

# ЛЕКЦИЯ 12

- 1. Распределение молекул в поле сил тяжести. Барометрическая формула.**
- 2. Распределение Больцмана.**
- 3. Распределение Максвелла- Больцмана.**
- 4. Проблема устойчивости атмосферы планет.**
- 5. Закон о равнораспределении энергии по степеням свободы молекулы.**
- 6. Теплоемкость многоатомных газов.**

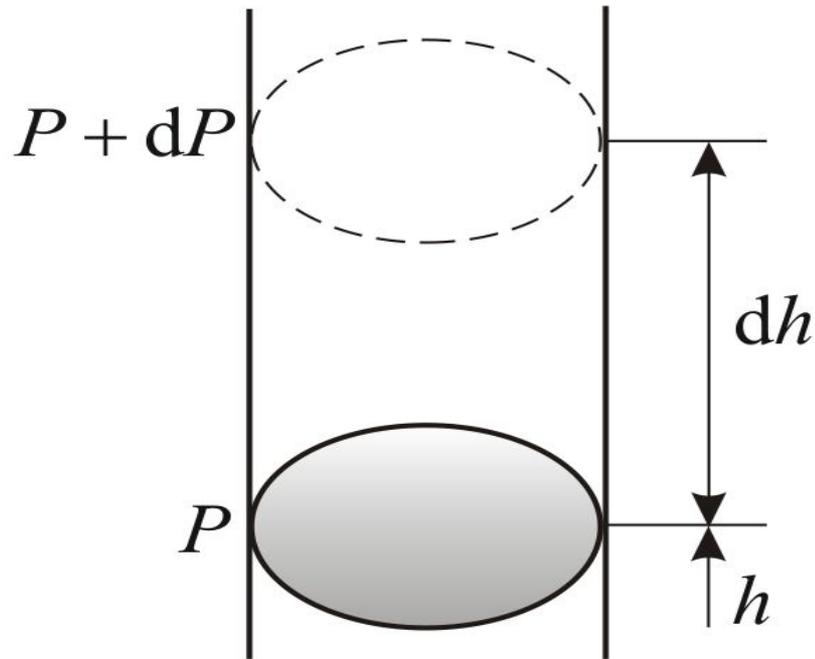
# Распределение молекул в поле сил тяжести. Барометрическая формула.

*Распределение Максвелла не учитывает тот факт, что на каждую молекулу действует сила тяготения. Если бы не тепловое движение молекул, все они лежали бы на дне сосуда. Тяготение и действующее против него тепловое движение молекул приводят к стационарному состоянию газа, при котором давление убывает с высотой.*

*Атмосферное давление  $P$  на какой-либо высоте  $h$  обусловлено весом выше лежащих слоёв газа.*

*Найдем зависимость  $P(h)$  в предположении:*

*$g = const$ ,  $T = const$ , масса  $m_0$  всех молекул одинакова.*



Пусть  $P$  – давление на высоте  $h$ , а  $(P + dP)$  на высоте  $h + dh$   
С увеличением высоты давление уменьшается (при  $dh > 0$   $dP < 0$ )

*Разность давлений на двух  
указанных высотах равна  
давлению, создаваемому слоем  $dh$*

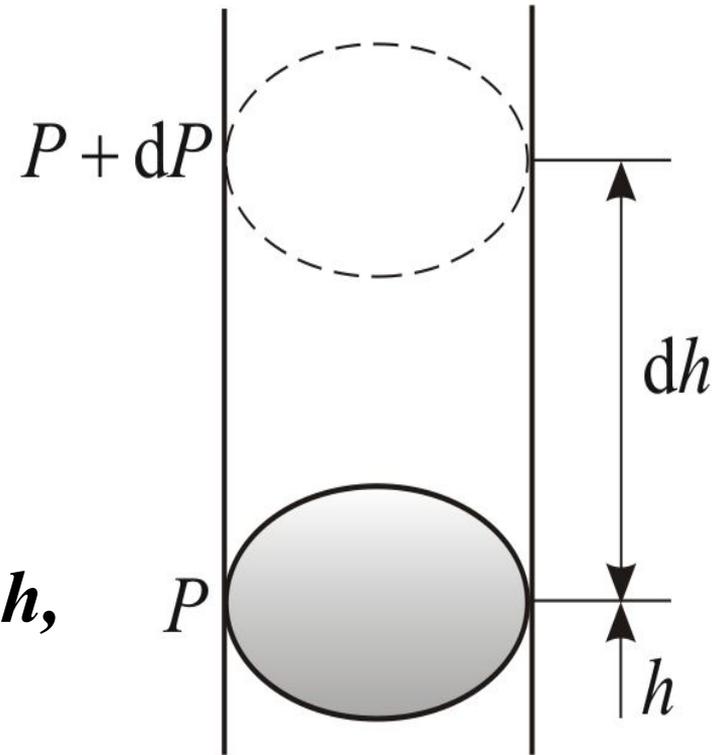
$$dP = -\rho g dh,$$

$\rho = m_0 n$  - плотность газа на высоте  $h$ ,  
 $m_0$  - масса одной молекулы,  
 $n$  - концентрация молекул,

