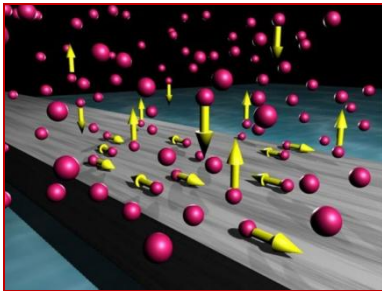


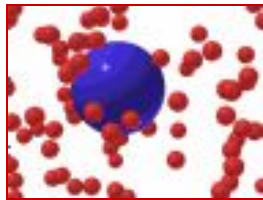
## **Лекция 17 (2 сем).**

# **Распределение Максвелла и Больцмана**



1. Опыт Штерна по определению скорости молекул.
2. Распределение Максвелла молекул газа по скоростям. Средняя и средняя квадратичная скорости молекул.
3. Барометрическая формула.
4. Распределение Больцмана. Распределение молекул идеального газа во внешнем силовом поле
5. Среднее число столкновений и средняя длина пробега молекул газа.
6. Ультраразреженные газы

Хаотичное движение молекул приводит к:



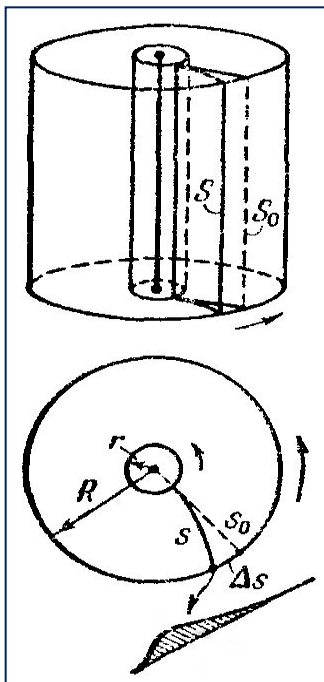
броуновскому движению более крупных частиц



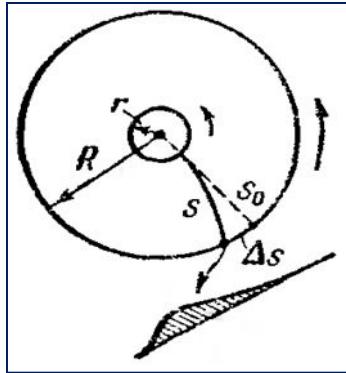
Отто Штерн  
1889-1969

## 1. Опыт Штерна по определению скорости молекул

- Первое **экспериментальное определение скоростей атомов/ молекул** было осуществлено Штерном **в 1920 г.**
- Прибор, использованный для этой цели, состоял из **двух коаксиальных цилиндров** (рис. 1).
  - По оси прибора была натянута платиновая нить, покрытая серебром.
  - При нагревании нити электрическим током с ее поверхности испарялись атомы серебра.
  - Скорости испарившихся атомов соответствовали температуре нити. Покинув нить, **атомы двигались по радиальным направлениям.**
  - Внутренний цилиндр имел узкую продольную щель, через которую проходил наружу **узкий пучок атомов (молекулярный пучок).**
  - Чтобы атомы серебра не отклонялись за счет соударений с молекулами воздуха в приборе был создан вакуум.
  - Достигнув поверхности внешнего цилиндра, атомы серебра оседали на ней, образуя слой в виде узкой вертикальной полоски.
- Если привести весь прибор **во вращение, след**, оставляемый молекулярным пучком, **сместится по поверхности внешнего цилиндра** на некоторую величину (рис. 2).
- Это произойдет потому, что **за время  $\Delta t$** , пока атомы серебра пролетают зазор между цилиндрами, **прибор успевает повернуться** на некоторый угол  $\Delta\phi$ , в результате чего против пучка  $S_0$  окажется другой участок наружного цилиндра, смещенный относительно первоначального следа на величину  $\Delta s$ , равную  $R\Delta\phi$ , где  $R$  — радиус внешнего цилиндра.
- **Расстояние  $\Delta s$  между первоначальной и смещенной полосками** серебра **можно связать** с угловой скоростью  $\omega$  вращения цилиндров, геометрией прибора и скоростью атомов  $v$ .



# Опыт Штерна: понятие средней и среднеквадратичной скоростей



- Обозначим время пролета как  $\Delta t$ . Тогда:  $\Delta s = \omega R \Delta t$
- Радиус внутреннего цилиндра мал по сравнению с радиусом внешнего цилиндра  $R$ , поэтому время пролета  $\Delta t$ :  $\Delta t = \frac{R}{v}$

Тогда смещение:

$$\Delta s = \omega R \Delta t = \omega R \frac{R}{v} = \frac{\omega R^2}{v} \rightarrow v = \frac{\omega R^2}{\Delta s}$$

**Вывод:** измерив смещение следа  $\Delta s$  и угловую скорость  $\omega$  вращения прибора, можно определить скорость атомов  $v$ .



