Молекулярная физика

Лекция 2

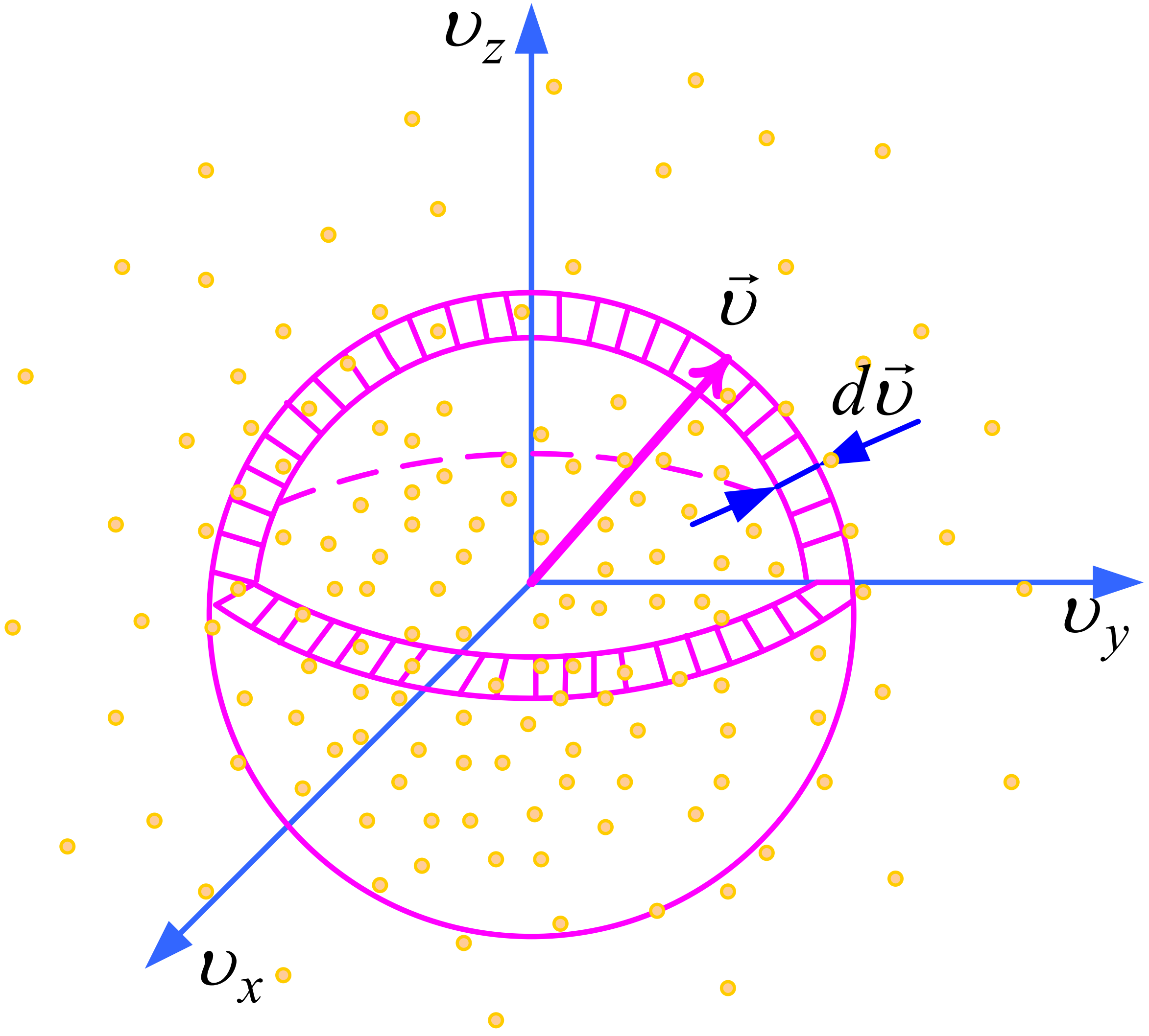
План лекции

- Распределение молекул газа по скоростям. Распределение Максвелла. Принцип детального равновесия. Наивероятнейшая, средняя и среднеквадратичная скорости молекул.
- Идеальный газ во внешнем потенциальном поле. Распределение Больцмана. Барометрическая формула. Атмосфера планет. Газ в центрифуге.
- Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа. Уравнение Менделеева – Клапейрона. Физический смысл температуры. Степени свободы термодинамической системы. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Распределение Максвелла по скоростям

- **Распределение Максвелла по скоростям** — это распределение по скоростям молекул газа, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, названное по имени английского физика Дж. Максвелла, установившего это распределение в 1859 г.
- **Распределение Максвелла по скоростям** не зависит от конкретного вида взаимодействия между молекулами и справедливо не только для газов, но и для жидкостей, если для них возможно классическое описание. Важно только, чтобы ***взаимодействие молекул не зависело от их скоростей и описывалось потенциальной энергией, зависящей только от координат молекул***.

Пространство скоростей



Распределение М. по компонентам скорости

В силу независимости каждой из компонент скоростей

$$dP(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\,\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)dv_x$$

Функция плотности вероятности:

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\,\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)$$

Распределение М. по абсолютным значениям V

$$dP(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv$$

Функция плотности вероятности

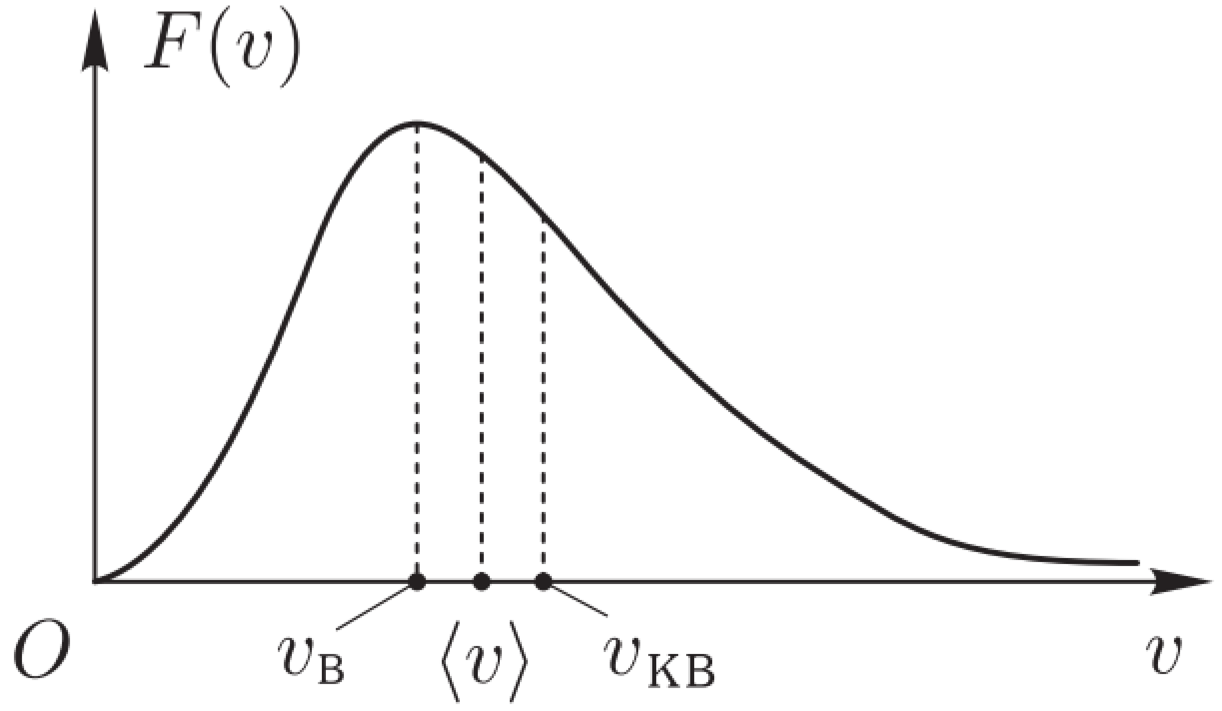
$$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv$$

Число частиц, скорости которых находятся в интервале $(v, v + dv)$

$$dN = N \cdot dP(v)$$

Характерные скорости распределения М.

