimalike kiirustega. Et leida õiget rõhku, tuleb meil arvutada keskväärtus.

Teeme asja pisut lihtsamaks, oletades, et gaas koosneb ühesugustest molekulidest. Ja nüüd statistika:

1. Pinnatüki  $S$  poole liiguvad pooled molekulid - jagame leitud rõhu kahega;
2. Iga kiiruse ruut avaldub kolme komponendi  $v_x, v_y, v_z$  ruutude summana. Meile läheb korda vaid  $x$ -komponent, mis on üks kolmandik kolme komponendi ruutude summast - jagame tulemust veel kolmega;
3. Asendame molekulide kiiruste ruutude summa nende **ruutkeskmise kiirusega**

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{N} \sum v^2$$



Molekulide "kollektiivne mõju".

Ajavahemiku  $\Delta t$  jooksul põrkuvad vastu silindri põhja (pindala  $S$ ) kõik selles silindris olevad molekulid.

Gaasi rõhk on võrdeline molekulide ruutkeskmise kiirusega.

ja saame tulemuseks

$$p = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2.$$

Et valemis on rõhk võrdeline molekulide ruumtihedusega  $n$ , saame kohe lahti veel ühest piirangust. Me ei pea enam jälgima, et molekulid oleks ühesugused. Kui meil on näiteks segu kolmest gaasist tihedustega  $n_1, n_2, n_3$ , saame kogurõhuks

$$p = n_1m_1\bar{v}_1^2 + n_2m_2\bar{v}_2^2 + n_3m_3\bar{v}_3^2 = p_1 + p_2 + p_3.$$

Jälle hea valem: gaaside segu rõhk on võrdne komponentide osarõhkude summaga. Pidage see meeles, võib tarvis minna.

Veelgi huvitavama seose saame, kui asendame  $mv^2 = 2E_k$ . Tuleb välja, et  $p = \frac{2}{3}nE_k$ , ehk rõhk võrdub kahe kolmandikuga molekulide kineetilise energiast ruumiühiku kohta. Tõepoolest -- ka dimensioon klappib:

$$J/m^3 = \frac{Nm}{m^3} = \frac{N}{m^2} = Pa$$

Asendame siia rõhu avaldise molekulide ruumtiheduse ja temperatuuri kaudu:

$$p = nkT = \frac{2}{3}nE_k \implies E_k = \frac{3}{2}kT$$

Boltzmanni konstant seob molekulide keskmise kineetilise energia gaasi temperatuuriga.

-- molekuli kineetiline energia on võrdeline temperatuuriga!

Seega on molekulaar-kineetilises teoorias **rõhk, energia ja temperatuur ühe ja sellesama suuruse -- molekulide kiiruse -- avaldumisvormid**. Siit ka teooria nimetus. Ilus teooria ja õige kah - niivõrd, kui võrd Newtoni mehaanikat saab rakendada nii väikestele osakestele.

**Gaasi soojusmahtuvus.** Soojusmahtuvuse mõiste tuleb mängu, kui uurime kehade soojenemist. Et tõsta mingi keha temperatuuri ühe kraadi võrra, kulub kindel hulk soojust. See ongi soojusmahtuvus.

Soojuse mõiste tuli füüsikasse koos temperatuuriga. Sedagi tuli mõõta ning selleks defineeriti uus suurus -- **soojushulk**, mille mõõtmiseks oli vaja ka ühikut. Algselt defineeriti soojushulga ühik etaloonina: üks kalor (**cal**) oli soojushulk, mis tõstis ühe kuupsentimeetri vee temperatuuri ühe kraadi võrra. Hiljem, kui inglise füüsik James Joule 1843. a. tõestas töö ja soojuse ekvivalentsuse ( $Q = c\Delta E$ ,  $c = 4.18J/cal$  on soojuse mehaaniline ekvivalent), hakati lihtsuse mõttes soojushulki mõõtma energiaühikutes.

Soojushulk ja energia on kattuvad mõisted; mõlemat võib mõõta sama ühikuga.

Keha soojusmahtuvus näitab, kui palju soojust (energiat) on vaja tema temperatuuri tõstmiseks ühe kelvini võrra.

Nii toimitakse ka SI-süsteemis; "mehaanilist ekvivalenti" asendab mõiste "vee erisoojus":  $c_{H_2O} = 4180J/kg$ .

Erisoojus ja moolsoojus iseloomustavad mitte kehi, vaid aineid.

Anname nüüd definitsioonid:

1. **Soojusmahtuvus** = soojushulk dzaulides, mis tõstab keha temperatuuri ühe kelvini võrra
2. **Erisoojus** = soojushulk, mis tõstab antud aine massiühiku (kilogrammi) temperatuuri 1 K võrra
3. **Moolsoojus** = soojushulk, mis tõstab antud aine ühe mooli ...