Вращение на картинке в обратную верхнюю сторону

- Но смещенный слой **будет размытым** из-за **распределения атомов по скоростям**.
- Если исследовать **профиль следа**, можно сделать выводы о распределении атомов серебра по скоростям.
- **Для количественной оценки скоростей частиц** в молекулярной физике вводятся характеристики, определяемые как средние по ансамблю частиц системы:

1. Средняя арифметическая скорость

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N v_k$$

2. Средняя квадратичная скорость:

$$v_{\text{KB}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N v_k^2$$

$$v_{\text{KB}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N v_k^2}$$

3. **Наиболее вероятная скорость** - скорость, соответствующая максимуму на распределении частиц по скоростям.

## 2. Статистические распределения в молекулярной физике

- В соответствии с молекулярно-кинетической теорией молекулы газа совершают **хаотическое движение**.
- Это позволяет предположить, что в состоянии термодинамического равновесия **все направления скоростей молекул в пространстве равновероятны**, но **значения** этих скоростей **не являются равновероятными** (опыт Штерна).
- Разобьем общее число молекул  $N$  на небольшие группы из  $dN_v$  молекул, значение скорости которых лежат в пределах от  $v$  до  $v+dv$ .

- Тогда вероятность  $dp$  того, что молекула газа имеет скорость в заданном интервале:

$$dp = dN_v / N$$

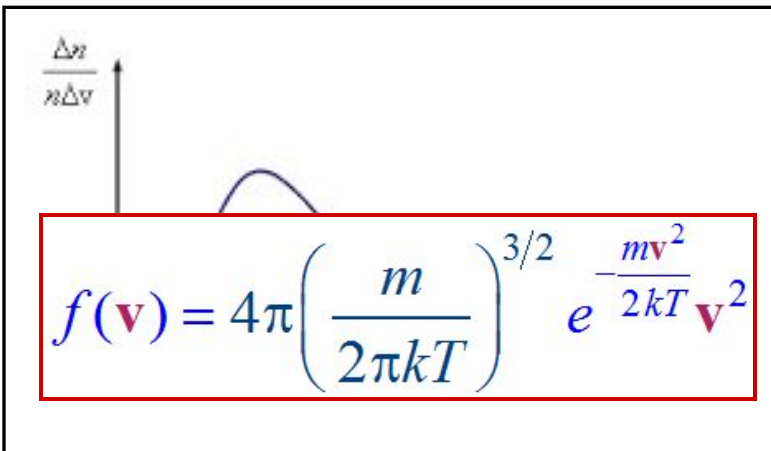
- **По смыслу** это доля частиц от общего числа  $N$ , скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v+dv$ .

- Согласно теории вероятности, **плотность вероятности** (а в статистической физике ее называют **функцией распределения  $f(v)$** ) будет равна:

$$f(v) = \frac{dp}{dv}$$

- В каждую такую группу при заданной температуре  $T$  попадает число молекул:

$$dN_v = Nf(v)dv$$



Функция, зависящая от модуля скорости  $v$ , называется **функцией распределения молекул по скоростям**. В 1859 г. Джеймс Максвелл получил в явном виде эту функцию:

$$f(\mathbf{v}) = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{m_0 v^2}{2kT} \right) 4\pi v^2$$

функция распределение Максвелла

# Функция распределения молекул по скоростям

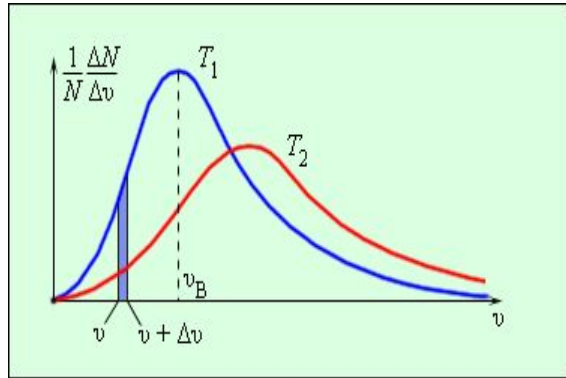
$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 \mathbf{v}^2}{2kT}\right) 4\pi \mathbf{v}^2$$



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

функция  
распределение  
Максвелла

- **Число молекул**, скорости которых имеют значения, заключённые в пределах от  $\mathbf{v}$  до  $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$ :

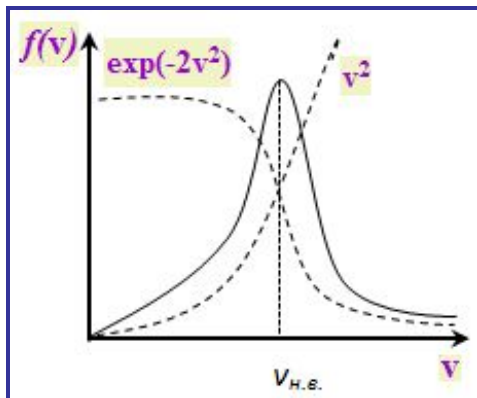


$$dN_{\mathbf{v}} = Nf(\mathbf{v})d\mathbf{v} = N \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 \mathbf{v}^2}{2kT}\right) 4\pi \mathbf{v}^2 d\mathbf{v}$$