Плотность вероятности $$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv$$

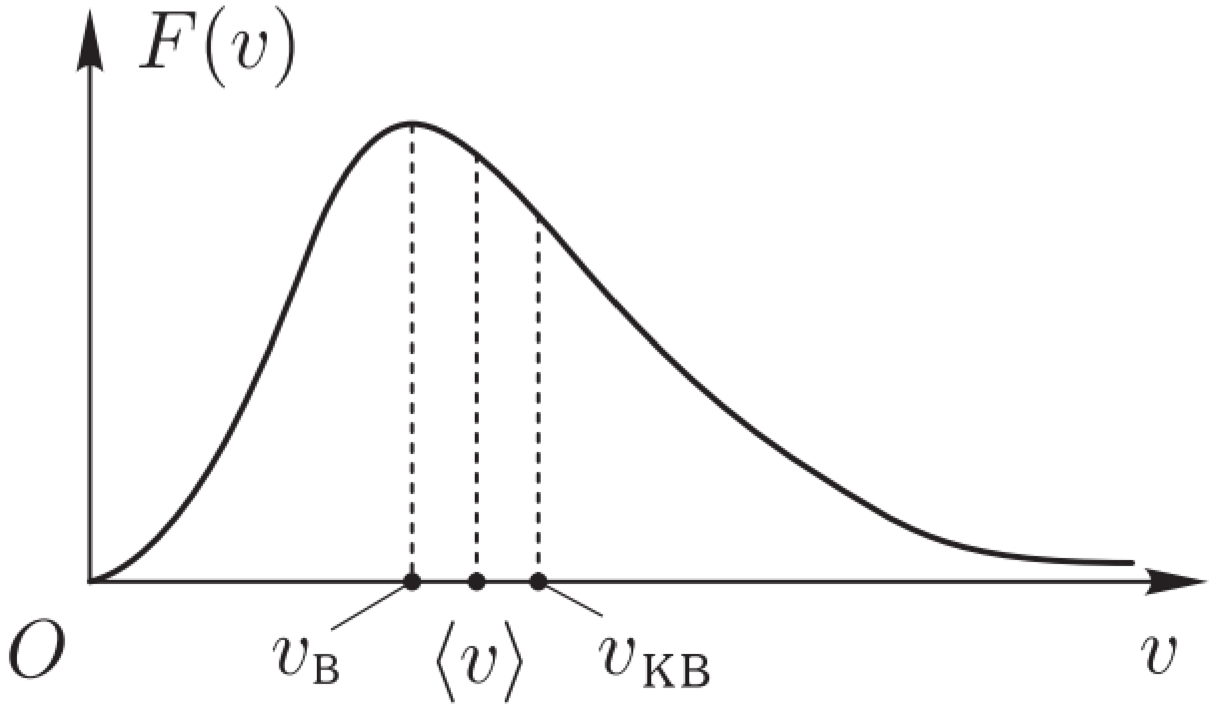


Наивероятнейшая скорость

$$\left.\frac{dF}{dv}\right|_{v_{\text{в}}} = 0 \quad \Rightarrow \quad v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Характерные скорости распределения М.

Плотность вероятности $$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv$$



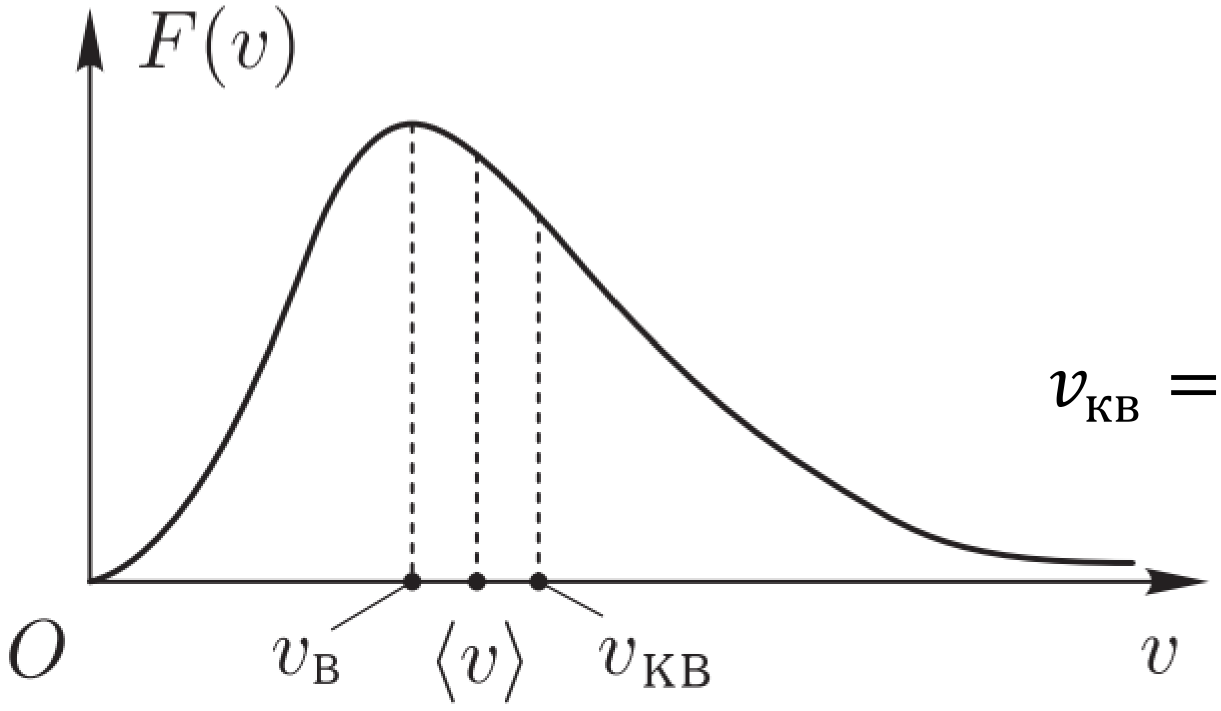
Средняя скорость

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v \cdot F(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Характерные скорости распределения М.

