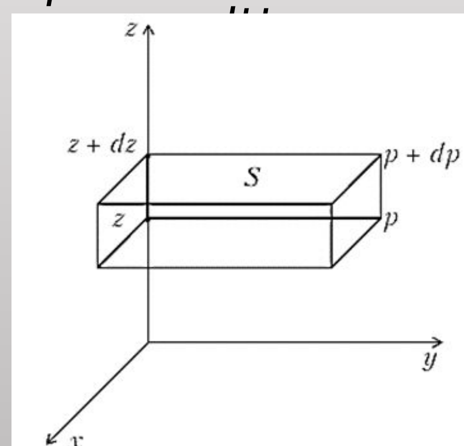
Молекулярная физика

Идеальный газ во внешнем поле.

- Рассмотрим идеальный газ, находящийся в тепловом равновесии (T=const) во внешнем потенциальном поле U. Под действием сил поля давление газа не будет постоянным, а будет изменяться от точки к точке. Пусть поле направлено вдоль оси z. Рассмотрим две площадки площадью S, расположенные перпендикулярно оси z на расстоянии dz друг от друга. Пусть на нижней площадке давление будет p, а на верхней $p+dp$. Разность давлений, умноженная на площадь dpS должна равняться суммарной силе, действующей на все молекулы слоя. $dpS = FnSdz$



Молекулярная физика

$$dpS = F_z dN = F_z n dV = F_z n S dz$$

Используя соотношения $F_z = -\dfrac{dE_{\text{пот}}}{dz}$ и $p = nkT$ $(T = \text{const})$ получим:

$$kT dn = -n dE_{\text{пот}}, \quad \frac{dn}{n} = -\frac{dE_{\text{пот}}}{kT}$$

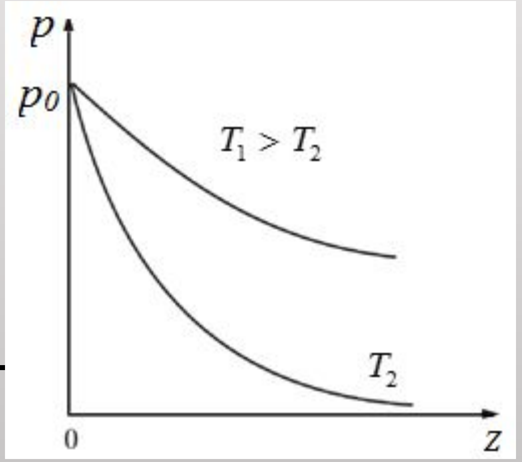
и $n = n_0 e^{-\frac{E_{\text{пот}}}{kT}}$. Полученную формулу называют формулой Больцмана.

Для давления будем иметь

$$p = p_0 e^{-\frac{E_{\text{пот}}}{kT}}$$, где и при $E_{\text{пот}}$=0.

В поле силы тяжести вблизи поверхности Земли

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g z}{kT}} = p_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}},$$



где m_0 – масса молекулы газа, M – его молярная масса. Последнюю формулу называют барометрической. Зависимость давления от высоты z над поверхностью земли при разных температурах и молярных массах представлена на рисунке.

Молекулярная физика

Распределение молекул по скоростям. Распределение Максвелла.

В связи с тем, что в макроскопических объемах газа содержится астрономическое число молекул, бессмысленно говорить об определении точного значения скорости каждой из них. С одной стороны, это сложно осуществить технически, а с другой стороны, молекулы, постоянно сталкиваясь, меняют величину и направление скорости. При таком большом количестве частиц можно говорить лишь о вероятности того, что определенная часть молекул имеет скорости лежащие в некотором интервале от v до $v + dv$. Решением подобных задач занимается статистическая физика.

Введем понятие вероятности. Вероятностью называется относительная частота выпадения того или иного события. Игральная кость при падении оказывается одной гранью вверх. Вероятность выпадения, например, числа 3 равна числу выпадения тройки, отнесенному к общему числу бросаний

$$P_3 = \frac{N_3}{N} = \frac{1}{6}$$

Молекулярная физика

Сумма выпадения всех возможных 6 чисел равна

. $$P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6 = 1$$

Пусть из общего числа молекул N скорости, лежащие в интервале от v до $v + dv$ имеют dN молекул. Вероятность dP того, что молекулы имеют скорости, лежащие в этих пределах пропорциональна $f(v)$, т.е. равна $dP = \frac{dN}{N} = f(v)dv$, где вероятность выражена через величину интервала скоростей dv, а функция $f(v)$ называется функцией распределения молекул по скоростям.