Kui vedelikel ja tahketel ainetel piisab ühest erisoojusest, siis gaaside soojusmahtuvus sõltub termodünaamilisest protsessist. Isohooilisel protsessil (konstantsel ruumalal) kulub temperatuuri tõstmiseks vähem energiat, kui konstantse rõhu, seega muutuva ruumala korral. Seetõttu eristatakse **kaht mool- ja erisoojust**:

- $C_v$  - isohooriline moolsoojus - kui soojendamine toimub konstantse ruumala juures;
- $C_p$  - isobaariline moolsoojus - kui soojendamine toimub konstantsel rõhul.

Gaaside soojusmahtuvuse teoorias eristatakse kaht moolsoojust: isobaarilist ja isohoorilist. Neid seob Mayeri valem.

Kui muutuvad nii rõhk kui ruumala, ei saa temperatuuri muutust moolsoojuste abil arvutada. Siis lähtutakse olekuvõrrandist ja protsessi valemistest.

Seose moolsoojuste väärtuste vahel leidis saksa arst Julius Mayer 1842. a., lähtudes eeldusest, et soojuste vahe kulutatakse paisumisel tehtud tööks. Et paisumise töö isobaarilisel juhul on  $A = p\Delta V$  ( $A = F\Delta s = pS\Delta s = p\Delta V$ ), saame ühe mooli gaasi jaoks olekuvõrrandist

$$A = p\Delta V = R\Delta T,$$

millest järeljub

$$C_p = C_v + R,$$

seos on tuntud **Mayeri valem**ina.

Moolsoojused ise on erinevatel gaasidel üsna sarnased, sõltudes vaid molekuli ehitusest.

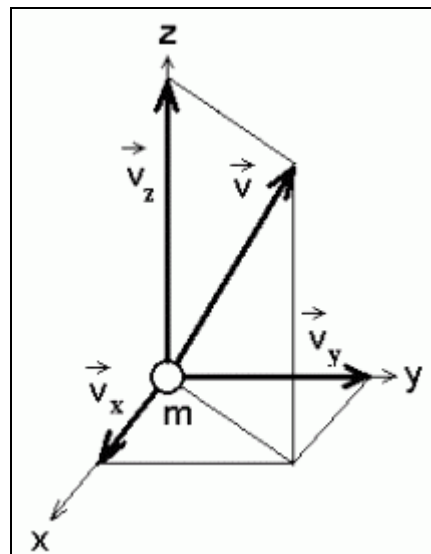
- Kõigil üheaatomilistel gaasidel (inertgaasid näiteks) on

$$C_v = \frac{3}{2}R,$$

- kaheaatomilistel  $\frac{5}{2}R$ ,

- kolme- ja enamaatomilistel  $3R$ .

Kavala tõestuse on välja pakkunud molekulaarfüüsikud: et nende teoorias ühe aatomi energia on  $E = E_k = \frac{3}{2}kT$  saavad nad ühe



Molekuli kulgliikumise kineetilise energia seos vabadusastmetega:  $mv^2 = mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2$ . Kui liita kokku kõigi molekulide energiad, tuleb iga vabadusastme kohta kolmandik summaarsest energiast.

mooli koguenergiaks  $E = \frac{3}{2}N_A kT = \frac{3}{2}RT$ , kust  $\Delta E = \frac{3}{2}R\Delta T$ , millest  $C_v = \frac{3}{2}R$  - nagu peabki olema üheaatomilistel gaasidel.

Et kuidagi seletada mitmeaatomiliste gaaside moolsoojusi, tuldi mõttele sisse tuua **energia jagunemine vabadusastmete peale**. Üheaatomilise molekuli liikumisel on kolm vabadusastet (kiirusvektori kolm komponenti), mitmeaatomilistel lisandub veel pöörlev liikumine (nurkkiirusvektoril samuti kolm komponenti) - seega kokku kuus vabadusastet.

Kuna energia salvestub kineetilise energiana ( $E_k = \frac{mv^2}{2}$  kulg- ja  $E_k = \frac{I\omega^2}{2}$  pöörliikumisel), sõltub salvestuva energia hulk lisaks kiiruse ruudule ka massist (inertsimomendist). Energia valemisse kuuluv mass on kõigi liikumissuundade jaoks ühesugune, inertsimoment seevastu sõltub molekuli ehitusest. Kaheaatomilisel molekulil, kui aatomid lugeda punktmassideks, on molekuli teljega (aatomeid ühendav sirglõik) ühtiva telje suhtes inertsimoment null ja seetõttu ei kõlba üks vabadusaste kuuest energia salvestamiseks - nii jääb vabadusastmeid mitte kuus, vaid viis.