Плотность вероятности

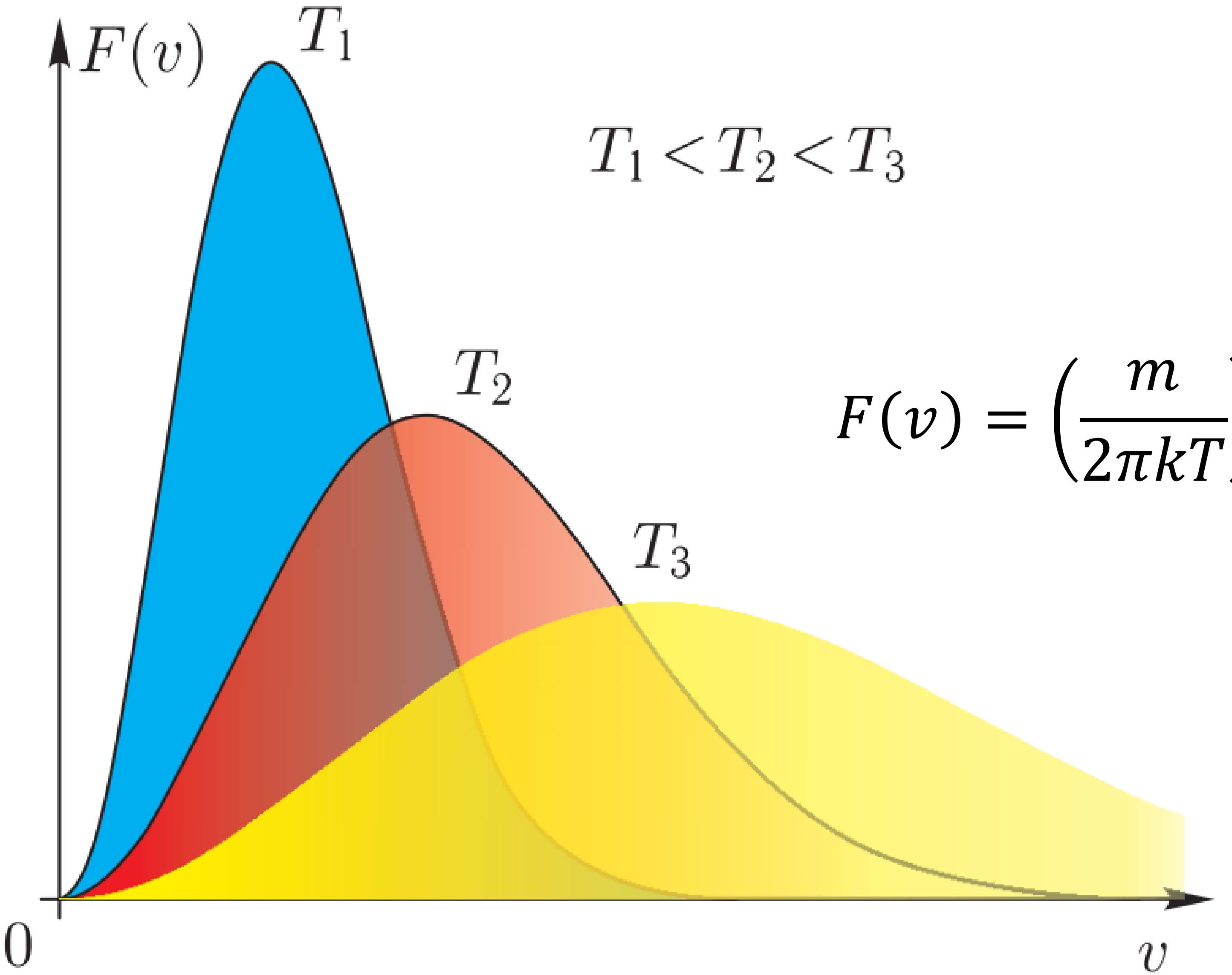
$$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2 dv$$



Среднеквадратичная скорость

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty v^2\, F(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Распределение М. при различных температурах



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

Распределение по энергиям

Вероятность, с которой молекула идеального газа имеет значение энергии в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$

$$dP_L(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)d\varepsilon$$

Плотность вероятности

$$\varepsilon_{\text{нв}} = \frac{\mathrm{kT}}{2}$$

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

$$\left\langle\frac{mv^2}{2}\right\rangle = \frac{3kT}{2}$$

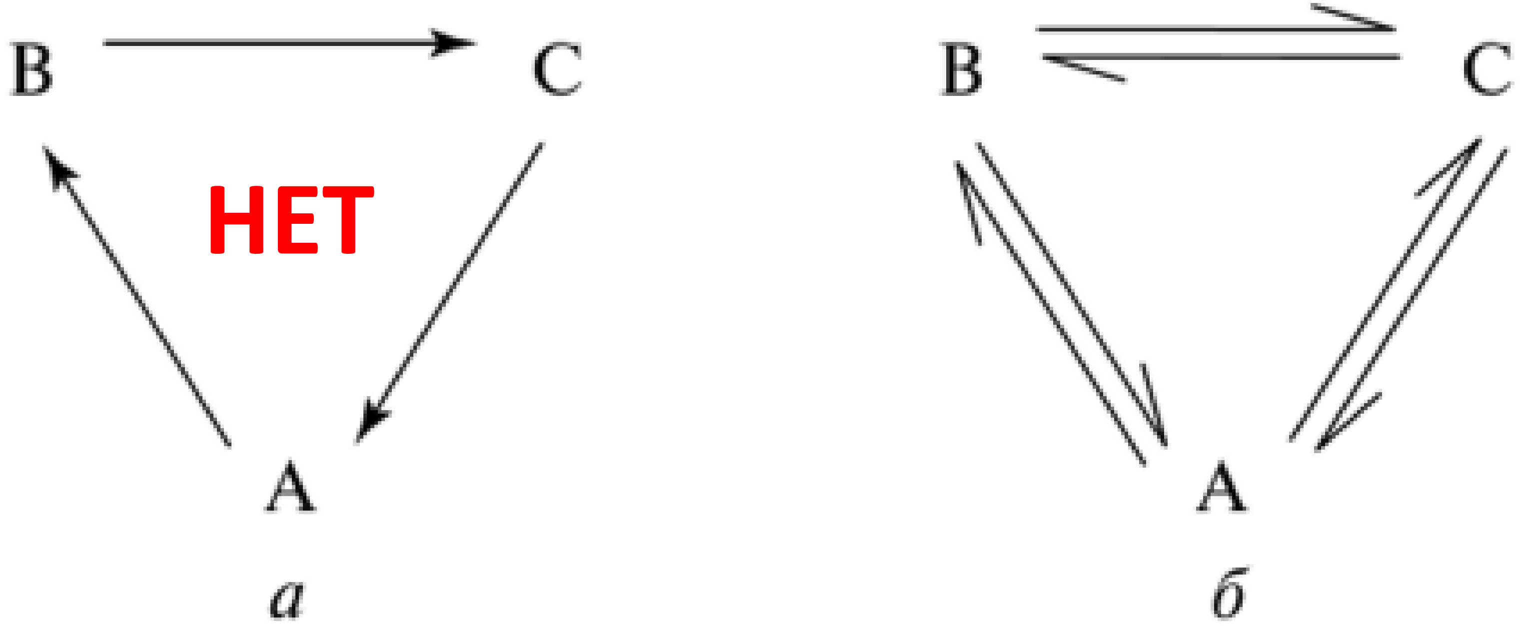
Условия применимости

- Система **изотропная**.
  Все направления в пространстве скоростей равноправны.

- Система **классическая** – не релятивистская и не квантовая.

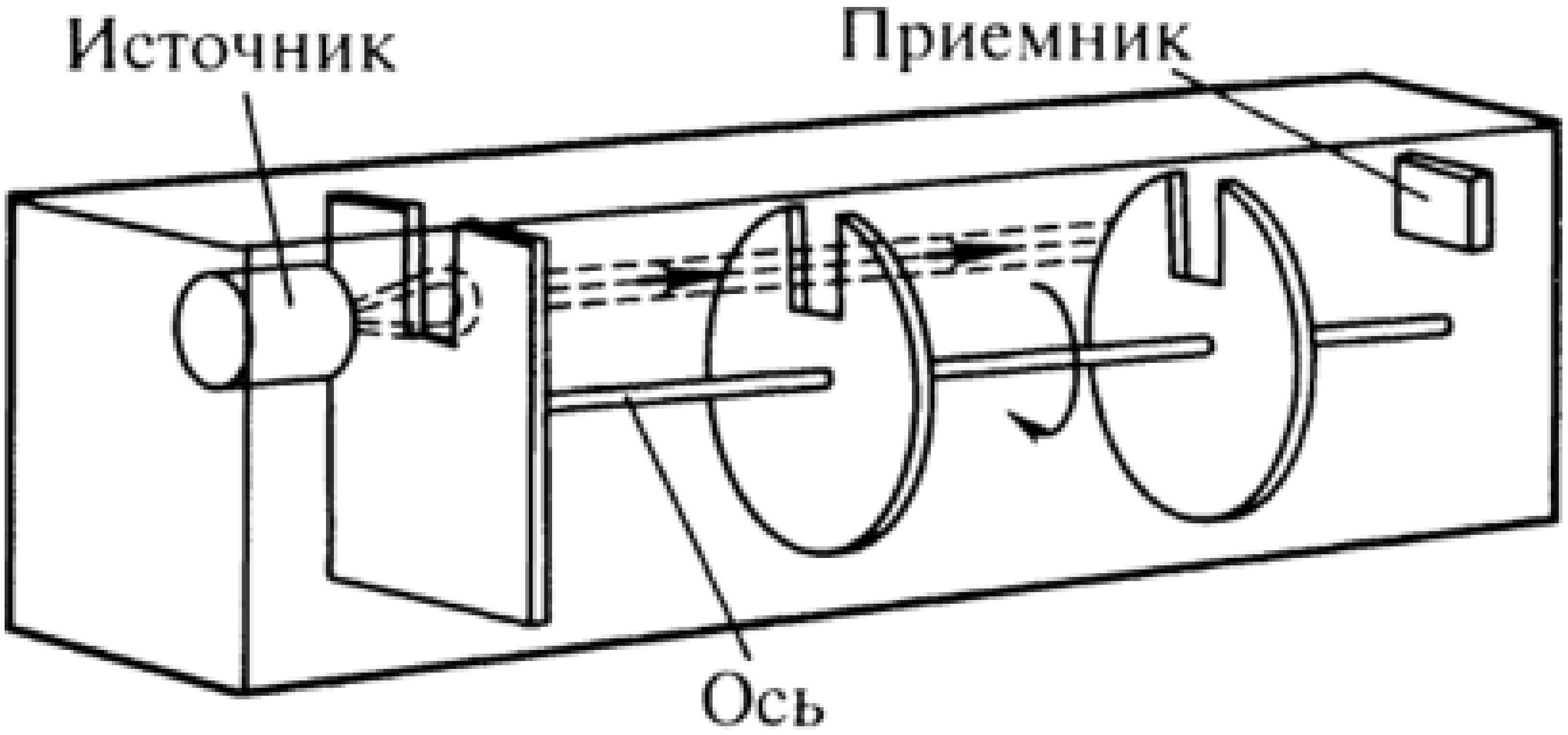
- Взаимодействие частиц допускается, но оно зависит только от их **координат**, а не от скоростей.