Будем искать $f(v)$, используя формулу Больцмана. Для этого рассмотрим идеальный газ в состоянии теплового равновесия в однородном гравитационном поле и будем следить только за z компонентой скоростей v_z его молекул. Пусть число молекул в единице объема со скоростями, лежащими в интервале от v_z до $v_z + dv_z$ равно $nf(v_z)dv_z$. Рассмотрим бесконечно тонкий слой газа площадью S толщиной dz на высоте z. В его объеме $dV = Sdz$ содержится $n(z)f(v_z)dv_z dV = n(z)f(v_z)dv_z Sdz$ молекул, где $n(z)$ -

Молекулярная физика

плотность газа на высоте z. Через некоторое время молекулы этого слоя при тепловом движении сместится на другую высоту z' и изменит свою толщину от dz до dz', а скорости под действием сил поля изменятся и перейдут в интервал от v_z' до $v_z' + dv_z'$. Число молекул в этом объеме можно представить в виде $n(z')f(v_z')Sdv_z'dz'$.

Поскольку число молекул осталось неизменным, то

$$n(z)f(v_z)Sdv_zdz = n(z')f(v_z')Sdv_z'dz'.$$

В поле силы тяжести горизонтальные составляющие скорости не меняются, и закон сохранения энергии примет вид:

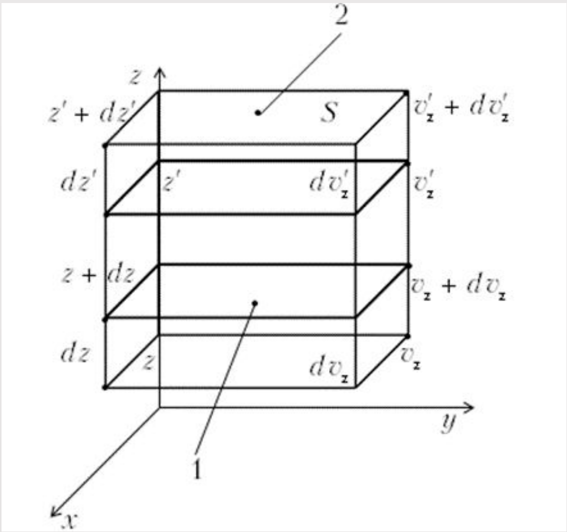
$$\frac{mv_z^2}{2} + mgz = \frac{mv_z'^2}{2} + mgz'.$$

Дифференцируя при постоянных z и z', получим:

$$v_zdv_z = v_z'dv_z',\ dt = \frac{dz}{v_z} = \frac{dz'}{v_z'}.$$

Откуда $dv_zdz = dv_z'dz'$ и $n(z)f(v_z) = n(z')f(v_z')$.

Молекулярная физика



Используя формулу Больцмана, получим:

$$\frac{f(v'_z)}{f(v_z)} = \frac{n(z)}{n(z')} = e^{-\frac{mg}{kT}(z-z')}$$

Из закона сохранения энергии следует:

$$mg(z-z') = \frac{mv'^2_z}{2} - \frac{mv_z^2}{2}$$

Тогда

$$f(v_z)e^{\frac{mgv_z^2}{2kT}} = f(v'_z)e^{\frac{mgv'^2_z}{2kT}}$$

$$f(v_z) = \mathrm{const}\cdot e^{-\frac{mgv_z^2}{2kT}}$$

В результате получено равновесное распределение молекул по значениям только одной компоненты скорости v_z. Доля молекул, обладающих тремя определенными значениями скорости получается перемножением долей молекул, обладающих каждой из компонент в отдельности.

