

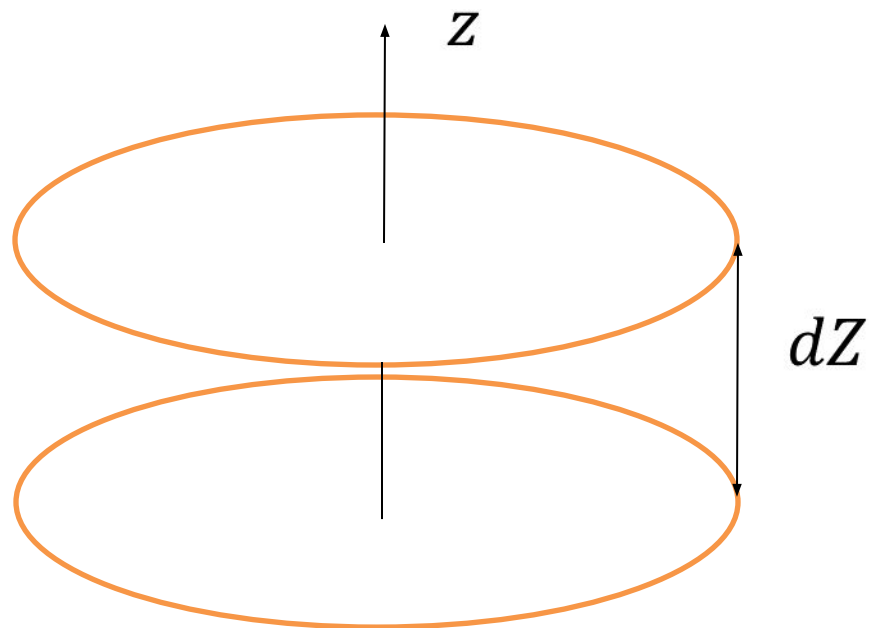
# Молекулярная физика.

- Лектор:
- Парахин А.С., к. ф.-м. наук, доцент.

### 3.4. Барометрическая формула. Распределение Больцмана.

- Пусть в поле силы тяжести находится газ, температура которого во всех точках пространства одинакова. Найдём распределение молекул газа по координатам. Для этого выделим объём в виде цилиндра, образующие которого вертикальны.

# Схема расчёта.



# Баланс сил.

- Если газ находится в равновесии, то сумма всех сил действующих на него равна нулю. Сверху вниз на выделенный объём действуют две силы: сила тяжести и сила давления со сторон верхних слоёв газа . Снизу вверх действует только сила давления со стороны нижних слоёв газа . Баланс этих сил предполагает равенство
- $mg + p(z + dz)S = p(z)S.$

# Пользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона.

- Массу выделенного объёма можно найти из закона Менделеева-Клапейрона

- $m = \frac{pV\mu}{RT}$ .

- Тогда из баланса сил получим

- $[p(z + dz) - p(z)]S = -\frac{pSdz\mu}{RT} g$ .

# Заменим производную.

- Разделим это равенство на  $Sdz$  и учтём, что

- $$\frac{[p(z+dz) - p(z)]}{dz} = \frac{dp}{dz}.$$

- Тогда

- $$\frac{dp}{dz} = -\frac{p\mu}{RT}g.$$

- Получили диф. уравнение для вычисления давления на разных высотах.

# Решение диф. уравнения.

- Разделим переменные, поделив на давление

- $$\frac{dp}{p dz} = - \frac{\mu g}{RT}$$

- Проинтегрируем обе части

- $$\ln p = - \frac{\mu g z}{RT} + \text{const.}$$

# Отыскание константы.

- Обозначим давление газа на уровне  $z = 0$  через  $p_0$ . Тогда из предыдущего равенства следует
- $const = \ln p_0$ .
- Собирая вместе, получим
- $\ln p = -\frac{\mu g z}{RT} + \ln p_0$ .



