

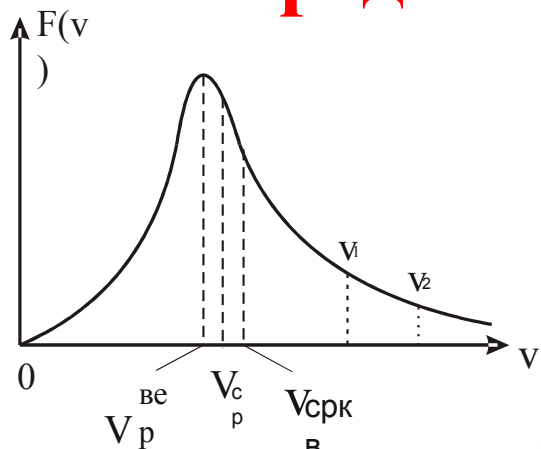
Распределение молекул газа по скоростям.

Рассмотрим равновесное состояние идеального газа с $M = \text{const}$, состоящего из тождественных M как и **раньше без действия каких либо других сил**. Число молекул dN , скорости которых лежат в пределах от v до $v+dv$ пропорционально числу молекул N в данном объеме и величине интервала скоростей dv . Коэффициент пропорциональности зависит от скорости v :

$$dN = F(v)Ndv, \quad F(v) = \frac{dN}{Ndv}$$

$F(v)$ называется функцией распределения M газа по абсолютным значениям скоростей и определяет долю M с тем или иным v . Установлено Максвеллом в 1859 г. и называется распределением Максвелла. Если проинтегрировать $F(v)$ по dv от 0 до ∞ то получим 1 из этого условия и определяется коэффициент в $F(v)$

Распределение молекул газа по скоростям.



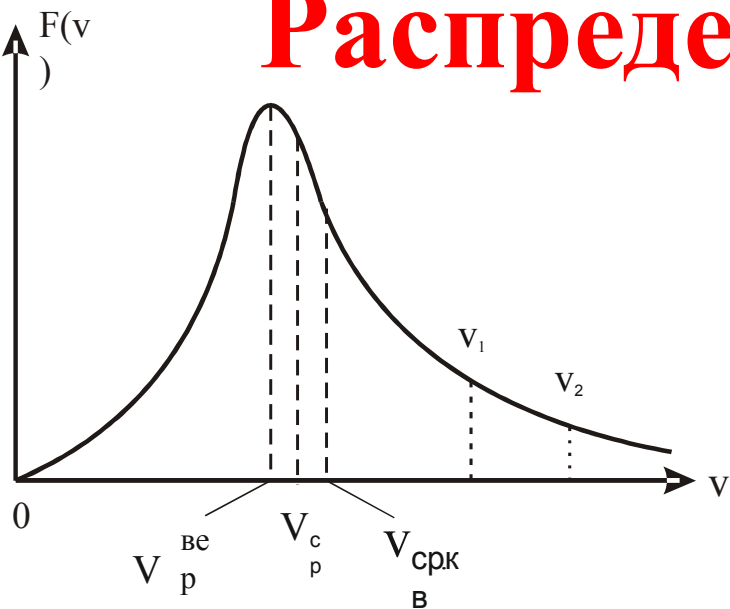
Пусть масса каждой молекулы равна m и газ находится при температуре T . Тогда получим произведение квадратичной функции v и экспоненты:

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_{кин}}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{кин}}{kT} \right)$$

где k - постоянная Больцмана. Вид функции фактически определяется соотношением кинетической энергии молекулы к ее тепловой энергии kT . Скорость, соответствующая максимуму функции $F(v)$, называется наиболее вероятной скоростью $v_{вер}$. Ее можно найти, приравняв нулю производную по v выражения $F(v)$.

$$v_{вер} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Распределение Максвелла



На рисунке приведены и две другие характерные скорости молекул: средняя арифметическая $v_{\text{ср}}$ (среднее значение скорости по молекулам) и средняя квадратичная $v_{\text{ср.кв.}}$.