- Вероятность того, что молекула газа имеет скорость в заданном интервале от  $\mathbf{v}$  до  $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$  (или доля частиц от общего числа, скорости которых лежат в заданном интервале):

$$dp_{\mathbf{v}} = \frac{dN_{\mathbf{v}}}{N} = f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 \mathbf{v}^2}{2kT}\right) 4\pi \mathbf{v}^2 d\mathbf{v}$$

**Выводы:**



1. Функция  $f(\mathbf{v})$  зависит от рода газа (от массы молекулы) и от параметра состояния (от температуры  $T$ );
2. Функция  $f(\mathbf{v})$  зависит от отношения кинетической энергии молекулы, отвечающей рассматриваемой скорости  $\mathbf{v}$  ( $E_k = m_0 \mathbf{v}^2 / 2$ ) к величине  $kT$ , характеризующей среднюю тепловую энергию молекул газа.
3. При малых  $\mathbf{v}$  изменение ( $\Delta \mathbf{v}^2 \gg \Delta \exp(-2\mathbf{v}^2)$ ) и функция  $f(\mathbf{v})$  изменяется практически по параболе  $\mathbf{v}^2$ .
4. При возрастании множитель  $\exp(-2\mathbf{v}^2)$  уменьшается быстрее, чем растёт множитель  $\mathbf{v}^2$ , т.е. имеется **max** функции  $f(\mathbf{v})$ .

# Скорости для распределения Максвелла

- Скорость, отвечающая максимуму функции распределения молекул газа по скоростям, называют **наиболее вероятной скоростью**. Этой скоростью обладает наибольшее количество частиц при заданной температуре  $T$ .

Найдем **наиболее вероятную скорость**  $v_B$

Для этого возьмем производную по  $v$  от выражения для  $f(v)$  и приравняем к нулю:

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

$$\frac{d}{dv} \left( 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^2 \right) = 0 \rightarrow 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) \left( 2 - \frac{m_0 v^2}{kT} \right) v = 0$$

$$2 - \frac{m_0 v^2}{kT} = 0 \rightarrow v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2kTN_A}{m_0 N_A}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \rightarrow v_B = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

- Найдем **среднюю арифметическую скорость** молекул газа:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^3 dv$$

Интегрирование данного выражения по частям дает решение:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

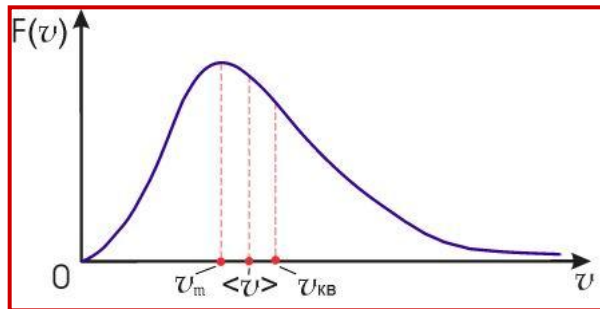
- Найдем **среднее значение квадрата скорости** молекул газа:

$$\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^4 dv = \frac{3kT}{m_0}$$

- Тогда **средняя квадратичная скорость**:

$$v_{cp.kv} = \sqrt{\bar{v}^2} \rightarrow v_{cp.kv} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

## Скорости для распределения Максвелла-2

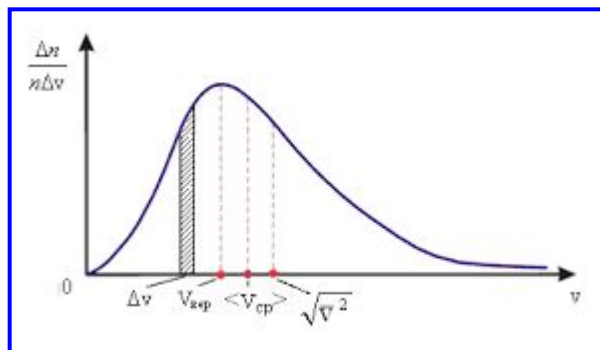


□ Таким образом, существуют три скорости, характеризующие состояние газа.

□ Их значения удовлетворяют условию

$$v_{н.в.} : v_{ср} : v_{кв} = 1 : 1,13 : 1,22.$$

$$\sqrt{\frac{2RT}{M}} : \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} : \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$



□ Для определения доли частиц, скорости которых лежат в некотором интервале скоростей от  $v_1$  до  $v_2$ , необходимо вычислить интеграл:

$$\Delta p = \frac{\Delta N_v}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_{v_1}^{v_2} \exp\left( -\frac{m_0 \mathbf{v}^2}{2kT} \right) v^2 dv$$

□ С точки зрения математики величина  $\Delta p$  – это площадь под криволинейной трапецией, ограниченной по оси абсцисс интервалом от  $v_1$  до  $v_2$ .