# Барометрическая формула.

- Пропотенцируем это равенство
- $p = p_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}}$ .
- Эта формула носит название барометрической формулы. Она показывает, как меняется давление с высотой.

# Формула для концентрации.

- Поскольку  $p = nk_B T$  и  $T = const$ , то из барометрической формулы следует

- $n = n_0 e^{-\frac{\mu g z}{RT}}$ .

- Т.к.  $\mu = N_a m_0$ , а  $R = N_a k_B$ , то

- $n = n_0 e^{-\frac{m_0 g z}{k_B T}}$ .

# Распределение Больцмана.

- Однако,  $m_0gz = U(z)$  есть потенциальная энергия молекул на высоте  $z$ , поэтому
- $n = n_0 e^{-\frac{U(z)}{k_B T}}$ .
- Эта формула носит название функции распределения Больцмана. Она показывает, что в распределении молекул участвует не только кинетическая, но и потенциальная энергия.
- [Progr D:](#) [Progr E:](#) [Progr F:](#) [Progr G:](#) [Progr H:](#)

# Распределение Больцмана в общем случае.

- В общем случае, когда молекулы находятся в потенциальном поле, их распределение по координатам определяется формулой

- $$n(x, y, z) = n_0 e^{-\frac{U(x, y, z)}{k_B T}} .$$

# С использованием распределения Максвелла.

- Чтоб узнать, какая часть из них обладает скоростями в промежутках в заданных промежутках, нужно воспользоваться распределением Максвелла с учётом распределения Больцмана

- $$dn(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z.$$

# Элемент концентрации молекул в потенциальном поле.

- С учётом Распределения Больцмана

- $dn(x, y, z, v_x, v_y, v_z) =$

$$n_0 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2} + U(x, y, z)}{k_B T}} dv_x dv_y dv_z$$

# Распределение Максвелла-Больцмана.

- Или снова разделив на произведение элементов скоростей
- $f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) =$
- $n_0 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + U(x, y, z)}{2 k_B T}}$ .
- Это распределение носит название распределение Максвелла – Больцмана. Оно учитывает, что молекулы распределены не равномерно не только по скоростям, но и в общем случае по координатам.

# Использование распределения Максвелла-Больцмана.

- С его помощью можно найти число молекул, с координатами, заключёнными в пределах
- $x, x + dx, y, y + dy, z, z + dz$
- и скоростями в пределах
- $v_x, v_x + dv_x, v_y, v_y + dv_y, v_z, v_z + dv_z$



# Отыскание количества молекул.

- по формуле:

- $$dN(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = n_0 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + U(x, y, z)}{2k_B T}} dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

- Если необходимо найти количество молекул, заключённых в конечном объёме и со скоростями, заключёнными в конечных интервалах, то необходимо выражение это выражение проинтегрировать по соответствующим объёму и интервалам.

## 4. Физическая кинетика.

- 4.1. Длина свободного пробега молекул, число столкновений молекул в единицу времени.
- Определение. Физической кинетикой называется часть физики, изучающая связь макроскопических термодинамических явлений с микроскопическим движением молекул.

# Кажущееся противоречие.

- Скорости движения молекул велики. Это обстоятельство на заре создания молекулярно кинетической теории было существенным возражением против этой теории. При таких огромных скоростях молекулы должны были бы почти мгновенно долетать от одной стенки сосуда да другой. В то же время запахи распространяются довольно медленно.

## Объяснение Клаузиуса.

- Это противоречие впервые объяснил Клаузиус. Он предположил, что молекулы не точечные тела, а имеют конечные размеры. В результате этого от стенки до стенки сосуда они летят не свободно, а сталкиваются с другими молекулами. Это приводит к тому, что траектория движения не прямая, а ломаная линия. И, значит, совершив перемещение от одной стенки сосуда до другой, молекула на самом деле проходит намного больший путь, чем расстояние между стенками.