Moolsoojuse valemid võime seega anda kujul:

$$C_v = \frac{i}{2}R; \quad C_p = \frac{i+2}{2}R.$$

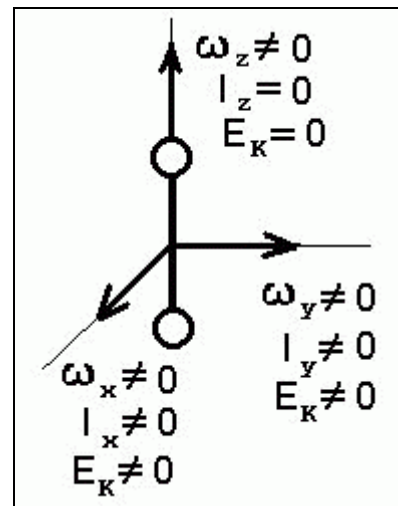
- hea lihtne meeles pidada.

Aga kuidas arvutada erisoojusi?

**Tasakaaluline kiiruste jaotus -- Maxwelli jaotus.** Kuna rõhk ja siseenergia avaldusid keskmise kiiruse kaudu, peaks molekulaarfüüsika seisukohalt olema lõpmatu arv kiiruste jaotusi, mis vastavad ühele ja samale olekule (samale temperatuurile). Molekulaarfüüsikas väidetakse, et kõigist neist võimalikest jaotustest on üks **suurima tõenäosusega jaotus**, mida nimetatakse **tasakaaluliseks jaotuseks**.

Molekulide omavaheliste põrgete käigus toimub pidev energiavahetus, mille tõttu muutuvad molekulide kiirused ja lõppkokkuvõttes ka kiiruste jaotuse iseloom;

tasakaaluline jaotus on selline, kus energiavahetused kiiruste jaotust ei muuda - mingist kiiruste grupist  $\{v_1, v_1 + \Delta v\}$  põrgete tagajärjel lahkuvate molekulide arv on võrdne sinna teistest gruppidest tulevate molekulide arvuga.



Kaheaatomilise molekuli pöörlemisenergia. Pöörlemine ümber z -telje energiat ei lisa, kuna inertsimoment on null.

Molekulaarfüüsika seisukohalt on olek tasakaaluline siis, kui molekulide kiiruste jaotus enam ei muutu. Seda viimast nimetataksegi tasakaaluliseks jaotuseks.

**Baromeetriline valem.** Kõige lihtsam viis molekulide kiiruste jaotuse määramiseks on uurida nende tiheduse jaotust raskusjõu väljas. Siin on meil kasutada kaks valemit:

- $p = nkT$  -- rõhu valem molekulaarfüüsikast,
- $p = \rho gh = mngh$  -- rõhu sõltuvus sügavusest hüdrodünaamikas.

Viimases valemis tuleb aga arvestada, et erinevalt vedelikest on gaas kokkusurutav. Seetõttu sõltub tihedus rõhust ning meie valemid on täpsed vaid lõpmata õhukeses kihis paksusega  $dh$ . Diferentseerime meie võrrandeid, saades

$$dp = kT \cdot dn$$

$$dp = -mngdh,$$

(miinusmärk näitab, et kõrguse suurenedes rõhk kahaneb). Lahutame esimesest võrrandist teise, eraldame muutujad ning integreerime:

$$kTdn + mngdh = 0 \implies \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT}dh$$

$$\ln n = -\frac{mg}{kT}h + \text{const} \implies n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}},$$

kus  $n_0 = n(h=0)$ .

Kui asendada selles valemis  $n = p/kT$  ja  $n_0 = p_0/kT$ , saame **baromeetrilise valemi**, mis kirjeldabki rõhu sõltuvust kõrgusest konstantse temperatuuri korral (isotermilises atmosfääris).

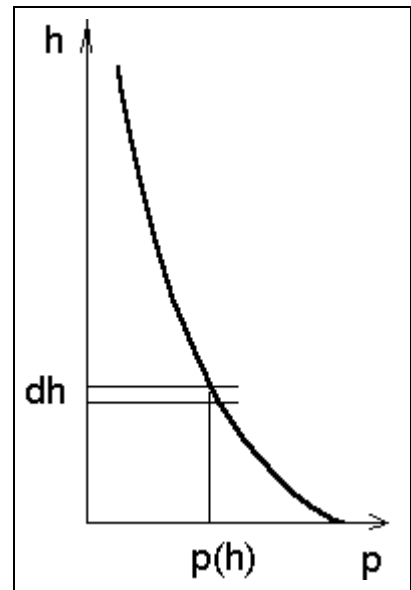
**Küsimus:** Kas suudate seda valemit siinsamas ja kohe kirja panna?

**Boltzmanni jaotus.** Kui vaadata hoolega eksponendi  $e$  astendajat baromeetrilises valemis, näeme, et lugejas olev suurus vastab massiga  $m$  molekuli potentsiaalsele energiale raskusjõu väljas.