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad v_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Величины данных скоростей близки ($v_{\text{ср}}$ и $v_{\text{ср.кв.}}$ соотносятся с $v_{\text{вер}}$ как 1.13:1 и 1.22:1) но их надо различать. $v_{\text{ср.кв.}}$ как мы помним еще с предыдущей лекции определяет кинетическую энергию и давление. С помощью $F(v)$ можно найти долю молекул от общего их числа N , скорости в интервале от v до $v + dv$:

$$\frac{dN}{N} = F(v)dv$$

Распределение Максвелла

$$dN/N = F(v)dv$$

- Проинтегрировав это выражение от v_1 до v_2 , найдем долю **M**, со скоростями в любом интервале скоростей.
- При $F \rightarrow 0$ то $v \rightarrow 0$ и при $v \rightarrow \infty$ (границы нет!) $F \rightarrow 0$
Т.е. может достигать и 1-й (7.93 км/с) и 2-й (11.2) и 3-й (16.7) и атмосфера, например, может рассеиваться, а молекулы, достигшие 3-й космической скорости с ненулевой вероятностью возможно даже могут покинуть солнечную систему? Скорее всего нет! Мы пока не учитываем силу тяжести!
- exp x на квадратичную функцию => ассиметрична
- При росте T **положение** максимума распределения $v_{\text{вер}}$ сдвигается вправо, а **величина максимума уменьшается. Площадь под кривой =const**
- При увеличении m вся кривая «уходит» влево
- Распределение Максвелла подтверждено многими экспериментами, например, Штерном в 1920 г. На опыте с молекулярными пучками

Распределение Максвелла

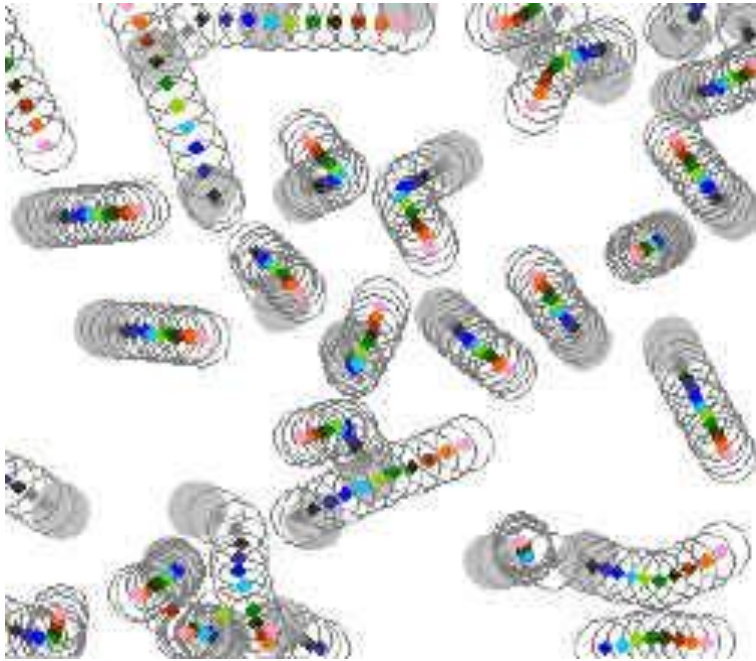
- Если имеем смесь газов, находящуюся в равновесном состоянии, например, воздух, то для каждого сорта молекул есть распределение $F(v)$ со своей массой молекул m . В результате более тяжелые молекулы будут двигаться, в среднем, с меньшей скоростью. Например, M водорода двигаются в 4 раза быстрее M кислорода, так как масса водорода в 16 раз меньше. При комнатной температуре средняя скорость молекул водорода около 1760 м/с.
- Распределение Максвелла фактически является распределением Гаусса (нормальное распределение). **Это предельное распределение для суммы большого количества статистически независимых или слабо коррелированных событий.** Например, малые флуктуации термодинамических величин около положения равновесия.
- **Посмотрим опыт с шариками. У них есть только одно направление т.е. только $V_x \Rightarrow$ все симметрично относительно 0.**

О распределении Максвелла для сыпучих тел

Если вы хорошенько встряхнете коробку со **стальными шариками**, то их **распределение скоростей** окажется таким же, **как у идеального газа**. Как и в кинетической теории газов, оно не будет зависеть от того, с какой скоростью и амплитудой вы трясете коробку.