Принцип детального равновесия



При равновесии макроскопической системы любая элементарная реакция сопровождается обратной реакцией, происходящей с такой же частотой (или скоростью), что и прямая.

Экспериментальная проверка распределения М.

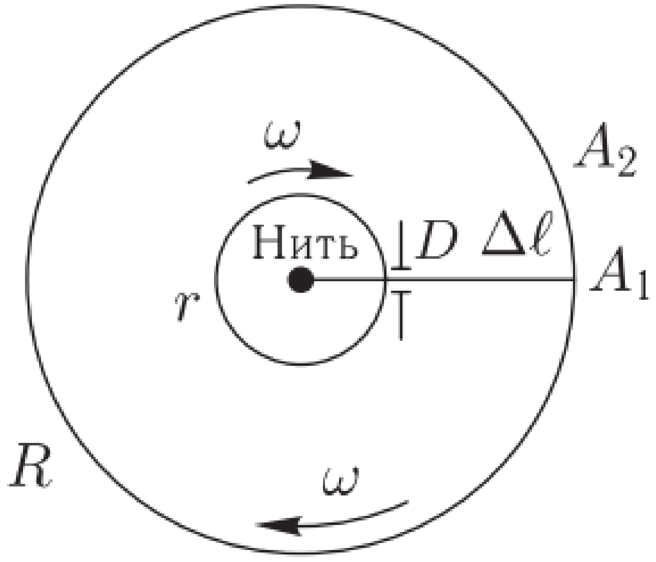


Опыт Ламмерта (1929)

Условие пролёта

$$\frac{l}{v} = \frac{\alpha}{\omega}$$

Экспериментальная проверка распределения М.

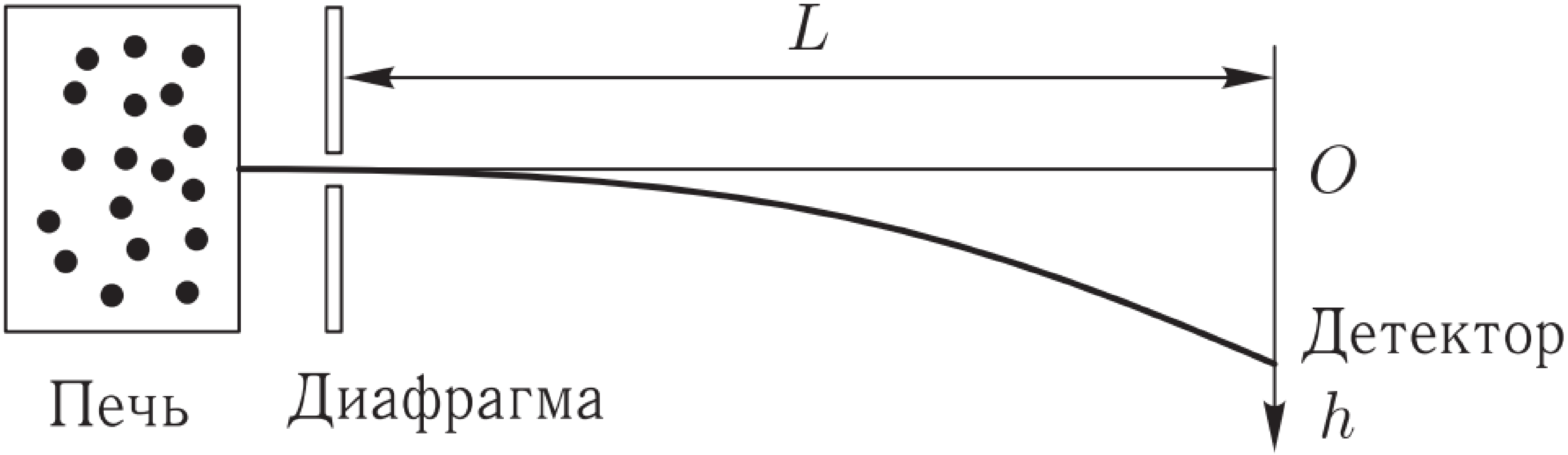


$$\Delta l = \omega R \Delta t$$
$$\Delta t = (R - r)/v$$
$$v = \omega R (R - r)/\Delta l$$

При протекании по нити электрического тока она нагревалась, и атомы серебра, пройдя через щель внутреннего цилиндра и неподвижную щелевую диафрагму D, затем оседали на внутренней поверхности охлаждаемого внешнего цилиндра.

При неподвижных цилиндрах на этой поверхности образовывалась узкая серебряная полоска в точке A1. При равномерном вращении цилиндров с угловой скоростью ω полоска смещалась в точку A2, находящуюся от первоначальной точки A1 на расстоянии Δl.

Экспериментальная проверка распределения М.

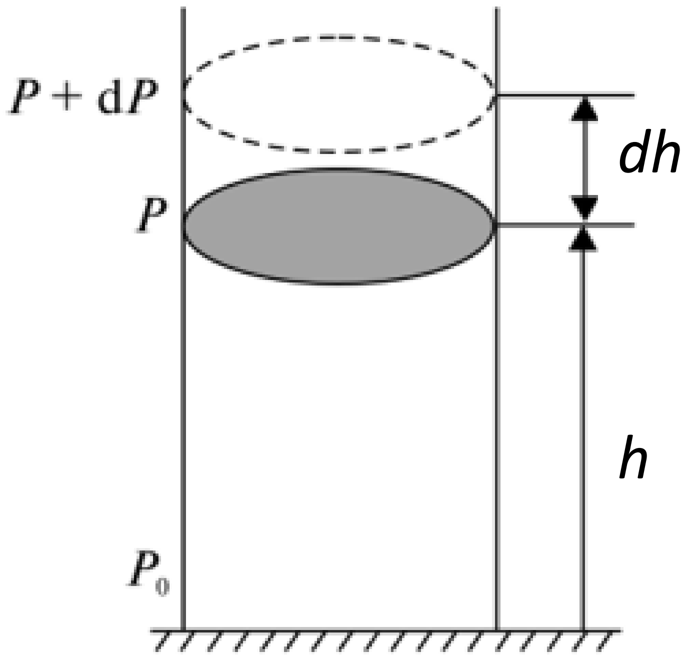


$$h = \frac{g}{2}\left(\frac{L}{v}\right)^2$$

В 1947 г. И. Эстерманом, О. Симпсоном и О. Штерном были выполнены эксперименты по измерению отклонения вниз горизонтальных молекулярных пучков в поле силы тяжести. В эксперименте пучок атомов цезия вылетал через отверстие в печи с некоторой скоростью $\boldsymbol{v}$ и, пройдя диафрагму, под действием силы тяжести начинал двигаться по параболе.