Kui lasta sellel molekulil kõrguselt  $h$  "alla kukkuda", läheb tema potentsiaalne energia üle kineetiliseks:  $E_k(h=0) = E_p(h)$ .

Et molekulide jaotus atmosfääris peaks olema tasakaaluline, saame kiiruste jaotuse kõrgusel  $h=0$ , kui asendame baromeetrilises valemis potentsiaalse energia kineetilise ( $mgh = \frac{mv^2}{2}$ ):

$$n = n_0 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$



Baromeetrilise valemi tuletus: igas õhukeses kihis paksusega  $dh$  loeme rõhu ja tiheduse konstantseks; rõhk mingil kõrgusel  $h$  sisaldab kõigi kõrgemal olevate kihtide kaalude summat (integraali).

Boltzmanni jaotuse saame, kui asendame baromeetrilises valemis potentsiaalse energia  $mgh$  kineetilise energiaga  $mv^2/2$

Mida aga tähistab sel juhul suurus  $n$ ? Baromeetrilises valemis näitas see molekulide arvu ruumalaühiku kohta kõrgusel  $h$ , kuid ei öelnud midagi nende molekulide kiiruste kohta. Võiksime väita, et see tihedus sisaldab kõiki neid molekule, mis võiksid tõusta kõrgemale kõrgusest  $h$ . Molekulide koguarv  $n_0$  vastaks siis neile molekulidele, mis suudavad tõusta kõrgemale kõrgusest  $h = 0$ .

Kiiruste jaotuses väljendaks sel juhul arv  $n(v)$  selliste molekulide ruumtihedust, mille kiirus on suurem kiirusest  $v$ . Konstant  $n_0$  on nullist suurema kiirusega molekulide arv ruumalaühikus ehk teiste sõnadega - molekulide kogutihedus.

Seda valemit nimetataksegi **Boltzmanni jaotuseks**. Mikrofüüsikas väljendab ta kõige sagedamini osakeste jaotust energiatega järgi. Meie uurime praegu küll kiirusi - tegelikult on see aga ükspuha.

Boltzmanni jaotus kuulub nn. **integraalsete jaotusfunktsioonide** hulka (statistikas nimetatakse neid ka **kumulatiivseteks** - ld. *cumulative*, kuhjumine).

**Maxwelli jaotus** seevastu on **diferentsiaalne jaotusfunktsioon**, mis väljendab mingi kiirusega osakeste **suhtelist hulka**. Et täpselt antud kiirusega liikuvate molekulide suhteline hulk on lõpmata väike, defineeritakse diferentsiaalne jaotus valemiga

$$f(v)dv = \frac{n(v \in \{v, v + dv\})}{N = n(v \in \{-\infty, +\infty\})}$$

Meie juhul, kus kiiruse moodul ei saa olla negatiivne, on nimetajas vahemik nullist lõpmatuseni. Integraalne jaotusfunktsioon saadakse diferentsiaalse jaotusfunktsiooni integreerimisel  $v$ -st lõpmatuseni; aga võib ka integreerida suvalises vahemikus, saades teatud kiiruste vahemikku kuuluvate molekulide suhtelise hulga.

Näiteks peab Maxwelli jaotusest tulenema Boltzmanni jaotus:

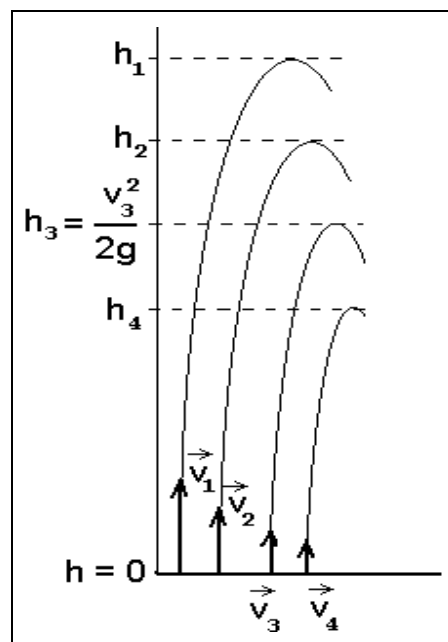
$$n(u > v) = n_0 \int_v^{\infty} f(u)du = n_0 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Diferentsiaalse jaotusfunktsiooni leidmiseks tuleb lahendada pöördülesanne: diferentseerides integraalset (Boltzmanni) jaotust jõuda diferentsiaalse (Maxwelli) jaotuseni.