Математическое выражение для распределения скоростей стальных шариков, подбрасываемых в коробке – подобно формуле для молекул идеального газа, которая **зависит только от средней скорости частиц**, а не от плотности или того, каким образом трясли коробку. **Но трясти надо сильно, чтобы шарики забыли о силе тяжести.**

О распределении Максвелла для сыпучих тел



В поиске универсального поведения сыпучих тел Менон с коллегой использовал **высокоскоростную камеру.**

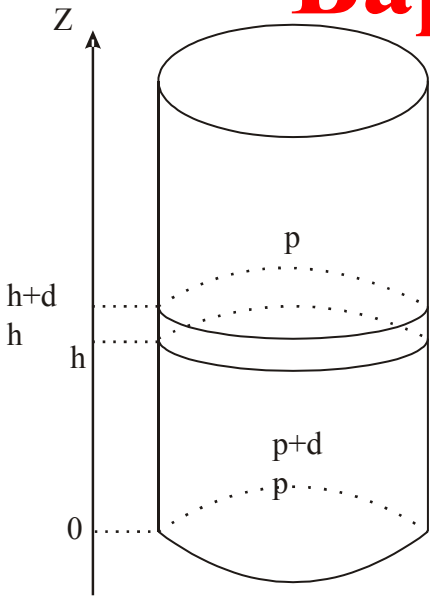
Шарики диаметром 1.6 мм. засыпали между двумя вертикальными пластинами из пластика, разнесенных на 1.7

мм. и запечатанных на концах. Механический вибратор подбрасывал шарики вертикально с ускорением в 58 раз больше гравитационной постоянной со скоростью до 1.8 м/с. **При скорости встряхивания около 1 м/с, говорит Менон, частицы «забывают о влиянии границ».**

Барометрическая формула

- Ранее мы полагали , что **внешних сил нет**. Т.е. существуют только хаотическое движение молекул, что и приводило к равномерному распределению в занимаемом объеме. С точностью до флуктуаций в **каждой единице объема содержалось одинаковое число молекул**.
- Если внешние силы существуют то \Rightarrow может быть неоднородное распределение.
- Например , в **поле силы тяжести** с одной стороны все молекулы из-за стремления иметь \min потенциальной энергии хотят сконцентрироваться внизу , а с другой тепловое движение пытается распределить их равномерно.

Барометрическая формула



Рассмотрим вертикальный столб газа в поле сил тяготения Земли. В тонком горизонтальном слое от h до $h+dh$ плотность газа ρ можно считать постоянной. Разность давлений p и $p+dp$ определяется весом газа в слое dh :

$$(p + dp) - p = \frac{Mg}{S} = \frac{\rho Vg}{S} = \frac{\rho S dhg}{S} = \rho g |dh|$$

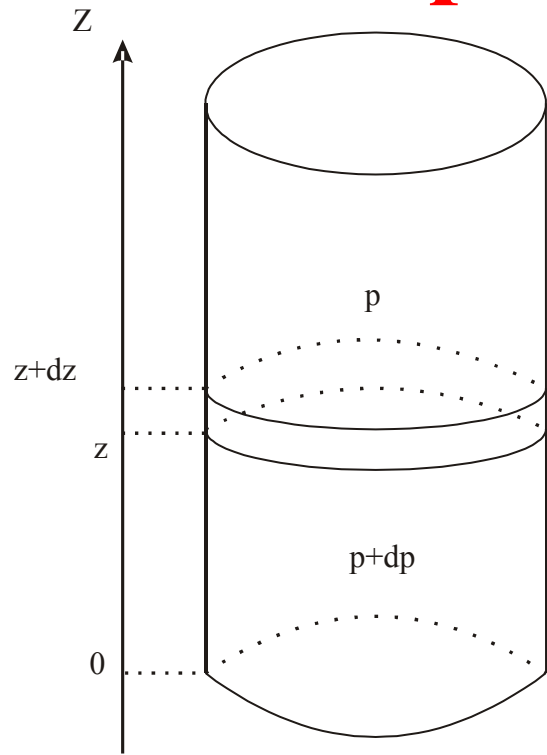
Зная из практики, что с возрастанием высоты (при $dh > 0$) давление уменьшается ($dp < 0$):