$$f(v_x, v_y, v_z) = \mathrm{const}\cdot e^{-\frac{mgv_x^2}{2kT}}\cdot e^{-\frac{mgv_y^2}{2kT}}\cdot e^{-\frac{mgv_z^2}{2kT}} = \mathrm{const}\cdot e^{-\frac{mgv^2}{2kT}}$$

Молекулярная физика

Таким образом, число молекул dN со скоростями, лежащими в интервалах от v_x до $v_x + dv_x$, от v_y до $v_y + dv_y$ и от v_z до $v_z + dv_z$ равно

$$dN = \mathrm{const} \cdot e^{-\frac{mgv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \ .$$

если перейти к сферическим координатам и проинтегрировать по

$dv d\varphi d\theta$, то

$$dN = NC\,4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \cdot$$

Константа определяется из соотношения $P = \int\limits_0^1 dP = \int\limits_0^\infty f(v)dv = 1,$

Означающего очевидное утверждение, что молекула имеет какую-то скорость в интервале от 0 до бесконечности. Это событие является достоверным, поэтому его вероятность равна 1.

$$\int\limits_0^\infty Ce^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv = 1 \qquad C = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}.$$

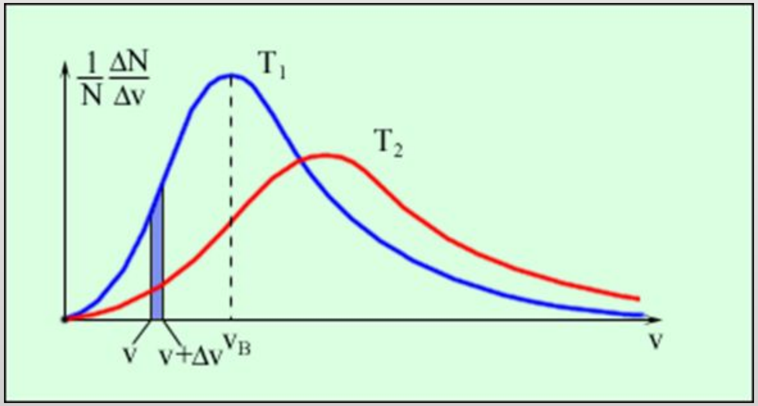
Функция распределения равна $f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2.$

Молекулярная физика

Число молекул dN, движущихся в интервале скоростей от *v* до *v* + *dv* равно

$$dN = Nf(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 N dv$$

где *N* – общее число молекул. Если ввести отношение скорости молекул к их вероятной скорости $u = v/v_{вер}$ то, распределение примет вид: $dN(u) = N\frac{4}{\sqrt{\pi}}e^{-u^2}u^2du$



Графики функций распределения по скоростям (распределения Максвелла) для температур T1 и T2 (T1<T2).

При уменьшении температуры или увеличении массы молекулы газа увеличивается вклад от v^2, и максимум кривой сдвигается влево.

Молекулярная физика

1.Наиболее вероятная скорость соответствует максимуму кривой распределения Максвелла.

$$\frac{df}{dt}=4\pi\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left[-\frac{2mv}{2kT}e^{-\frac{m_0v^2}{2kT}}v^2+2ve^{-\frac{m_0v^2}{2kT}}\right]=0,$$

$v_{в}=\sqrt{\frac{2kT}{m_0}}=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$, где m_0 - масса молекулы, M – молярная масса.

2.Средняя скорость молекул $<v>=\int_0^\infty vf(v)dv=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$.

3.Среднеквадратичная скорость молекул $v_{кв}^2=\int_0^\infty v^2 f(v)dv=\frac{3kT}{m_0}$,

Пример. Средняя скорость движения молекул кислорода.

$$<v>=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}=\sqrt{\frac{8\cdot 8,81\cdot 300}{\pi\cdot 32\cdot 10^{-3}}}\approx 500 \text{ м/с}$$

$u=v/v_{вер}$	$\Delta N/N$ %
0-0,5	8,1
0,5-1,5	70,7
1,5-2	16,6
2-3	4,6
>3	0,04
>5	

Распределение молекул по скоростям

Экспериментальное подтверждение распределения Максвелла получено в опытах Штерна и Ламмерта.