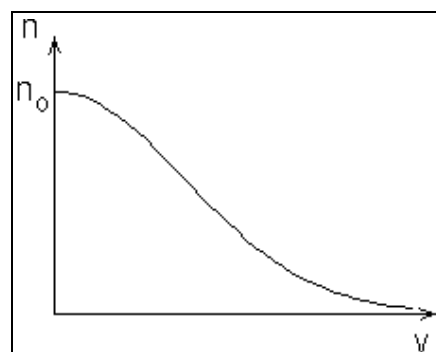
Lihtne tuletise võtmine annab

$$f(u) = n_0 \frac{mu}{kT} e^{-\frac{mu^2}{2kT}},$$

mis pole paraku õige, kuna ei arvesta kiiruste jaotust suundade järgi ega kogutiheduse sõltuvust temperatuurist.



Kõrgusel  $h = 0$  on kiirusest  $v$  suurema kiirusega molekule niisama palju, kui neid on kõrgemal kui  $h_3 = v_3^2 / 2g$ .



Boltzmanni jaotus kiiruste järgi.

Integraalne (kumulatiivne) jaotusfunktsioon näitab, kui palju on antud energiast suurema energiaga molekule.

Diferentsiaalne jaotusfunktsioon näitab, kui suur on mingisse kiiruste (kõrguste) vahemikku kuuluvate molekulide osakaal.

Et ülesandega hakkama saada, tuleb välja kannatada lühike geomeetiline ekskursioon **faasiruumi**. Kui kujutame kiiruste jaotust faasiruumis, saame kolmemõõtmelise sfääri, kus kiiruste vahemikule  $\{u, u + du\}$  vastab kiht pindalaga  $4\pi u^2$  ning paksusega  $du$ . Selle kihi ruumala vastabki vaadeldavasse vahemikku langevate kiirustega osakeste suhtelisele hulga.

Seega, kui kõik kiirused oleks võrdtõenäosed (faasiruum oleks kiiruste osas ühtlaselt täidetud), saaksime

$$f(v) = \text{const} \cdot v^2,$$

mis on täiesti absurdne oletus. Suure kiirusega osakeste arv peab seetõttu kahanema kiiremini, kui  $n \sim v^{-2}$ , ja see saavutatakse eksponentteguri  $e^{-kv}$  lisamisega valemisse.

Tulemuseks on laialtkasutatav valem

$$f(v) = c_1 v^2 e^{-c_2 v^2},$$

kus  $c_1$  ja  $c_2$  on konstandid ning  $n$  funktsiooni asümptoodile  $v \rightarrow \infty$  vastav astendaja. Selle, astme- ja eksponentfunktsiooni korrutisena saadava kõvera kujunemist illustreerib kõrvaltoodud graafik.

Meie ülesanne on konkreetsem: tuletada jaotusfunktsioon, mis on ruumis isotroopne ja vastab Boltzmanni jaotusele. Kui liikumine oleks ühemõõtmeline, võiksime joonisel kujutatud loogikast lähtudes kirjutada diferentsiaalse jaotusfunktsiooni tuletisena:

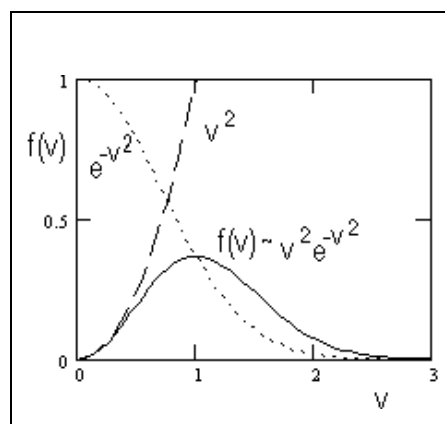
$$\begin{aligned} n(v \geq u) &= \int_u^\infty u f(u) du = n_0 e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \implies \\ \implies u f(u) &= \frac{d}{du} \left( n_0 e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \right) = n_0 \frac{2mu}{2kT} e^{-\frac{mu^2}{2kT}}. \end{aligned}$$

Teguri  $u$  lisamine integraali on vajalik, kuna ühemõõtmelisel juhul sõltub osakeste voog läbi "kontrollpinna" lisaks viimase pindalale ka osakeste kiirusest: sama tiheduse korral jõuab ajaühikus pinda läbida seda rohkem osakesi, mida kiiremini nad liiguvad. Et molekulide tihedus  $n_0$  on praeguse probleemi seisukohalt ebaoluline, tähistame seda sisaldava konstandi lihtsalt  $C$ -ga ja leiame ta (pärast võrrandi mõlemate poolte  $u$ -ga läbi jagamist) normeerimistingimuse

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(u) du = 1$$

abil. Kui nii talitada, saame **osakeste suhtelise tõenäosuse jaotuse**, mis näitab, kui suure osa molekulide koguarvust moodustavad antud kiirusega (kiiruste vahemikus) antud suunas liikuvad osakesed.