$$dp = -\rho g dh$$

Плотность газа $\rho = M/V$ найдем из уравнения Клапейрона-Менделеева:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{\mu p}{RT}$$

Барометрическая формула



Подставив это выражение в формулу для dp получим:

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

Проинтегрируем это выражение в предположении, что температура от высоты не зависит ($T = \text{const}$?):

$$\ln p = -\frac{\mu g}{RT} h + c$$

Константу интегрирования найдем из начальных условий: при $h=0$ давление $p=p_0$ и $c = \ln p_0$.

$$\ln p - \ln p_0 = \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\mu g}{RT} h$$

Барометрическая формула

Таким образом получаем выражение:

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g}{RT} h\right) = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) = p_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{пот}}}{kT}\right)$$

Это выражение называется **барометрической формулой**. При этом мы учли, что :

$$m = \frac{M}{N} \equiv \frac{\mu}{N_A}, \quad k = \frac{R}{N_A} \Rightarrow \frac{m}{k} = \frac{\mu N_A}{N_A R} = \frac{\mu}{R}$$

Для реальной земной атмосферы эта формула приближительна. И не только потому, что **температура зависит от высоты**, но и потому, что **атмосферный воздух не находится в равновесии, происходит непрерывное перемешивание слоев**.

Барометрическая формула

- Выражение дает распределение молекул идеального газа в поле тяготения Земли в изотермической атмосфере.
- С высотой изменяется g . Т.е. если хотим использовать для реальной атмосферы, то только на небольших высотах. Обычно для тропосферы около 11 км.
- $T \neq \text{const}$ при увеличении h
- Газ не идеальный и уравнение К-М использовать нельзя
- Перемешивание столбов воздуха и внутри столба

**Концентрация тяжелых молекул спадает быстрее
и.....кислорода в горах маловато**

Барометрическая формула

- При стремлении температуры к абсолютному нулю все молекулы стремятся расположиться на поверхности Земли за счет силового поля тяготения. $T \rightarrow 0$ $n \rightarrow 0$ все замерзнет и ляжет на Землю
- При повышении температуры тепловое движение, характеризуемое энергией kT , стремится распределить молекулы равномерно по всем высотам. $T \rightarrow \infty$ $n \rightarrow n_0$ т. е. все будет распределено равномерно (∞ тепловая энергия) и молекулы забудут от гравитации (фактически получим случай, описываемый распределением Максвелла)
- Реальное распределение представляет собой баланс этих двух тенденций.

Хорошим игрокам законы физики мешают Выяснилось, почему футболисты на ЧМ-2010 бьют мимо ворот

- Если раньше футболист, бьющий мимо ворот, совершенно справедливо получал от болельщиков только отборную порцию мата, то теперь ученые решили вступить за игроков сборных команд, сражающихся на чемпионате мира в ЮАР, показав, что дело здесь может быть не только в игре.
- Правда, пожалели они лишь тех мастеров кожаного мяча, что играют на стадионах Йоханнесбурга «Соккер Сити» и «Кока-Кола парк». Как оказалось, забивать мячи на них футболистам мешают непреложные физические законы.
- Дело в том, что южноафриканский город Йоханнесбург расположен достаточно высоко над уровнем моря — на высоте 1680 м, и здесь аэродинамические свойства мяча оказываются иными, чем в более низких районах, из-за меньшей плотности воздуха. Футбольный снаряд куда сложнее закручивать. Кроме того, он летит быстрее. К этому выводу пришел аэрокосмический инженер NASA Раби Мехта, который заметил, что футболисты частенько совершают эффектные рывки к воротам противника, а потом ни с того ни с сего палят в небеса.