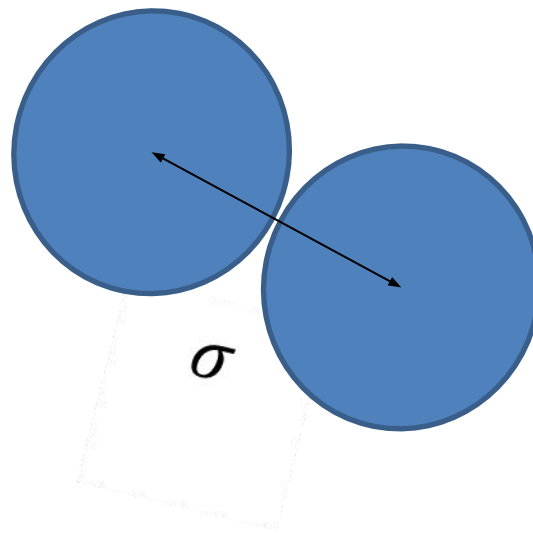
# Проверка объяснения Клаузиуса.

- [Progr D: Progr E: Progr F: Progr G: Progr H:](#)

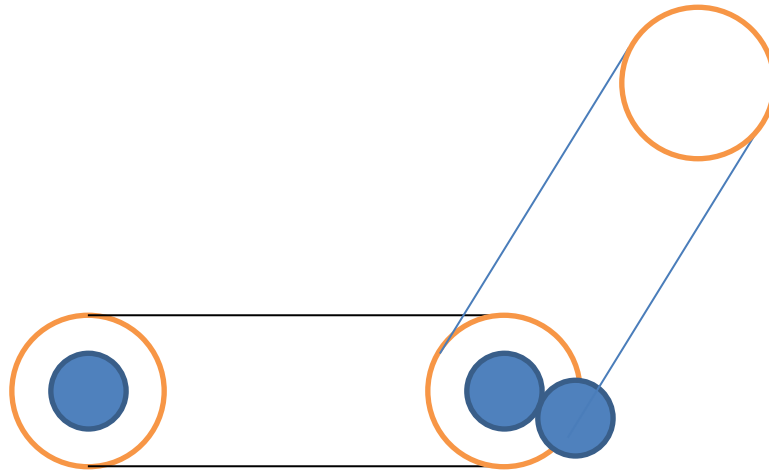
# Трек молекулы.

- Обозначим диаметр молекулы  $\sigma$ . При столкновении двух молекул расстояние между их центрами равно диаметру молекулы. Это значит, что если по ходу движения молекулы нарисовать мысленно цилиндр с радиусом, равным диаметру молекулы, внутрь этого цилиндра попадут центры всех молекул, с которыми столкнулась данная молекула.

# Столкновение молекул.



# След молекулы.





# Число молекул, попавших в цилиндр-трек молекулы.

- Если концентрация молекул равна  $n$ , то количество молекул, с которыми столкнётся молекула за некоторое время  $dt$ , будет равно
- $dN = n\pi\sigma^2 dl$ .
- Здесь  $dl$  - расстояние, которое пройдёт молекула за время  $dt$  относительно других молекул.

# Усреднённое число столкновений.

- Разделим на  $dt$ , получим число столкновений молекулы с другими молекулами в единицу времени. Обозначим его  $z$ , тогда