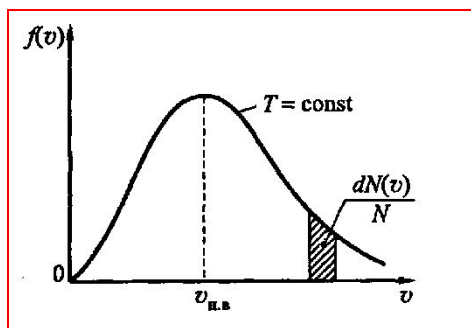
□ Вероятность того, что скорость молекулы газа лежит в интервале от 0 до  $\infty$  равна:

$$\Delta p = \frac{\Delta N_v}{N} = \int_0^{\infty} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} \exp\left( -\frac{m_0 \mathbf{v}^2}{2kT} \right) v^2 dv = 1$$

□ Это условие называется условием нормировки для функции распределение Максвелла.

□ В конечных пределах вычисление интеграла от  $v_1$  до  $v_2$  затруднено, поэтому используют приближенные методы расчета.

# Распределения Максвелла по относительным скоростям и кинетическим энергиям



1. Для расчетов часто используют распределения Максвелла **по относительным скоростям**.

□ **Относительная скорость молекулы** – это величина:  $u = \frac{v}{v_B}$

Перейдем от переменной  $v$  к переменной  $u$ .

Произведем подстановку:  $v = uv_\epsilon = u \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$  Тогда дифференциал:  $dv = du \cdot v_\epsilon = du \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$

Само распределение Максвелла упростится:

$$\frac{dN_u}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \exp(-u^2) u^2 du$$

2. Для расчетов часто используют распределения Максвелла **по значениям кинетической энергии поступательного движения**.

□ **Кинетическая энергия поступательного движения молекулы**:  $\epsilon = \frac{m_0 v^2}{2}$

Выразим отсюда скорость молекулы:  $v = \left(\frac{2\epsilon}{m_0}\right)^{\frac{1}{2}}$

Тогда распределение Максвелла по значениям кинетической энергии поступательного движения:

$$\frac{dN_\epsilon}{N} = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) (kT)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

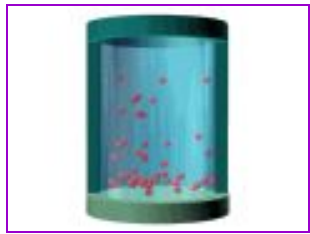
доля молекул с  $E_{кин}$  от  $\epsilon$  до  $\epsilon + d\epsilon$

Полученный результат согласуется с законом Больцмана о **равномерном распределении энергии по степеням свободы**.

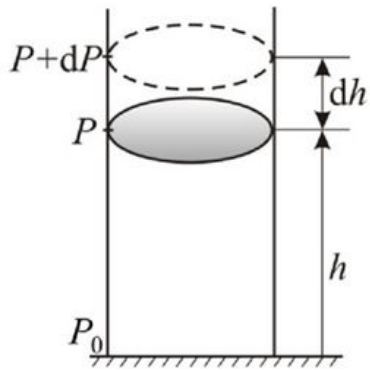
$$\langle \epsilon \rangle = \int_0^\infty \epsilon f(\epsilon) d\epsilon = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) (kT)^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \sqrt{\epsilon} d\epsilon = \frac{3kT}{2}$$



### 3. Барометрическая формула



- При наличии внешних сил молекулярные движения приводят к **неравномерному распределению частиц в объеме газа**.
- **Пример - воздух, находящийся под действием силы тяжести.**
- Атмосфера Земли существует благодаря наличию одновременно и теплового движения молекул и силы притяжения к Земле.
- В результате в атмосфере устанавливается распределение молекул по высоте.
- Обозначим буквой  $P$  давление на высоте  $h$ . Тогда давление на высоте  $h+dh$  будет  $P+dP$ , причем если  $dh$  **больше** нуля, то  $dP$  будет **меньше** нуля, так как **масса вышележащих слоев атмосферы**, а следовательно, **и давление с высотой убывают**.
- **Разность давлений  $P$  и  $P+dP$  равна массе газа, заключенного в объеме цилиндра с площадью основания, равной единице, и высотой  $dh$ :**



- где  $\rho$  - плотность газа на высоте  $h$ .

$$p - (p + dp) = \rho g dh$$

- причём если  $dh$  больше нуля, то  $dp < 0$ , так как **давление с высотой убывает**.