Распределение Больцмана 1844-1860

Фактически мы рассмотрели только частный случай поведения газа в поле силы тяжести. Каких-либо оснований считать, что характер поведения частиц изменится, если вместо силы тяжести на них будет действовать какая-либо другая сила с такой же потенциальной энергией $E_{\text{пот}}$, нет. Больцман доказал, что это данная формула описывает распределение любых одинаковых частиц в потенциальном силовом поле **любой природы**. Оно получило название **распределение Больцмана**.

$$n = n_0 e^{-\frac{E_{\text{пот}}}{kT}}$$

Факультативно: Распределение Максвелла-Больцмана

- По Максвеллу нет зависимости от внешних сил. По Больцману от распределения скоростей и => Максвелла-Больцмана.

$$F(v, T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}})}{kT}}$$

- Частным случаем (если $E_{\text{пот}} = 0$) является распределение Максвелла. Коэффициент перед экспонентой как и ранее определяется из условия, что суммарное число частиц по всем состояниям равно полному числу частиц в системе N .
- Это предельный случай статистик Бозе -Эйнштейна (с целочисленным спином в ед. \hbar) и Ферми-Дирака (с полуцелым спином) распределений если пренебречь квантовым вырождением газа.
- Атмосферы планет рассеиваются . У Луны уже нет. На Марсе сильно разрежена. У Венеры пока еще плотная. Покидают молекулы со 2-й косм. скорость но уже менее 11.2 км/с? **Земля?**

На каком этаже жить здоровее?

В состав атмосферы, как известно, входят газы, без которых человек не смог бы выжить: это азот (78,08%), кислород (20,9%), аргон (0,93%) и углекислый газ (0,031). Однако в мегаполисе нам отравляют жизнь еще 0,059% - продукты нашей же жизнедеятельности: бенз(а)пирен $C_{20}H_{12}$, формальдегид C_6H_5OH , метилмеркаптан CH_3SH , сероуглерод CS_2 , сажа белая $SiO_2 \cdot H_2O$, диоксид SO_2 и оксиды железа Fe_2O_3 , FeO , свинца PbO , углерода CO , азота NO .

На уровне Земли отношение концентраций постоянных газов к загрязнителям при температуре $20^\circ C$ приблизительно равно 1700.

На каком этаже жить?

Используем **барометрическую формулу**, которая определяет зависимость давления или плотности газа от высоты в поле тяжести, чтобы определить изменение этого соотношения с высотой:

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad \text{где} \quad p = nkT, \quad \text{тогда} \quad n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

$$\frac{n_{\text{пост}}}{n_{\text{загр}}} = \frac{n_{0 \text{ пост}}}{n_{0 \text{ загр}}} e^{\frac{(-\mu_{\text{пост}} + \mu_{\text{загр}})gh}{RT}}$$

На каком этаже жить?

Зная молярные массы всех газов, рассчитаем отношение концентраций на высоте 50 м:

$$\frac{n_{\text{пост}}}{n_{\text{загр}}} = \frac{99,941}{0,059} e^{\frac{0,995 \text{ кг / моль} * 9,8 \text{ м / с}^2 * 50 \text{ м}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{К} * \text{моль}} * 298 \text{ К}}} \approx 2060$$

Таким образом, на высоте 50 метров соотношение концентрации постоянных и вредных газов увеличивается: от 1700 на поверхности до 2060 на высоте 50 м. Напрашивается вывод: с **увеличением массы молекул газа** **т** **все быстрее уменьшается концентрация данного газа с высотой.** То же

происходит **при уменьшении температуры.** Поэтому зимой на определенной высоте концентрация вредных газов должна быть меньше, чем летом.