- $$z = n\pi\sigma^2 \frac{dl}{dt}.$$

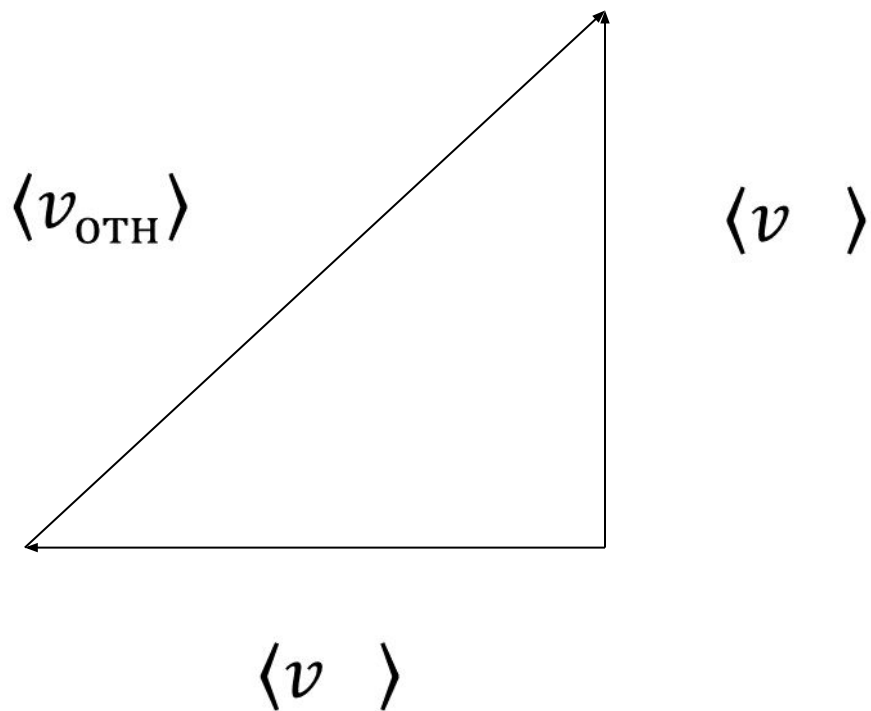
- Усредним теперь это за достаточно большой промежуток времени

- $$\langle z \rangle = n\pi\sigma^2 \left\langle \frac{dl}{dt} \right\rangle.$$

## Средняя скорость относительного движения молекул.

- Величина, стоящая в скобках усреднения, очевидно, представляет собой скорость относительного движения молекул. Среднее значение этой скорости, как показывает расчёт с учётом распределения Максвелла, в  $\sqrt{2}$  раз больше средней скорости, т.е.
- $\langle \frac{dl}{dt} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$ .

# Относительная скорость.



# Относительная скорость

- Это объясняется тем, что при столкновении молекул одинаковой массы они всегда разлетаются под прямым углом, как показано на рисунке. В среднем скорости разлетания равны средним скоростям. Тогда вектор, равный разности этих векторов будет средним вектором относительной скорости. По теореме Пифагора

- $$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{\langle v \rangle^2 + \langle v \rangle^2} = \sqrt{2\langle v \rangle^2} = \sqrt{2}\langle v \rangle$$

# Число столкновений молекулы в единицу времени.

- Тогда для среднего числа столкновений в единицу времени получим
- $\langle z \rangle = \sqrt{2}n\pi\sigma^2\langle v \rangle$ .
- Из этой формулы видно, что частота столкновений молекулы с другими пропорциональна концентрации молекул, квадрату их диаметра и средней скорости.
- [Progr D](#): [Progr E](#): [Progr F](#): [Progr G](#): [Progr H](#):

# Температурная зависимость числа столкновений.

- С учётом зависимости средней скорости от температуры можно получить

- $$\langle z \rangle = \sqrt{2} n \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}.$$

- Это температурная зависимость числа столкновений молекул. Как видно из этого выражения, частота столкновения молекул пропорциональна корню квадратному из температуры газа. Кроме того, из этой формулы видно, что число столкновений молекул зависит и от их массы. Чем больше масса молекул, тем меньше частота их столкновения.