Распределение Больцмана

Рассмотрим газ в потенциальном силовом поле.

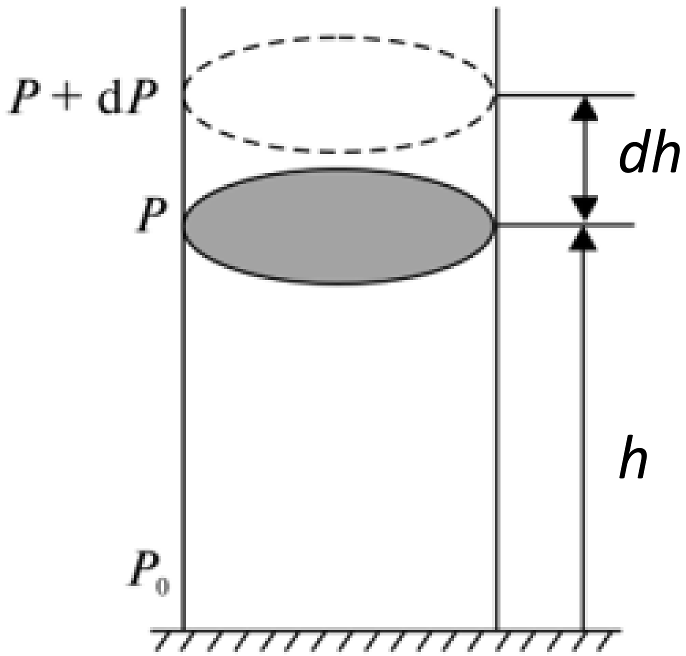


$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right)$$ Барометрическая формула

$$p = nkT$$

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U_{\text{пот}}}{kT}\right)$$ Распределение Больцмана

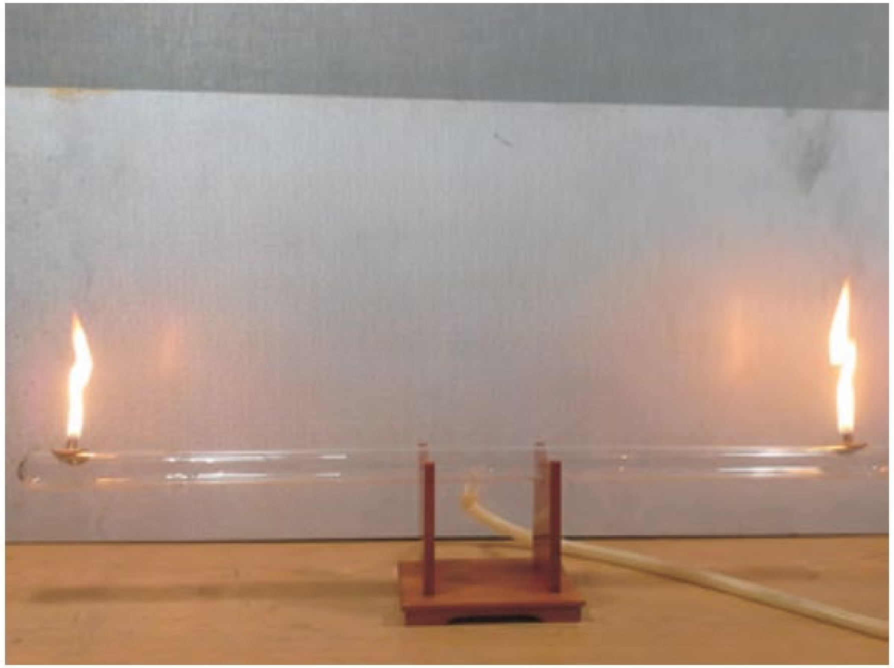
Распределение Больцмана

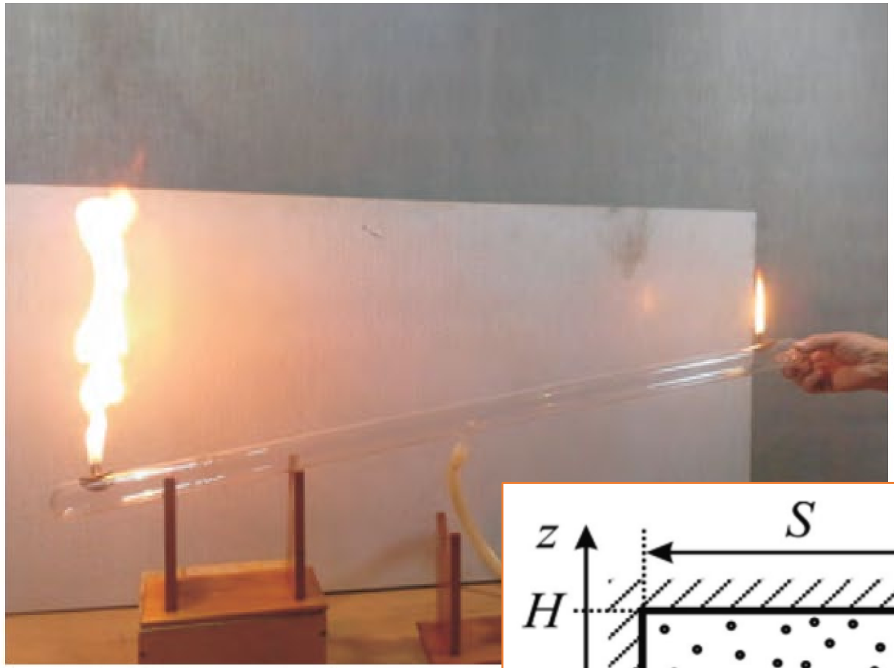


Если молекулы идеального газа, находятся при температуре T в потенциальном поле, то вероятность $dP_B(x, y, z)$, с которой молекула газа, обладающая потенциальной энергией $U(x, y, z)$, имеет координаты в интервале значений $(x, x + dx), (y, y + dy), (z, z + dz)$ описывается распределением Больцмана.

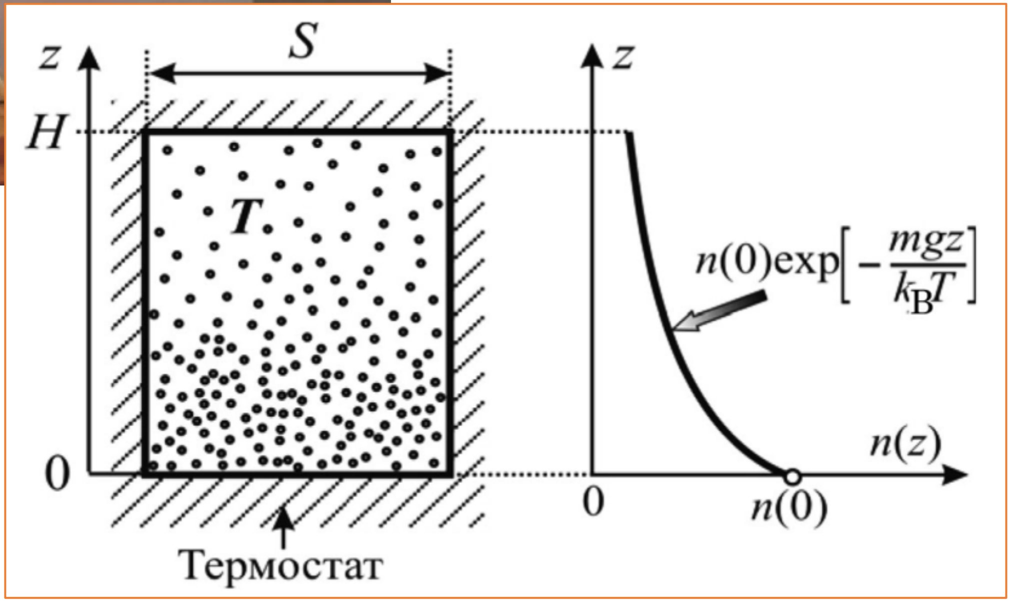
$$dP_B(x, y, z) = A \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{kT}\right) dxdydz$$