Mehaanikas nimetatakse faasiruumiks 6-mõõtmelist ruumi, mille koordinaatideks on lisaks tavalistele ruumikoordinaatidele osakeste kiiruse või impulsi komponendid.



Maxwelli jaotus ja selle "piirajad" - funktsioonid  $v^2$  ning  $\exp(-v^2)$

Integraalse jaotusfunktsiooni saame diferentsiaalse jaotusfunktsiooni integreerimisel.

**NB!** Maxwelli jaotuse tuletamine on lisatekst ning ei kuulu kohustusliku (eksamil kontrollitava) materjali hulka. Jaotust ennast ning sellele vastavat kõverat tuleb tunda ning osata seletada.

Kõik diferentsiaalsed jaotusfunktsioonid normeeritakse, st. jagatakse läbi vastava funktsiooni integraaliga üle kogu määramispiirkonna.



Integreerime nüüd saadud funktsiooni. Selleks teeme muutuja vahetuse:

$$\frac{mu^2}{2kT} = x^2 \implies$$

$$\frac{2mudu}{2kT} = 2xdx = 2\sqrt{\frac{mu^2}{kT}}dx \implies du = \sqrt{\frac{2kT}{m}}dx,$$

saades integraali

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(u)du = C\sqrt{\frac{2k}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = C\sqrt{\frac{2kT}{m}}\sqrt{\pi} = 1,$$

kust

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{m}{2kT}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \text{ ja } f(u)du = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du.$$

See oleks siis tõenäosus, et osake liigub  $x$ -telje suunas kiirusega  $u \leq v \leq u + du$ .

Tõenäosuse, et osake liigub mingis suvalises suunas kiirusega  $\vec{v} = v_x\vec{i} + v_y\vec{j} + v_z\vec{k}$ , saame, kui korrutame omavahel kolm tõenäosust:

- et  $v_x$  on vahemikus  $u_x \leq v_x \leq u_x + du_x \dots = f(u_x)$ ;
- et  $v_y$  on vahemikus  $u_y \leq v_y \leq u_y + du_y \dots = f(u_y)$ ;
- et  $v_z$  on vahemikus  $u_z \leq v_z \leq u_z + du_z \dots = f(u_z)$ .

Seega

$$f(u)du = f(u_x)f(u_y)f(u_z)du_xdu_ydu_z =$$

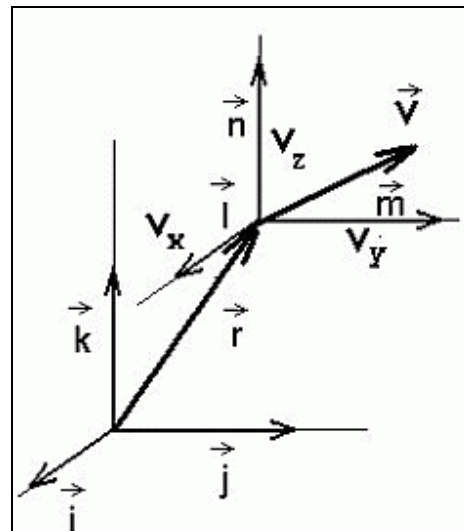
$$\left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^3 e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mu_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mu_z^2}{2kT}} du_xdu_ydu_z.$$

Nüüd teeme kaks matemaatilist nippi:

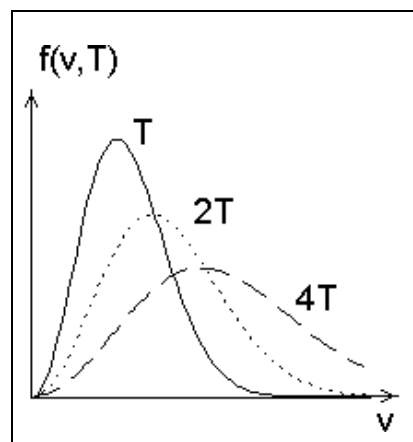
- esiteks viime eksponendid ühisele astendajale, saades

$$e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mu_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mu_z^2}{2kT}} = e^{-\frac{m(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)}{2kT}} = e^{-\frac{mu^2}{2kT}},$$

- teiseks asendame integreerimisel korrutise  $du_xdu_ydu_z$  sfäärilise kihiga faasiruumis  $4\pi u^2 du$ .



Faasiruum: iga osakest iseloomustab lisaks kohavektorile  $\vec{r} = (x, y, z)$  ka kiirusvektor  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ . Kokku kuus koordinaati.



Maxwelli jaotus erinevatel temperatuuridel.

Maxwelli jaotus pole leitud katselt, vaid tuletatud matemaatiliselt.

Tulemuseks saame:

$$f(u)du = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^3 e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \cdot 4\pi u^2 du.$$

Kuidas siit jõuda Maxwelli jaotuse traditsioonilise kujuni, jäägu teie endi leida.