# Время свободного пробега молекул.

- Величина, обратная к частоте столкновения молекул, очевидно, есть время между двумя последовательными столкновениями. Это время называется средним временем свободного пробега молекул и обозначается  $\tau$ , так что

- $$\tau = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2\langle v \rangle}.$$



# Длина свободного пробега молекул.

- Если среднее время свободного пробега молекул умножить на среднюю скорость, то получим путь, который в среднем молекула проходит за время между столкновениями. Эта величина называется средней длиной свободного пробега молекул и обозначается  $\lambda$ . Из формулы времени пробега находим

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

## 4.2. Явление переноса в газах.

- Пусть молекулы некоторого газа обладают некоторым свойством, мерой которого является величина  $G$ , которая может зависеть от координат. В результате своего движения молекулы будут переносить с собой и эту величину. При этом из области, где эта величина больше она будет перетекать в область, где она меньше.

# Поток и плотность потока.

- Определение. Значение величины, переносимое молекулами через некоторую площадку за единицу времени, называется потоком этой величины и обозначается  $N$ .
- Определение. Поток величины через единицу площади, перпендикулярной потоку, называется плотностью потока величины и обозначается  $\vec{g}$ .
- В отличие от потока плотность потока есть векторная величина, она направлена в сторону потока величины.

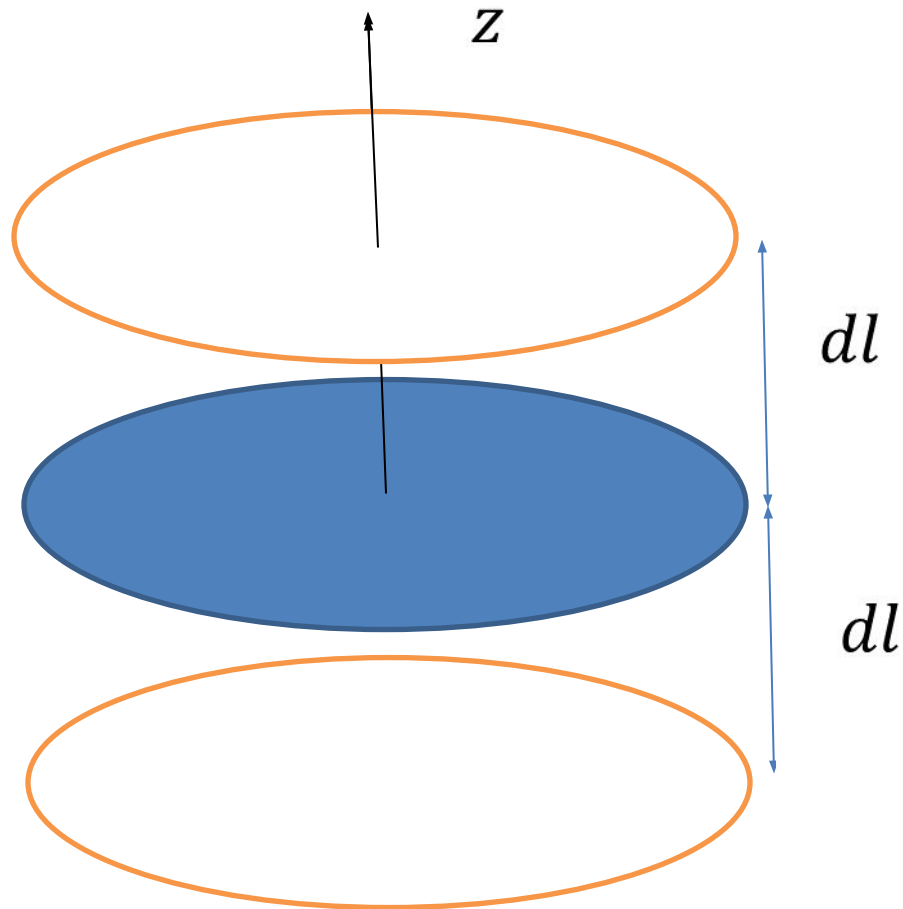
# Градиент величины.

- Пусть в разных точках пространства значение величины  $G$  различно. В этом случае говорят, что газ неоднороден по данной величине. Характеристикой неоднородности служит градиент этой величины
- $\vec{\nabla}G = \left(\frac{\partial G}{\partial x}, \frac{\partial G}{\partial y}, \frac{\partial G}{\partial z}\right)$ .
- Этот вектор показывает направление наибольшего возрастания этой величины.