Экспериментальное подтверждение



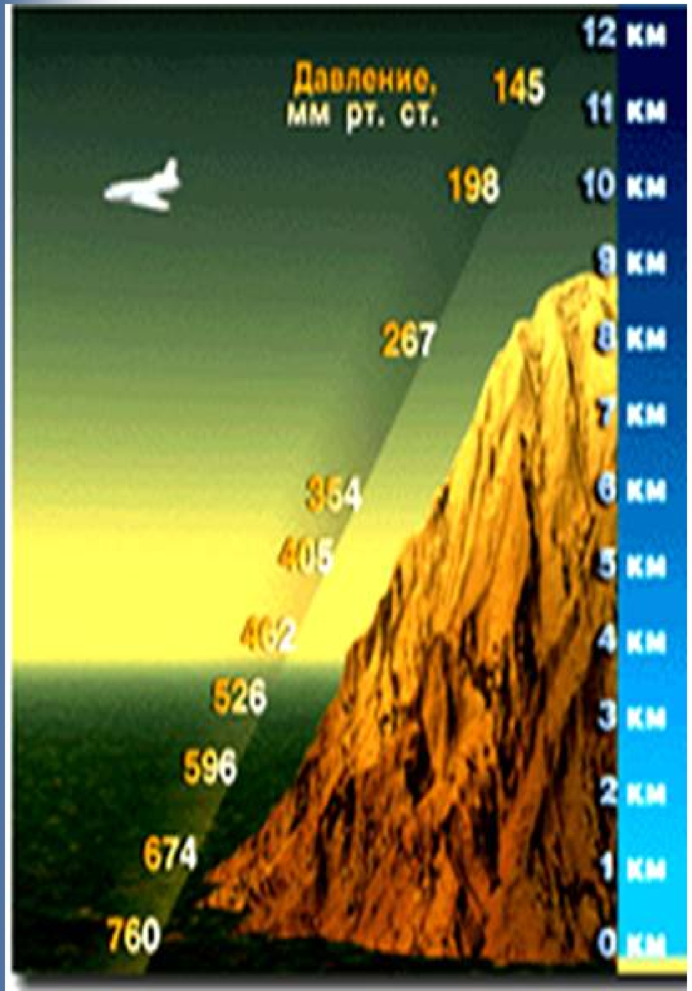


В середине запаянной с обоих концов стеклянной трубки есть боковой патрубок, через который в трубку под давлением несколько большим атмосферного поступает пропан C_3H_8, имеющий молярную массу 44,1 г/моль.



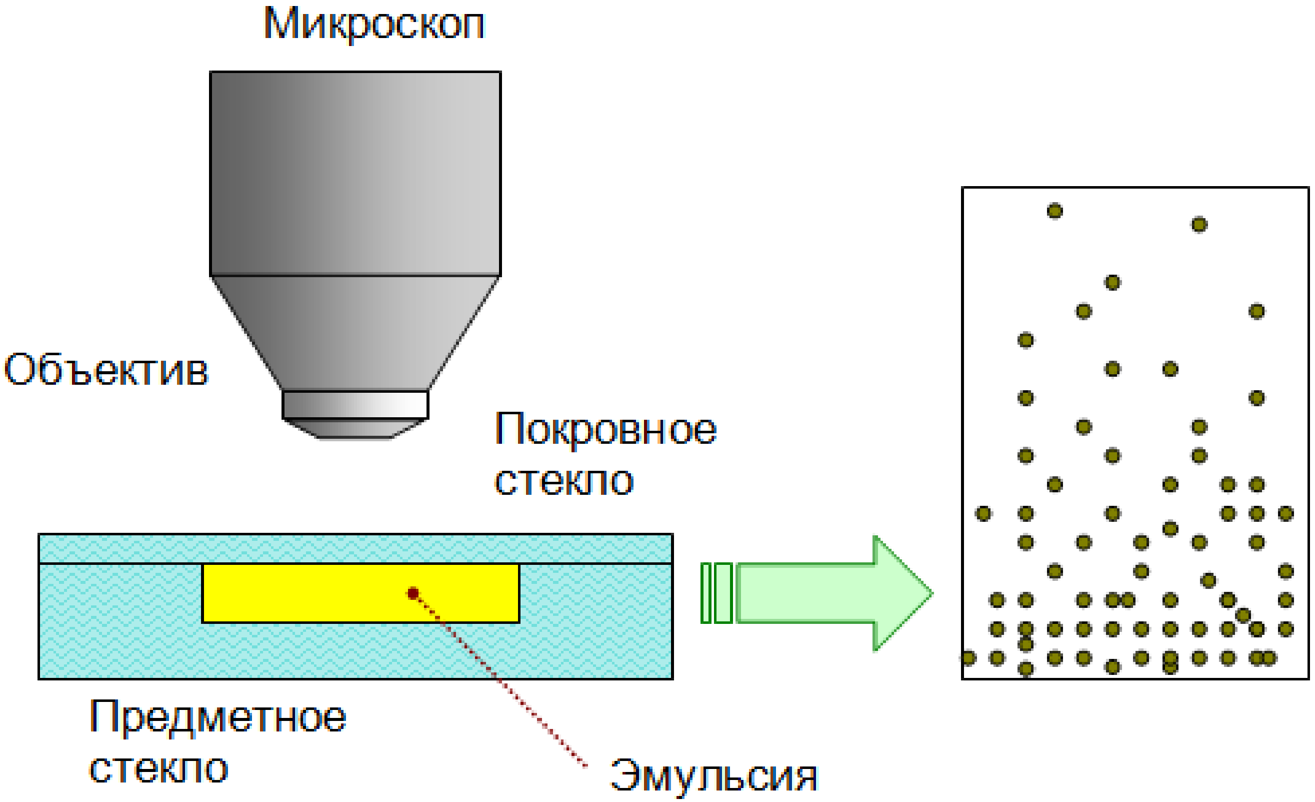
Изменение атмосферного давления с высотой

На 100 м подъема давление падает на 10 мм рт.ст.

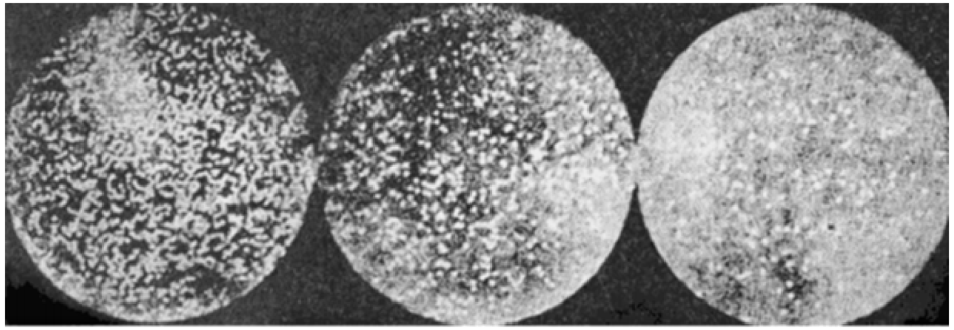


- С высоты 2000м на 150 м подъема -10мм рт.ст.;
- 6000 м на 200 м подъема – 10 мм.рт.ст.
- На высоте 10000м атмосферное давление 217 мм рт.ст.
- На высоте 20000 м 51 мм рт.ст.