Тогда дифференциал давления:

$$p - (p + dp) = \rho g dh \quad \rightarrow \quad dp = -\rho g dh$$

- В условиях, близких к **нормальным**, воздух мало чем отличается по своему поведению от идеального газа. Поэтому применим уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad \rightarrow \quad m = \frac{pVM}{RT}$$

Выразим плотность газа:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

Тогда:

$$dp = -\rho g dh \quad \rightarrow \quad dp = -\frac{pM}{RT} g dh$$

Выразили давление через высоту.

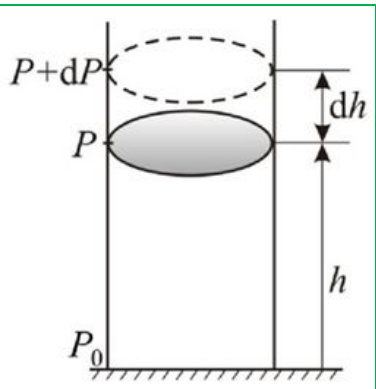


# Барометрическая формула-2

Разделим переменные:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh \rightarrow$$

Температура  $T$  является некоторой функцией от  $h$ .  
Если вид этой функции известен, то уравнение можно проинтегрировать и получить как функцию  $p=f(h)$ .



Предположим (**простейший случай**), что **температура воздуха не зависит от высоты  $h$**  (изотермическая атмосфера) и на высоте  $h=0$  давление равно  $p_0$ .

Тогда найдем определенный интеграл:

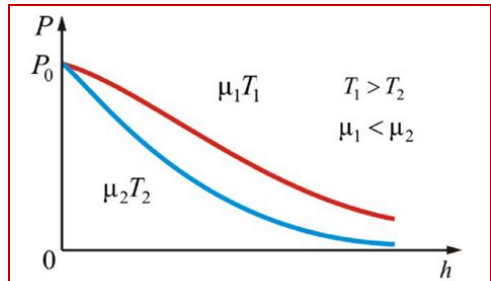
$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\int_0^h \frac{Mg}{RT} dh \rightarrow \ln p \Big|_{p_0}^p = -\frac{Mg}{RT} h$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

Полученная барометрическая формула даёт зависимость давления от высоты над поверхностью Земли для воображаемой **изотермической атмосферы**.

барометрическая формула – вид 1

Если учесть, что:



$$\frac{M}{R} = \frac{m_0 N_A}{k N_A} = \frac{m_0}{k}$$

где  $m_0$  – масса одной молекулы,  
 $k$  – постоянная Больцмана.

Тогда

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{m_0 gh}{kT}\right)$$

Рис. Зависимость давления от высоты при разных молярных массах и температурах

барометрическая формула – вид 2

## 4. Распределение Больцмана

Учтем, что

$$p = nkT$$

$$p_0 = n_0 kT$$

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 gh}{kT}\right)$$

формула для концентраций частиц

- Так как молекулы воздуха находятся в поле тяготения Земли, то **на разной высоте молекулы обладает различным запасом потенциальной энергии  $\Pi = m_0 gh$** .
- Следовательно, распределение молекул по высоте является и **распределением молекул по значениям потенциальной энергии  $\Pi$** :

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Pi}{kT}\right) \quad (*)$$

распределение Больцмана

- где  $n_0$  - концентрация молекул в том месте, где **потенциальная энергия молекул равна нулю**.

ЗАКОН БОЛЬЦМАНА

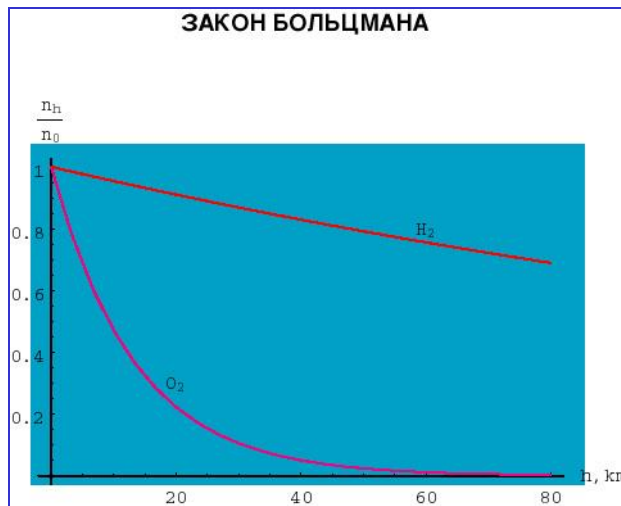
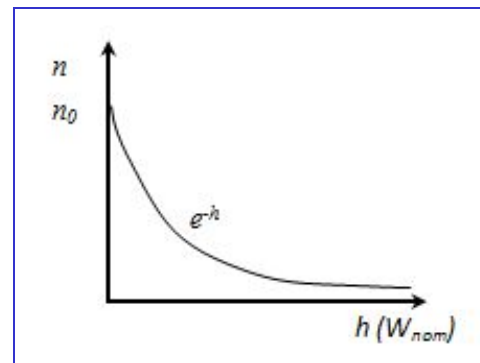


График показывает нормированную плотность числа частиц в единице объема как функцию высоты в гравитационном поле Земли для молекулярного кислорода и водорода при низкой постоянной абсолютной температуре  $T=0,5$  К.