# Схема расчёта.

- Выделим в газе площадку размером  $dS$ , расположенную перпендикулярно градиенту величины  $G$ . На этой площадке, как на основании, построим два прямых цилиндра с высотами  $dl < \lambda$  по обе стороны от площадки. Систему координат выберем таким образом, чтобы ось  $z$  была направлена по градиенту величины  $G$ , две другие оси произвольно, но перпендикулярно выбранной оси.

# Схема расчёта.



- В среднем молекулы, находящиеся в этих цилиндрах и летящие к площадке, до столкновения с площадкой не столкнутся с другими молекулами. Это значит, что величина  $G$ , которую они принесут к площадке, будет такой же, как на расстоянии  $\lambda$  от площадки в обе стороны. Отличие состоит лишь в том, что с одной стороны величина будет больше, с другой стороны меньше.

# Перенос вверх.

- Молекулы, летящие снизу, перенесут через площадку величину , равную
- $dG_1 = \frac{1}{6} nG(z - \lambda) dldS.$



# Перенос вниз.

- Молекулы, летящие сверху, перенесут величину , равную
- $dG_2 = \frac{1}{6} nG(z + \lambda) dl dS.$
- Здесь учтено, что из всех молекул, находящихся в объёме, лишь  $\frac{1}{6}$  часть их летит в направлении к площадке. Остальные летят в другие стороны.

# ОБЩИЙ ПОТОК.

- Общий поток величины через площадку будет равен разности этих потоков
- $dG = dG_1 - dG_2 =$   
 $\frac{1}{6}n[G(z - \lambda) - G(z + \lambda)]dldS.$

# Общий поток с учётом градиента.

- Разность, стоящую в скобках, можно выразить через производную
- $G(z - \lambda) - G(z + \lambda) = -\frac{\partial G}{\partial z} 2\lambda.$
- Тогда для потока найдём
- $dG = -\frac{1}{6} n \frac{\partial G}{\partial z} 2\lambda dl dS.$

# Формула $z$ -проекции плотности потока.

- Наконец, разделив на величину площадки  $dS$  и на время  $dt$ , за которое молекулы долетают до площадки, найдём плотность потока величины, точнее проекцию плотности на ось  $z$ :

- $$g_z = -\frac{1}{6} n \frac{\partial G}{\partial z} 2\lambda \frac{dl}{dt} = -\frac{1}{6} n \frac{\partial G}{\partial z} 2\lambda v.$$

- Усредним за достаточно большой промежуток времени: 
$$g_z = -\frac{1}{6} n \frac{\partial G}{\partial z} 2\lambda \langle v \rangle$$

# Плотность потока в общем случае.

- В общем случае, когда градиент температуры не совпадает по направлению с осью  $z$ , плотность потока может быть найдена, как вектор
- $$\vec{g} = -\frac{1}{6}n2\lambda\langle v\rangle\vec{\nabla}G.$$

# Формулы явлений переноса.

- Принимая во внимание зависимость длины свободного пробега молекул от их размеров, можно написать
- $$g_z = -\frac{1}{3} \frac{\langle v \rangle}{\sqrt{2}\pi\sigma^2} \frac{\partial G}{\partial z}.$$
- $$\vec{g} = -\frac{1}{3} \frac{\langle v \rangle}{\sqrt{2}\pi\sigma^2} \vec{\nabla} G.$$
- Эти формулы и являются основными для описания явлений переноса в газах. Из них в частности видно, что явления переноса не зависят от концентрации молекул.

