

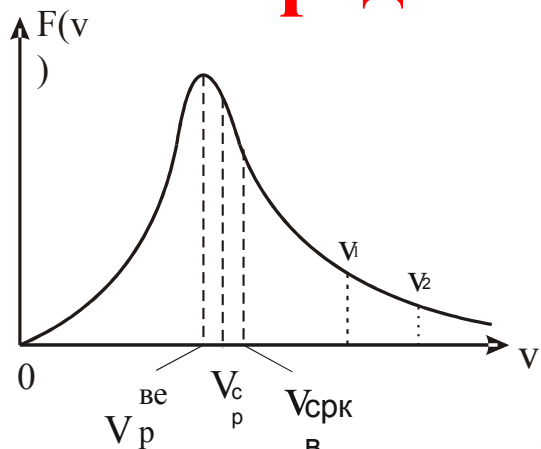
# Распределение молекул газа по скоростям.

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  $\infty$  то получим 1 из этого условия и определяется коэффициент в  $F(v)$

# Распределение молекул газа по скоростям.



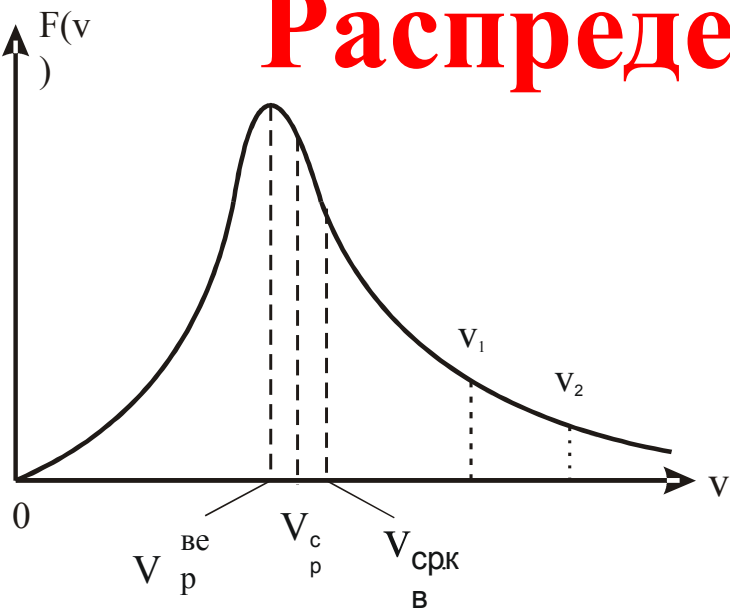
Пусть масса каждой молекулы равна  $m$  и газ находится при температуре  $T$ . Тогда получим произведение квадратичной функции  $v$  и экспоненты:

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

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

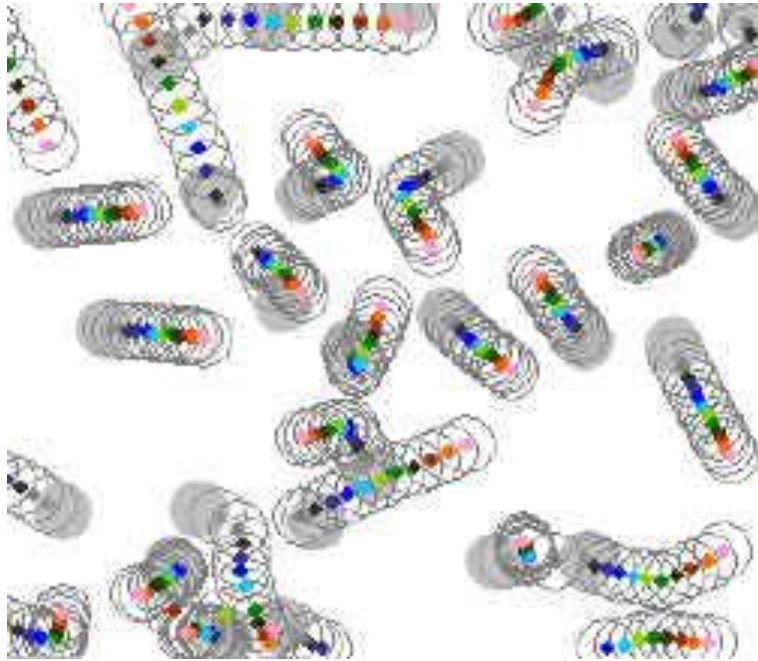
- Если имеем смесь газов, находящуюся в равновесном состоянии, например, воздух, то для каждого сорта молекул есть распределение  $F(v)$  со своей массой молекул  $m$ . В результате более тяжелые молекулы будут двигаться, в среднем, с меньшей скоростью. Например,  $M$  водорода двигаются в 4 раза быстрее  $M$  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

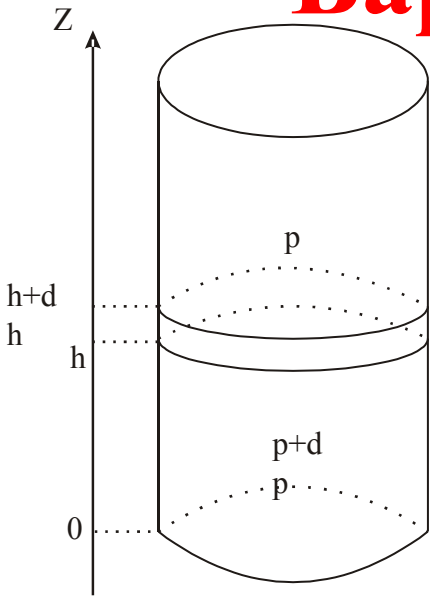
мм. и запечатанных на концах. Механический вибратор подбрасывал шарики вертикально с ускорением в 58 раз больше гравитационной постоянной со скоростью до 1.8 м/с. **При скорости встряхивания около 1 м/с, говорит Менон, частицы «забывают о влиянии границ».**

# 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  $\rho$  можно считать постоянной. Разность давлений  $p$  и  $p+dp$  определяется весом газа в слое  $dh$  :

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

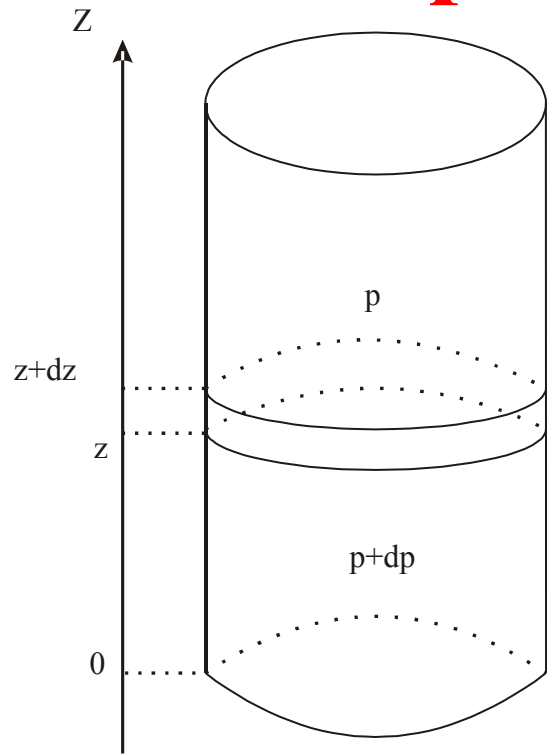
Зная из практики, что с возрастанием высоты (при  $dh > 0$ ) давление уменьшается ( $dp < 0$ ):

$$dp = -\rho g dh$$

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 ( $\infty$  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 поведение 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 загрязнениям 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  $F = U - pV$