Опыт Перрена



Эмульсия представляла собой взвесь одинаковых сферических частиц специального древесного сока или смолы (гуммигута) в воде. Размер этих частиц (около 0,4 мкм) позволял наблюдать их в микроскоп.



$$n(z) - n(0) \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

Распределение Максвелла-Больцмана

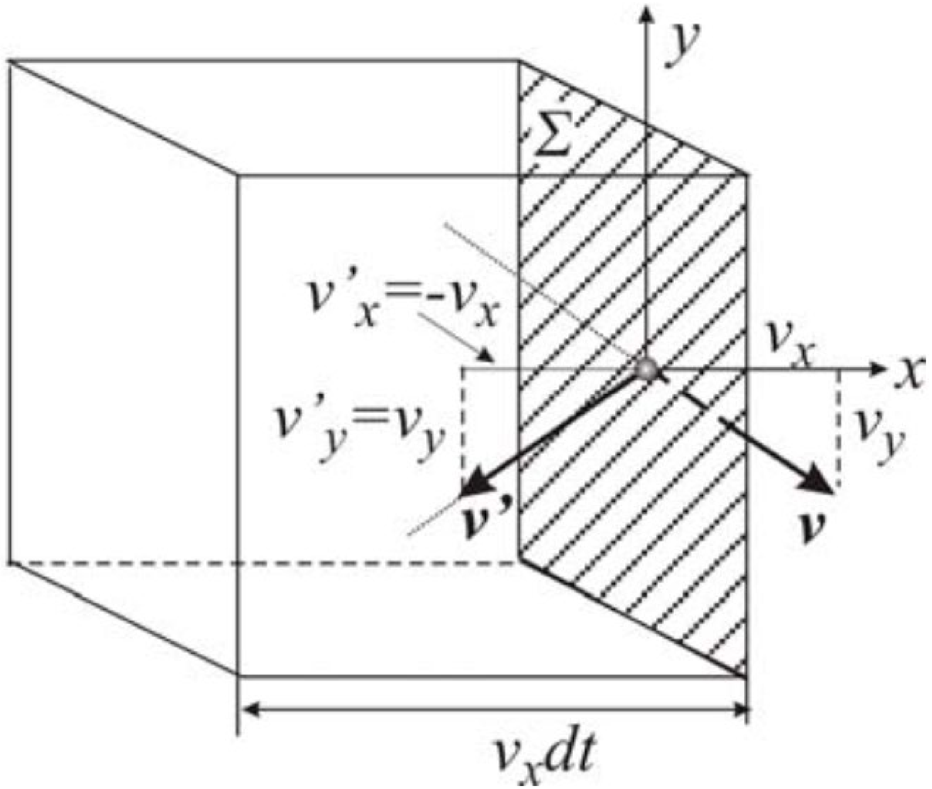
Распределения Максвелла и Больцмана взаимосвязаны и являются составными частями **распределения Гиббса**.

Независимость вероятностей даёт важный результат: вероятность данного значения импульса совершенно не зависит от положения молекулы и, наоборот, вероятность положения молекулы не зависит от её импульса.

Оба распределения можно объединить в единый **закон Максвелла-Больцмана**, согласно которому, число молекул в единице объёма, скорости которых лежат в пределах от v до $v \pm dv$ равно

$$dP = \left[\left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp_x dp_y dp_z\right]\left[\frac{\exp\left(-\frac{U(x,y,z)}{kT}\right) dxdydz}{\int \exp\left(-\frac{U(x,y,z)}{kT}\right) dxdydz}\right]$$

Давление газа с точки зрения МКТ



Вычислим давление p идеального газа при температуре T и концентрации молекул n_0.

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle$$

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3kT}{2} \quad \Rightarrow \quad pV = \nu RT$$

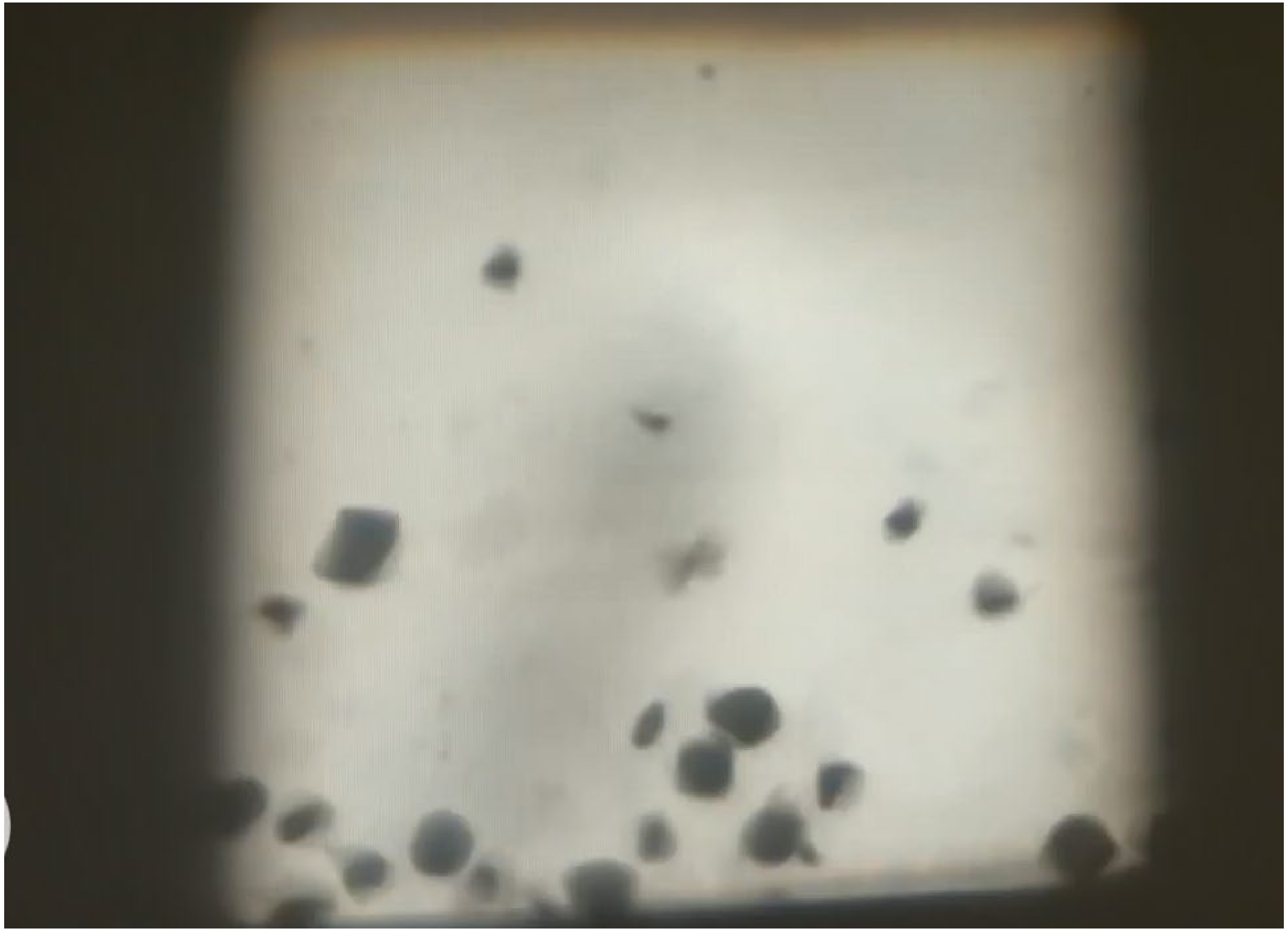
Теорема о равнораспределении

В состоянии термодинамического равновесия кинетическая энергия молекулы, приходящаяся на каждую поступательную и вращательную степень свободы, одинакова и равна $kT/2$.