# Зависимость от концентрации.

- Однако, это справедливо только до тех пор, пока справедлива формула длины свободного пробега. При низких давлениях, когда дина свободного пробега молекул становится примерно равной размерам сосуда, она перестаёт зависеть от концентрации молекул. В этом случае для описания явлений переноса нужно пользоваться исходными формулами, в которых длину свободного пробега считать постоянной и равной размерам сосуда. Тогда коэффициенты переноса будут пропорциональны концентрации и с уменьшением концентрации пропорционально будут уменьшаться.

## 4.3. Примеры конкретных явлений переноса.

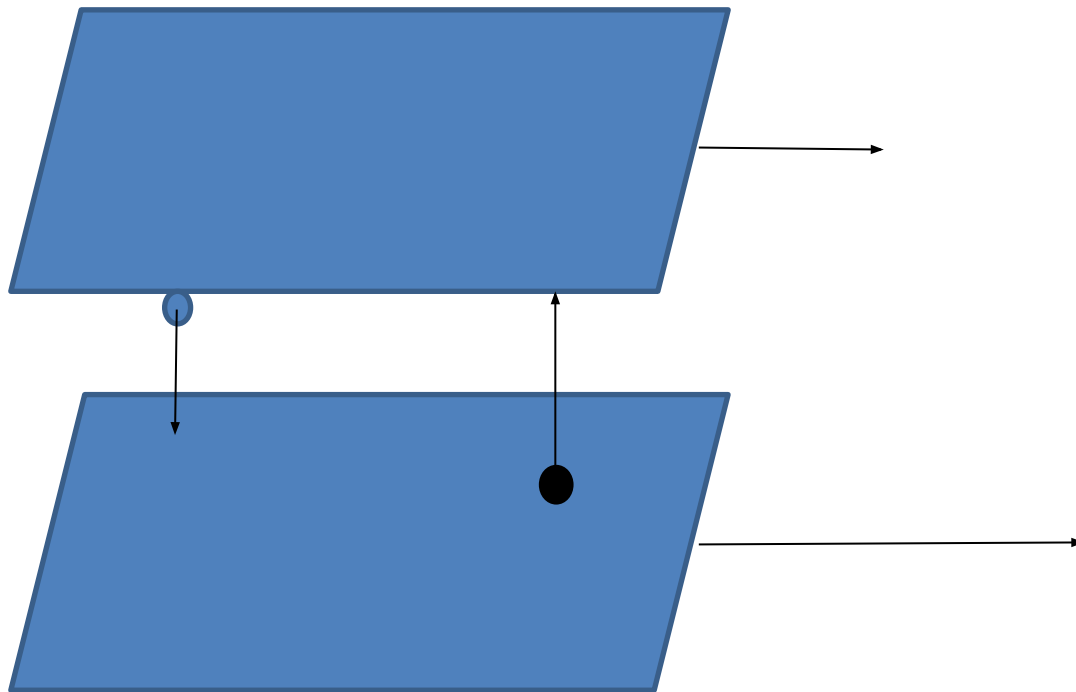
- 4.3.1. Внутреннее трение.
- Предположим, что величина  $G$  представляет собой импульс направленного движения молекул, который в разных точках различен, благодаря разной скорости  $U$  направленного движения слоёв газа.



# Физические причины внутреннего трения

- При переходе из одного слоя газа в другой молекулы переносят с собой и свой импульс, что приводит к замедлению или к ускорению данного слоя. В результате возникает сила внутреннего трения, стремящаяся замедлить быстрые слои и ускорить медленные.

# Переход молекул из слоя в слой.



- Для простоты будем считать, что газ движется перпендикулярно оси  $z$ , а скорость слоёв меняется в направлении этой оси. Тогда величина  $G$  представляет собой импульс направленного движения молекул
- $G = mU$ .