Mida me näeme? Nii jaotuse enda kui ka eksponentliikme astendaja kordajad sõltuvad suurusest  $m/T$ . Mida väiksem on see suurus (mida kõrgem temperatuur või mida väiksem osakese mass), seda kiiremini muutub jaotusfunktsioon. Kui tegur on suur (temperatuur madal või osakeste mass suur), on kõver laugjam ja madalam.

Maxwelli jaotus, nagu teisedki shoti füüsiku J. C. Maxwelli valemid on saadud **puhtmatemaatilistest kaalutlustest**, tuginedes lisaks katseandmetele veel teatud puhtfilosoofilist laadi eeldustele (molekulid on punktikujulised massiga osakesed, elektri- ja magnetväli ei sõltu keskkonnast jne.).

See on uut tüüpi lähenemine füüsikalisele maailmatunnetusele - **lähtumine formaal-loogilisest vaatepunktist**. Oluline on, et erinevalt Newtoni, Ampere'i, Ohm'i jt. empiirilistest seadustest tuletatakse siin matemaatilist ka **valemite konstandid**. See on meetod, mida tänapäeval tuntakse **teoreetilise füüsika** nime all.

**Järeldused Maxwelli valemist.** Lisaks juba tuntud **molekulide ruutkeskmisele kiirusele**

$$\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m}$$

saame leida veel **keskmise kiiruse**

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Maxwelli jaotuse integreerimise teel on võimalik leida nii molekulide keskmist, ruutkeskmist kui tõenäoseimat kiirust.

ning, lähtudes funktsiooni ekstreemumi tingimusest

$$\frac{df(v)}{dv} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v \left(2 - \frac{mv^2}{kT}\right) = 0$$

molekulide **tõenäoseima kiiruse**

$$v_t = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Kuloliikumise jaoks tuletatud jaotust kiiruste järgi saab üldistada

suvalise kineetilise energia kohta käivaks, kui asendada Maxwelli jaotuses  $v^2 = \frac{2E_k}{m}$ .

Siis

$$dv = 1/\sqrt{2mE_k} dE_k$$

ning

$$f(E_k) = 2\pi^{-\frac{1}{2}}(kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_k}{kT}} \sqrt{E_k}.$$

Saadud valem on oluline erisoojuste klassikalises teoorias ning faasiüleminekute uurimisel.

**Maxwelli jaotuse eksperimentaalsest kontrollist.** Kiiruste jaotust on suhteliselt lihtne uurida: tuleb tekitada osakeste voog ning juhtida sellest eraldatud lõik liikuvale ekraanile. Praktikas on piisava täpsusega katse teostamine omajagu keeruline ning see õnnestus alles 1920. a.

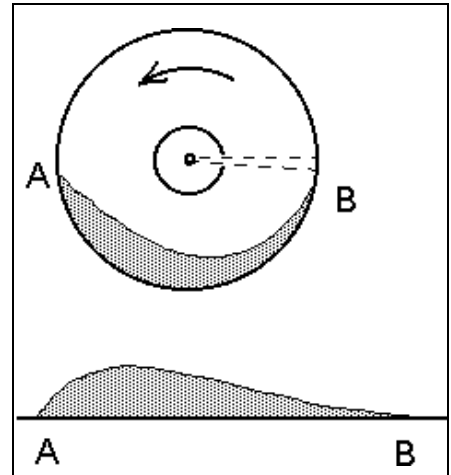
Osakeste allikat (hõbetatud plaatinaniit) ümbritsevad kaks sama nurkkiirusega pöörlevat koaksiaalset (samateljelist. Id. *co+axis*, telg) silindrit, milledest sisemise seina on lõigatud teljega paralleelne pilu. Sellest väljuv molekul jõuab välimise silindri aja  $\Delta t = (R_v - R_s)/v$  pärast, mistõttu tema langemiskoht ei asu mitte sisemise pilu vastas, vaid on nihkunud  $\Delta s = \omega R_v \Delta t$  võrra. Välimisele silindrile sadestunud hõbedakihi paksus on seetõttu võrdeline vastava kiirusega osakeste esinemissagedusega, ehk, teiste sõnadega - osakeste diferentsiaalse jaotusfunktsiooni  $f(v)$  väärtusega antud kiiruse juures.

Kirjeldatud katset on korratud erinevate ainete ning ka eri tüüpi katseseadmete abil. Tulemused on piisavalt heas kooskõlas Maxwelli valemiga.

Sellelipoolsest loetakse Maxwelli valemi peamiseks väärtuseks tema **heuristilist väärtust** (kr. *heurisko* - leian). Teadmine, et mingi süsteemi komponentide energiad jaotuvad kindla seaduspärasuse järgi, võimaldab modelleerida ("panna valemisse") paljusid juhuslikkudel põhinevaid nähtusi. Üht neist kirjeldame kevadsemestri viimase loengu juurde antud lisatekstis.