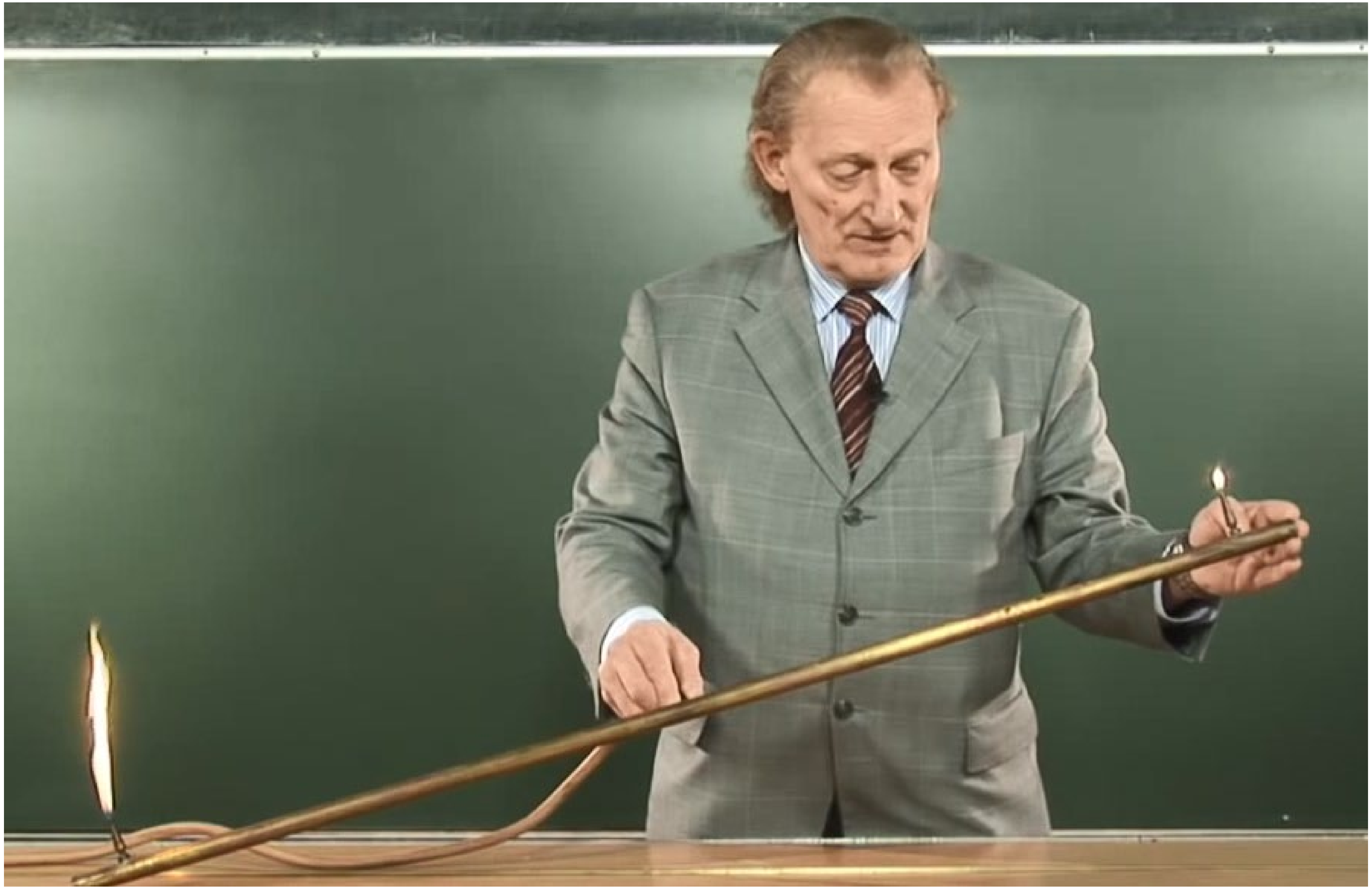
$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{m\langle v_x^2\rangle}{2} + \frac{m\langle v_y^2\rangle}{2} + \frac{m\langle v_z^2\rangle}{2} = \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} + \frac{kT}{2}$$

$$\frac{m\langle v_i^2\rangle}{2} = \frac{J_i\langle\omega_i^2\rangle}{2} = \frac{kT}{2}, \qquad i = x, y, z$$

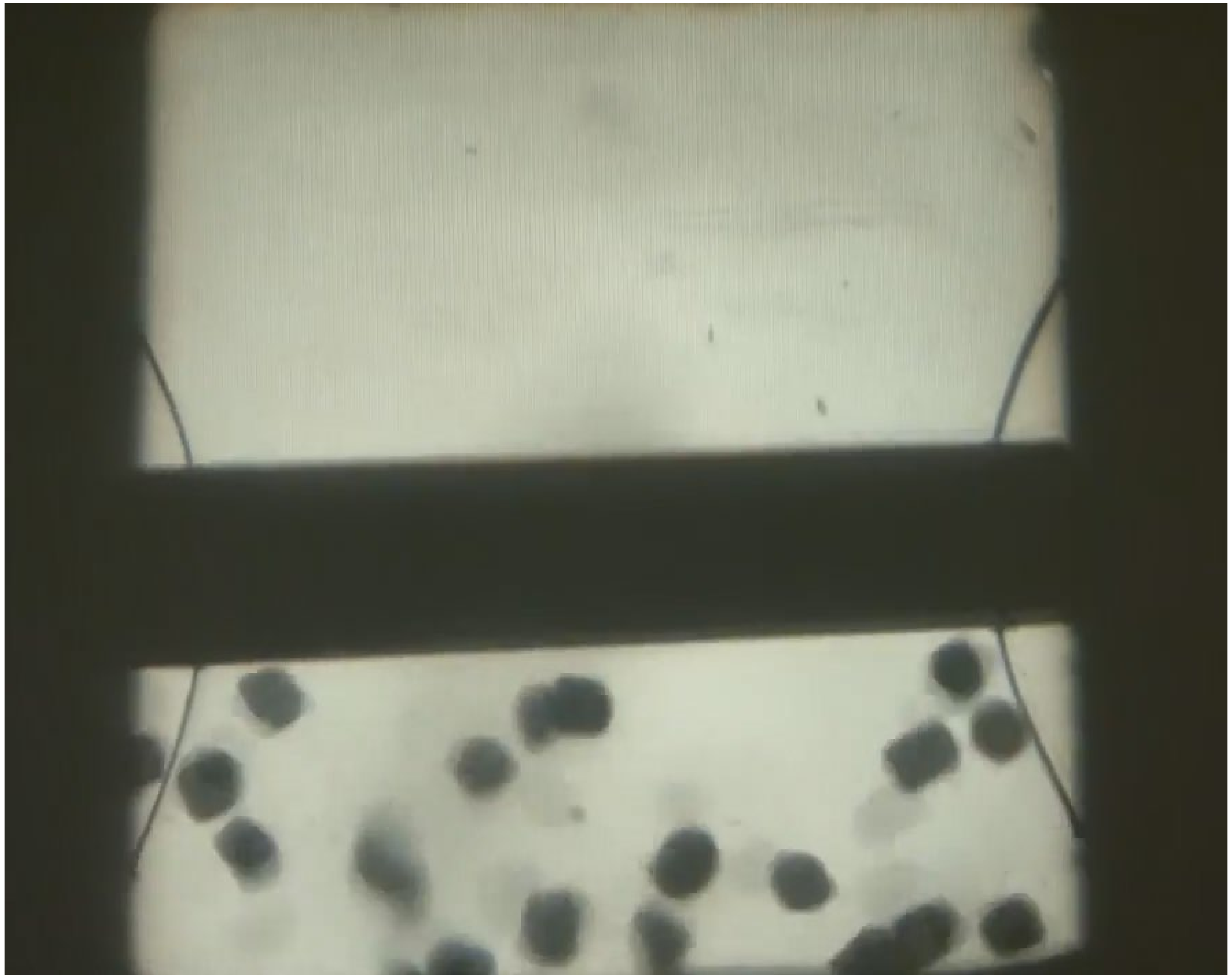
Модель распределения Больцмана



Опыт с пламенем



Давление газа на стенку



Хаотичность движения в газе