Молекулярная физика

Примеры решения задач

Задача 62. Найдите суммарную кинетическую энергию вращательного движения молекул углекислого газа (с жесткими связями) массой 88 г при температуре 300 К, молярная масса углекислого газа .

Решение. Молекула углекислого газа CO2 является трехатомной с 6 степенями свободы, три из которых приходятся на вращательное движение. Суммарная кинетическая энергия вращательного движения молекул 88 г (двух молей) CO2 равна

$$E_{вр} = N_A \frac{m}{M}\frac{3kT}{2} = \frac{m}{M}\frac{3RT}{2} = 7479 \text{ Дж.}$$

Задача 63. При какой температуре T средняя квадратичная скорость молекул азота больше их наиболее вероятной скорости на $\Delta v = 50$ м/с?

Решение. Вычитая из выражения для средней квадратичной скорости наиболее вероятную скорость, получим:

$$\Delta v = v_{кв} - v_{вер} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} - \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{RT}{M}}(\sqrt{3} - \sqrt{2})$$

откуда

$$T = \frac{M\Delta v^2}{R(\sqrt{3}-\sqrt{2})^2} = \frac{28 \cdot 2500}{8310 \cdot 0{,}101} = 83{,}4\,\text{K}.$$

Задача 64. Найти скорость при которой пересекаются кривые распределения Максвелла молекул по скоростям при температурах Т и 2Т, если наиболее вероятная скорость при температуре 2Т равна.

Решение. В точке пересечения (рис.5) функций распределения (плотностей вероятности) они равны:

$$f(v) = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} 4\pi v^2 = \left(\frac{M}{2\pi R2T}\right)^{3/2} e^{-\frac{Mv^2}{2R2T}} 4\pi v^2,$$

откуда $e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} e^{-\frac{Mv^2}{2R2T}}$ и $v = \sqrt{1{,}5 v_{вер}^2 \ln 2} = 1{,}02 \cdot v_{вер}$.

Задача 65. Какая часть молекул кислорода при t = 0°C обладает скоростями от 100 до 110 м/с?

Решение. Запишем распределение Максвелла молекул по скоростям в виде $\frac{\Delta N(u)}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 \Delta u$, где $u = \frac{v}{v_{вер}} = \frac{v}{\sqrt{2RT/M}} = \frac{100}{376}$ - относительная скорость, $\Delta u = \frac{10}{376}$, $e^{-u^2} = e^{-0{,}071} = 0{,}93$. Тогда

Молекулярная физика

Задача 66. Найдите разность давлений в салоне самолета, летящего на высоте h_1 = 8300 м и за бортом. В салоне поддерживается давление воздуха, соответствующее высоте h_2 =2700 м. Ускорение свободного падения и температура 0°С наружного воздуха от высоты не зависят. Давление на поверхности Земли p_0= 100 кПа, молярная масса воздуха М = 29кг/м3.

Решение. Зависимость давления от высоты над поверхностью Земли дается распределением Больцмана $p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}$. Тогда давление в салоне равно $p_2 = p_0 e^{-\frac{Mgh_2}{RT}} = 70{,}7$ кПа, а за бортом

$p_1 = p_0 e^{-\frac{Mgh_1}{RT}} = 34{,}7$ кПа. Разность давлений составляет 36 кПа.

Задача 67. Вблизи поверхности Земли отношение объемных концентраций кислорода и азота в воздухе $\eta_0 = 0{,}268$. Считая ускорение свободного падения не зависящим от высоты, а температуру атмосферы постоянной и равной 0°С, определить это отношение на высоте h = 10 км.

Молекулярная физика

Решение. Зависимость концентрации идеального от высоты над поверхностью Земли дается распределением Больцмана $n = n_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}$. Тогда отношение концентраций кислорода $n_к$ и азота $n_а$ на высоте h = 10 км равно:

$$\eta = \frac{n_к}{n_а} = \frac{n_{0к} e^{-\frac{M_к gh}{RT}}}{n_{0a} e^{-\frac{M_а gh}{RT}}} = \eta_0 e^{\frac{(M_а - M_к)gh}{RT}} = 0,268 e^{\frac{(28-32)10 \cdot 10^4}{8310 \cdot 273}} = 0,225$$

,