# Сила вязкого трения.

- А плотность потока этой величины и будет сила трения между слоями, действующая на единицу площади, т.е. в уравнении плотности потока нужно положить  $g_z = f_{\text{тр}}$ , тогда
- $$f_{\text{тр}} = -\frac{1}{3} n \lambda \langle v \rangle \frac{\partial mU}{\partial z} = -\frac{1}{3} n m \lambda \langle v \rangle \frac{\partial U}{\partial z}.$$
- Откуда и можно найти коэффициент вязкого трения в газах
- $$\eta = \frac{1}{3} n m \lambda \langle v \rangle.$$

# Коэффициент вязкого трения.

- Принимая снова во внимание зависимость длины свободного пробега от концентрации, для коэффициента вязкости можно написать
- $$\eta = \frac{1}{3} \frac{m \langle v \rangle}{\sqrt{2} \pi \sigma^2}.$$

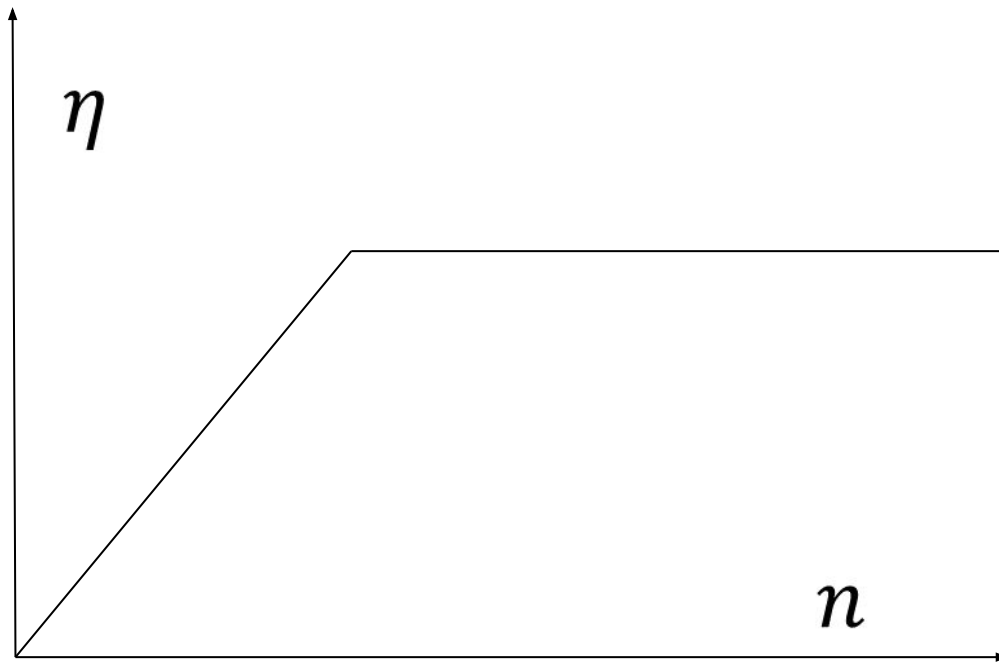
# Зависимость вязкого трения от концентрации.

- Откуда вновь следует независимость коэффициента вязкости от концентрации молекул, пока длина свободного пробега меньше размеров сосуда.

# Малая концентрация.

- Если концентрация мала, длина свободного пробега может сравняться с размерами сосуда
- $\lambda = l$
- В этом случае:
- $\eta = \frac{1}{3} n m l \langle v \rangle$
- коэффициент вязкости пропорционален концентрации молекул. И с уменьшением концентрации начинает уменьшаться.

# График зависимости коэффициента вязкости от концентрации.





# Температурная зависимость вязкости

- Если в формулу коэффициента вязкости подставить выражение для средней скорости, можно определить температурную зависимость коэффициента вязкости

- $$\eta = \frac{1}{3} n \lambda \sqrt{\frac{8k_B T m}{\pi}}$$

# Согласие с экспериментом.

- Как видно из этого выражения, коэффициент вязкости прямо пропорционален корню квадратному из температуры. Эксперимент показывает, что на самом деле рост несколько быстрее. Это, по-видимому, связано с температурной зависимостью длины свободного пробега.