- Больцман доказал, что такое распределение (\*) справедливо не только в случае поля тяготения Земли, но и **в любом потенциальном поле сил** для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.
- В соответствии с этим выражение (\*) получило название **распределение Больцмана**.

# Распределение молекул идеального газа во внешнем силовом поле

- Для идеального газа в любом внешнем потенциальном поле распределение молекул будет подчиняться **распределению Больцмана**.
- В общем случае **функция распределения Больцмана** будет иметь вид:

$$f(x, y, z) = A \exp\left(-\frac{\Pi(x, y, z)}{kT}\right)$$

где  $\Pi(x, y, z)$  — потенциальная энергия молекулы в точке с координатами  $x, y, z$ ;  
 $A$  - нормировочная постоянная.

**Общее распределение молекул** идеального газа **во внешнем поле** по их значениям **проекций скоростей** и координат  $x, y, z$  имеет вид:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = A \exp\left(-\frac{K + \Pi}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

где  $\varepsilon$  - полная энергия молекулы:

$$\varepsilon = \frac{m_0 \mathbf{v}_x^2}{2} + \frac{m_0 \mathbf{v}_y^2}{2} + \frac{m_0 \mathbf{v}_z^2}{2} + \Pi(x, y, z) = \frac{m_0 \mathbf{v}^2}{2} + \Pi(x, y, z)$$

$A$  - нормировочная постоянная

где  $\mu$  – химический потенциал системы

функция распределения  
**Максвелла–Больцмана**

$$n = \frac{n_0}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)} \quad n_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right)}$$

Если у нас **идеальный газ квантовых частиц**, то его состояние можно описать **числами заполнения**  $n_i$ , которые представляют собой **среднее число частиц** в заданном квантово-механическом состоянии  $i$  с энергией  $\varepsilon_i$ .

# Примеры распределения молекул идеального газа во разных внешних силовых полях

$$f(x, y, z) = A \exp\left(-\frac{\Pi(x, y, z)}{kT}\right)$$

где  $\Pi(x, y, z)$  — потенциальная энергия молекулы в точке с координатами  $x, y, z$ ;

$A$  - нормировочная постоянная.

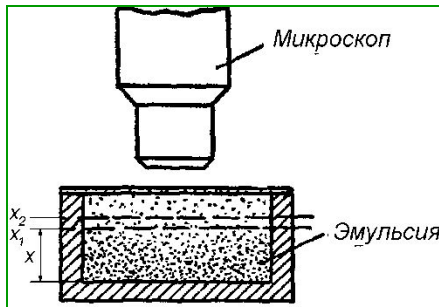
- Для частиц находящихся **в поле центробежных сил** **потенциальная энергия:**

$$\Pi = -\frac{m_0 \omega^2 r^2}{2}$$



$$n = n_0 \exp\left(\frac{m_0 \omega^2 r^2}{2kT}\right)$$

где  $r$  – расстояние от оси вращения до частицы



- Для частиц, **взвешенных в жидкости** (частицы суспензии или эмульсии), в выражении для потенциальной энергии необходимо учитывать действие **силы Архимеда**.

- Поэтому **потенциальная энергия таких частиц** будет иметь вид:

в поле силы тяжести

$$\Pi = (m_0 - m_{жс})gh = (\rho_0 - \rho_{жс})Vgh$$

в поле центробежных сил

$$\Pi = -(m_0 - m_{жс})\frac{\omega^2 r^2}{2} = -(\rho_0 - \rho_{жс})V\frac{\omega^2 r^2}{2}$$

где  $m_{жс}$  – масса жидкости, вытесненной частицей массой  $m_0$ ;  $\rho_0$  – плотность вещества частиц;  $\rho_{жс}$  – плотность жидкости;  $V$  – объем частицы.

- Тогда **распределение Больцмана для частиц суспензии или эмульсии** будет иметь вид:

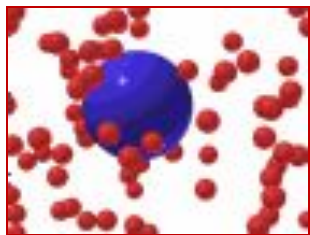
**в поле силы тяжести**

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{(m_0 - m_{жс})gh}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{(\rho_0 - \rho_{жс})Vgh}{kT}\right)$$