**Ülekandenähtused.** Maxwelli jaotuse abil saame arvutada ka gaasi **mittetasakaalulisi** olekuid, kus mõni olekuparameeter (näiteks temperatuur või keemiline koostis) on vaadeldava ruumi eri osades erinev. Selline mittetasakaalulisus toob kaasa energia, massi või liikumishulga ülekandumise ühest ruumiosast teise, siit ka nähtuse nimetus.

Tehnilistes ülesannetes puutume kõige sagedamini kokku just loetletud kolme suuruse ülekandumisega. Insenerifüüsikas räägitakse vastavalt **soojuisuhthivusest** (energia ülekanne)



Maxwelli jaotuse kontroll. Kiired molekulid (kõvera ots **B**) jõuavad välimise silindri varem kui aeglased (ots **A**). Tekkiva metallikihi paksus vastab Maxwelli jaotusele.

Ülekandenähtuste all mõistame soojuse, keemilise koostise, impulsi või muu parameetri levikut gaasis.

**difusioonist** (massi ülekande) ja **sisehõrdest** (impulsi ehk liikumishulga ülekande). Kõigil kolmel juhul iseloomustab lähteolekut mingi parameetri (temperatuuri  $T$ , kontsentratsiooni  $c_1$ , voolukiiruse  $\vec{u}$ ) ebaühtlane jaotus, mida saab kirjeldada väljafunktsiooniga (parameetri väärtus sõltuvalt asukohast). Ülekande kiirus on alati võrdeline vaadeldava suuruse **gradiendiga** (vt. loeng 5), võrdetegurit aga saab leida keskmise kiiruse kaudu.

Näitena vaatame lihtsamat juhtu, kus parameetri muutus toimub kindlas suunas, näiteks  $z$ -telje sihis. Gradient asendub sel juhul lihtsa tuletisega ning valemiteks saame:

$$\text{difusioon : } M_1 = -D \frac{dc_1}{dz} S; \quad D - \text{difusioonitegur;}$$

$$\text{soojusjuhtivus : } Q = -\kappa \frac{dT}{dz} S; \quad \kappa - \text{soojusjuhtivustegur;}$$

$$\text{sisehõõre : } F = \eta \frac{du}{dz} S; \quad \eta - \text{sisehõõrdetegur;}$$

Viimane valem väljendab meile juba hüdrodünaamikast tuntud hõõrdejõudu, teised aga ajaühikus pinda  $S$  läbinud gaasi massi  $M$  või soojushulka  $Q$ . Kõik konstandid on avaldatavad keskmise kiiruse  $\bar{v}$  ning molekuli **vaba tee pikkuse**  $\lambda = 1/\sqrt{2}\sigma n$  kaudu:

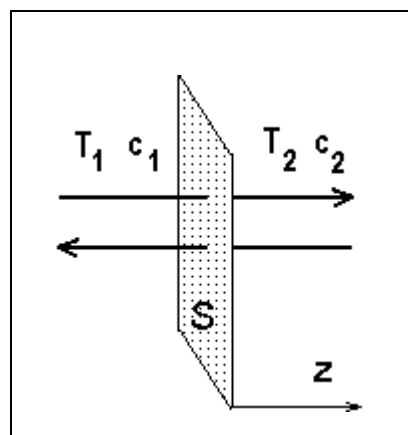
$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda;$$

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho c_V \bar{v} \lambda;$$

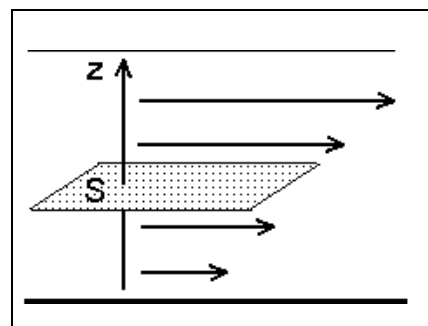
$$\eta = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda.$$

Keskmine kiirus on leitav Maxwelli jaotusest; vaba tee pikkus sõltub aga gaasi tihedusest  $n$  ning ühest senini empiirilisest suurusest, nn **molekuli efektiivsest ristlõikepindalast** (väljendab molekulaarjõudude mõjuraadiust)  $\sigma$ :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}.$$



Soojuse ülekande ja difusioon. Temperatuuride (kontsentratsioonide) erinevus  $T_1 - T_2$  (või kontsentratsioonide erinevus  $c_1 - c_2$ ) toob kaasa energia (või massi) voo läbi pinda  $S$ .



Sisehõõrdumine. Aeglasemad molekulid liiguvad läbi pinda  $S$ , aeglustades gaasi voolamist ülemistes kihtides.