Микро и нано загрязнения

- Частицы больше микрона ($1/50$ толщины волоса) оседают на поверхности и удаляются при уборке. Их число повышается когда в офисе работают люди – это отмершие клетки.
- Наночастицы висят в воздухе месяцами и проникают в самые тонкие бронхиолы и их число в начале близко к значениям на улице а потом.....воздух возле принтера в 10 грязнее в среднем по офису и как результат воздух во время работы лазерного принтера во всем офисе может быть до 4 раз грязнее уличного.
- **Держитесь подальше от больших офисных ксероксов и принтеров! Наночастицы совершают броуновское движение в воздухе!**

Термодинамика

- **Термодинамика** первоначально возникла как наука о закономерностях **превращения тепла в работу** при помощи тепловых машин и основана на **обобщении опытных фактов** о макроскопических свойствах. Круг вопросов, которые она изучает, связан с тепловой формой движения материи, то есть с хаотическим движением атомов и молекул.
- В настоящий момент термодинамика изучает также процессы передачи и переноса тепла и не только в идеальных газах, а и в магнитных материалах, сегнетоэлектриках и т.д.
- Этот круг вопросов занимает в физике особое положение, связанное с тем, что **любой вид энергии** в процессе превращений может пройти через многие формы энергии, но **конечным результатом** всех превращений обязательно будет **тепловая энергия**. В тепло переходит механическая энергия (из-за трения), энергия электрического тока, энергия света, энергия химических превращений и ядерная энергия.

Термодинамическое равновесие

- Система находится в **термодинамическом равновесии**, если макроскопические величины, определяющие ее состояние, остаются постоянными. Например, **давление и температура**.
- Термодинамическое равновесие отличается от механического тем, что хотя макроскопические величины, характеризующие систему, остаются постоянными, частицы системы (атомы и молекулы) не прекращают своих сложных движений. **Постоянство макроскопических параметров обусловлено громадным числом этих частиц.**

Равновесные процессы

- Всякий переход системы из одного состояния в другое (термодинамический процесс) связан с нарушением равновесия. Но если переход совершать **предельно медленно**, то состояние системы в каждый момент времени будет **равновесным**. При этом скорость перехода надо каждый раз подбирать экспериментально.
- Например, если **газ под поршнем** быстро сжать, то он окажется в неравновесном состоянии. Но если сжимать очень медленно, то газ в каждый момент времени будет иметь определенное давление, которое мало отличается в разных точках от своего среднего значения.
- Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется **равновесным** или **квазиравновесным**
- Близкие термины: стабильное – метастабильное, стационарное – квазистационарное.

Энергия системы

- **Полная энергия** системы складывается из **кинетической энергии системы E_K** (если скорость центра масс системы как целого не равна 0) + **потенциальной энергии системы во внешнем поле сил E_{II}** + **внутренней энергии U системы**.
- Термодинамика имеет дело с внутренней энергией U , которая обладает той особенностью, что в термодинамические формулы **входит не величина U , а ее изменение или производная** по какому-либо параметру. Поэтому внутреннюю энергию можно определять с **точностью до произвольной постоянной**.
- В реальных газах величина U включает в себя **кинетическую энергию хаотического (теплового) движения молекул** + **взаимную потенциальную энергию, зависящую от взаимного расположения молекул** (зависит от расстояния). При этом, первый вклад зависит от T , а второй от V .
- Т.е. U включает потенциальную энергию взаимодействия между молекулами тела, а не их потенциальную энергию во внешнем поле сил (например, в поле сил тяжести).

Функцией состояния

- Так как все определяется изменением (производной) энергии, а энергия взаимодействия электронов внутренних оболочек с ядрами и внутриядерные процессы не меняются, то молекулярная физика не берет их в расчет (и величина U их и не включает).
- U - является функцией состояния системы. **Функцией состояния – функция независимых параметров, которая независимо от предыстории системы определяет данное равновесное состояние и имеет присущее этому состоянию значение.** При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 разность $U_2 - U_1$ не зависит от способа перехода. При **круговом** процессе $\oint dU = 0$ (не зависит от пути интегрирования) и $\Rightarrow dU$ -полный дифференциал.
- Кроме U это энтропия S , температура T , давление p , объем V , энтальпия $H = U + pV$, свободная энергия $F = U - pV$