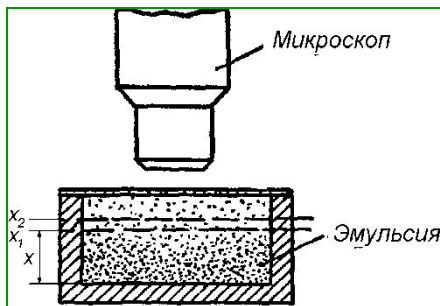
**в поле центробежных сил**

$$n = n_0 \exp\left(\frac{(m_0 - m_{жс})\omega^2 r^2}{2kT}\right) = n_0 \exp\left(\frac{(\rho_0 - \rho_{жс})V\omega^2 r^2}{2kT}\right)$$

# Опытное определение постоянной Авогадро



Броуновское движение в жидкости или газе – это движение макрочастиц (броуновских частиц) под действием хаотичного соударения с ними молекул жидкости или газа более крупных частиц



- Ж. Перрен (французский ученый) в 1909 г. исследовал поведение броуновских частиц **в эмульсии** гуммигута (сок деревьев) с размерами **несколько десятков мкм** осматривались с помощью микроскопа.
- Перемещая микроскоп в вертикальном направлении можно было исследовать **распределение броуновских частиц по высоте**.
- Применим к ним распределение Больцмана:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{(m - m_{ж})gh}{kT}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{(m - m_{ж})ghN_A}{RT}\right)$$

- где  $m$  - масса частицы
- $m_{ж}$  - масса вытесненной жидкости

$$k = \frac{R}{N_A}$$

- постоянная Больцмана через число Авогадро

Если  $n_1$  и  $n_2$  концентрация частиц на уровнях  $h_1$  и  $h_2$ :

$$n_1 = n_0 \exp\left(-\frac{V(\rho - \rho_{ж})gh_1N_A}{RT}\right)$$

$$n_2 = n_0 \exp\left(-\frac{V(\rho - \rho_{ж})gh_2N_A}{RT}\right)$$

Разделим  $n_1$  на  $n_2$  и прологарифмируем:

$$\ln\left[\frac{n_1}{n_2}\right] = N_A \frac{V(\rho - \rho_{ж})g}{RT} (h_2 - h_1)$$

$$N_A = \frac{RT \ln(n_1 / n_2)}{Vg(\rho - \rho_{ж})(h_2 - h_1)} = \frac{3RT \ln(n_1 / n_2)}{4\pi r^3 g(\rho - \rho_{ж})(h_2 - h_1)}$$

Справочное значение:

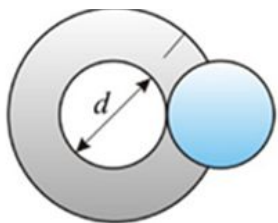
$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Получаем экспериментальное значение:

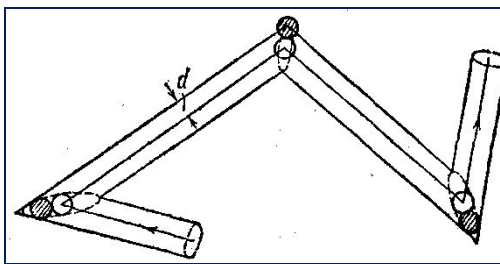
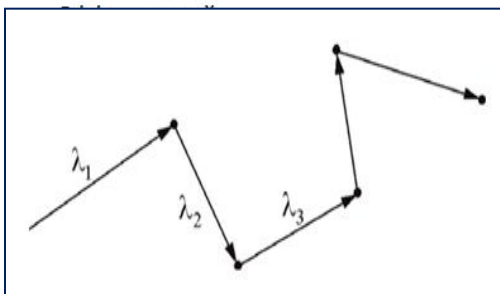
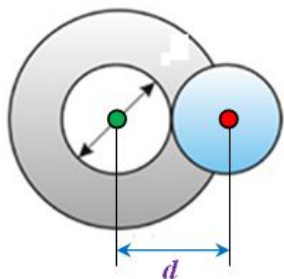
$$N_A = (6,5 - 7,2) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Значение хорошо согласуется со справочным значением, что подтверждает больцмановское распределение частиц.

# Эффективный диаметр молекулы и среднее число столкновений молекул идеального газа



Диаметр молекулы



- Молекулы газа, находясь в тепловом движении, непрерывно сталкиваются друг с другом.
- Под **столкновением молекул** подразумевают процесс взаимодействия между молекулами, в результате которого молекулы изменяют направление своего движения.
- Минимальное расстояние  $d$ , на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется **эффективным диаметром молекулы**.
  - Эффективный диаметр молекул зависит от энергии молекул, а следовательно, и от температуры  $T$ .
  - **С повышением температуры** эффективный диаметр молекул **уменьшается**.

□ В результате столкновения молекула изменит направление своего движения, после чего некоторое время опять будет двигаться прямолинейно, пока на её пути не встретится молекула, центр которой будет находиться **в пределах цилиндра радиуса  $d$** .

□ Число соударений с молекулами, происходящих за время  $t$ , равно количеству молекул, центры которых попадают внутрь коленчатого цилиндра радиуса  $d$  и длины  $l$ :  $l = \langle v_{\text{отн}} \rangle t$

$\langle v_{\text{отн}} \rangle$  - средняя скорость движения молекул по отношению друг к другу (не средняя скорость молекул относительно стенок сосуда (!!)).

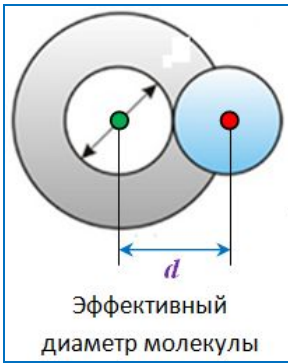
Тогда объём цилиндра:  $V = \pi d^2 \langle v_{\text{отн}} \rangle t$

Если взять время  $t = 1$  с, то объём будет равен:  $V = \pi d^2 \langle v_{\text{отн}} \rangle$

□ Умножив этот объём на число молекул в единице объёма  $n$ , получим **среднее число столкновений молекулы** за единицу времени (1 секунду):

$$\langle z \rangle = \pi d^2 \langle v_{\text{отн}} \rangle n$$

## Длина свободного пробега молекул идеального газа



- Как показывает соответствующий расчет, средняя скорость относительного движения молекул  $\langle v_{\text{отн}} \rangle$  в  $\sqrt{2}$  раз больше скорости молекул относительно стенок сосуда  $\langle v \rangle$ .
- Поэтому среднее число столкновений за секунду:  $\langle z \rangle = \sqrt{2}\pi d^2 \langle v \rangle n$

□ **Средняя длина свободного пробега  $\lambda$**  – это среднее расстояние, которое проходит молекула между двумя последовательными столкновениями.

□ Если **за секунду** молекула проходит путь  $L$  и претерпевает при этом в среднем  $Z$  столкновений, то **средняя длина свободного пробега**:

Величина  $\sigma = \pi d^2$  называется **эффективным сечением молекулы**



$$\lambda = \frac{L}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$$

$$\lambda = \frac{L}{\langle z \rangle} = \frac{\langle v \rangle}{\sqrt{2}\pi d^2 \langle v \rangle n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

Запишем выражение для длины свободного пробега  $\lambda$  через давление  $p$  и температуру  $T$ :

$$p = nkT$$



$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}$$

□ Если **длина свободного пробега** молекул превышает **диаметр молекул** ( $\lambda \gg d$ ), то молекулы можно рассматривать как невзаимодействующие материальные точки, т. е. газ из этих молекул можно считать **идеальным**.

□ Оценки по этой формуле **для кислорода** при атмосферном давлении ( $n = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ,  $d = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ) дают значение:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot (3 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 2,7 \cdot 10^{25}} \approx 10^{-7} \text{ м}$$

**Вывод:** такая длина свободного пробега  $\lambda$  на три порядка ( $10^3=1000$  раз) **превышает** диаметр молекулы, поэтому, **кислород** (а также другие газы) при нормальных условиях можно считать **идеальными с высокой степенью точности**.



# Ультраразреженные газы

- Если длина свободного пробега  $\lambda$  **превышает** линейные размеры сосуда  $l$ , говорят, что в сосуде достигнут **вакуум**.
- Такой газ называют **ультраразреженным**.

Вспомним, что по закону Менделеева-Клапейрона **Свойства ультраразреженных газов**

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

**Давление** прямо пропорционально **плотности** газа

$$p \sim \rho$$

1. В вакууме молекулы обмениваются импульсами только со стенками сосуда. **Внутреннее трение в таких газах отсутствует.**
2. При нормальных условиях ( $p = 760$  мм р.ст.  $\approx 10^5$  Па) **коэффициент теплопроводности  $\chi$  («хи») не зависит от давления  $p$  и плотности газа  $\rho$ .**
3. **Коэффициент теплопроводности  $\chi$  («хи») ультраразреженного газа оказывается прямо пропорциональным плотности газа  $\rho$ , а значит и давлению**

$$\chi \sim \rho$$

и

$$\chi \sim p$$

## Виды вакуума

Характеристика	Вакуум			
	низкий	средний	высокий	сверхвысокий
	$\lambda < l$	$\lambda \approx l$	$\lambda > l$	$\lambda \gg l$
Давление в мм рт. ст	760 – 1	1 – $10^{-3}$	$10^{-3}$ – $10^{-7}$	$10^{-8}$ и менее
Число молекул в ед. объема (в м <sup>-3</sup> )	$10^{25}$ – $10^{22}$	$10^{22}$ – $10^{19}$	$10^{19}$ – $10^{13}$	$10^{13}$ и менее
Зависимость от давления коэффициентов $\chi$ и $\eta$	Не зависят от давления	Определяется параметром $\frac{\lambda}{l}$	Прямо пропорциональны давлению	Теплопроводность и вязкость отсутствуют

***Спасибо за внимание!***