*Из уравнения  $P = nkT$  получаем*

$$n = \frac{P}{kT} \quad \rho = \frac{m_0}{kT} P$$

$$dP = -\frac{m_0 g}{kT} P dh \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{m_0 g}{kT} dh$$



Проинтегрируем последнее уравнение при  $T = \text{const}$   
 (условие  $m/d$  равновесия)  $g = \text{const}$ .

$$\int_{P_0}^{P_1} \frac{dP}{P} = \int_{h_0}^{h_1} \frac{m_0 g}{kT} dh \quad \text{получим} \quad \ln \frac{P_1}{P_0} = -\frac{m_0 g}{kT} (h_1 - h_0)$$

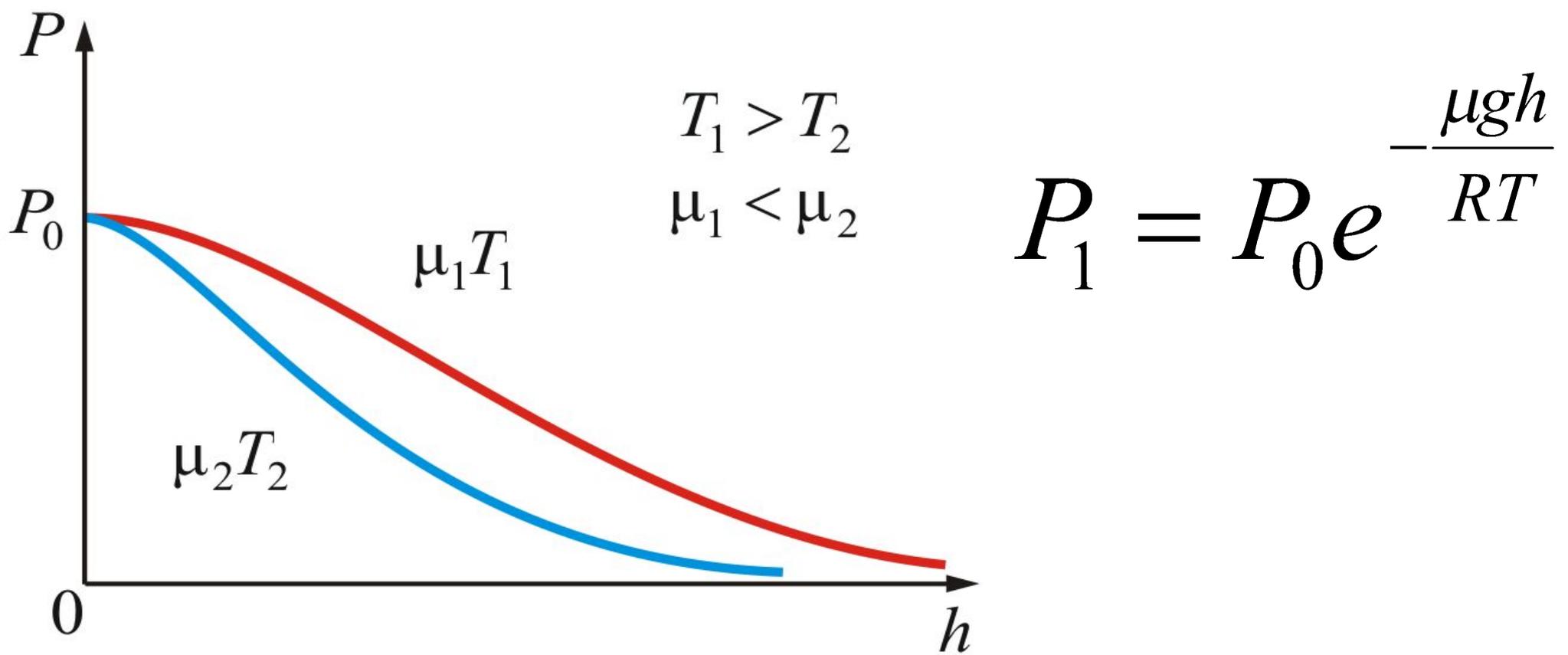
где  $P_1, P_0$  - давления на высоте  $h_1, h_0$  соответственно.

После потенцирования получим

$$P = P_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}} \quad \text{или} \quad P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$$

(индекс 1 опущен) (μ — молярная масса)

Полученные формулы называются **барометрической формулой**



*Из барометрической формулы следует, что  $P$  убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее газ (чем больше  $\mu$ ) и чем ниже температура (например, на больших высотах относительная концентрация легких газов  $\text{He}$  и  $\text{H}_2$  гораздо больше чем у поверхности Земли).*

*На рисунке изображены две кривые, которые можно трактовать, либо как соответствующие разным  $\mu$  (при одинаковой  $T$ ), либо как отвечающие разным  $T$  при одинаковых  $\mu$ .*

# Распределение Больцмана

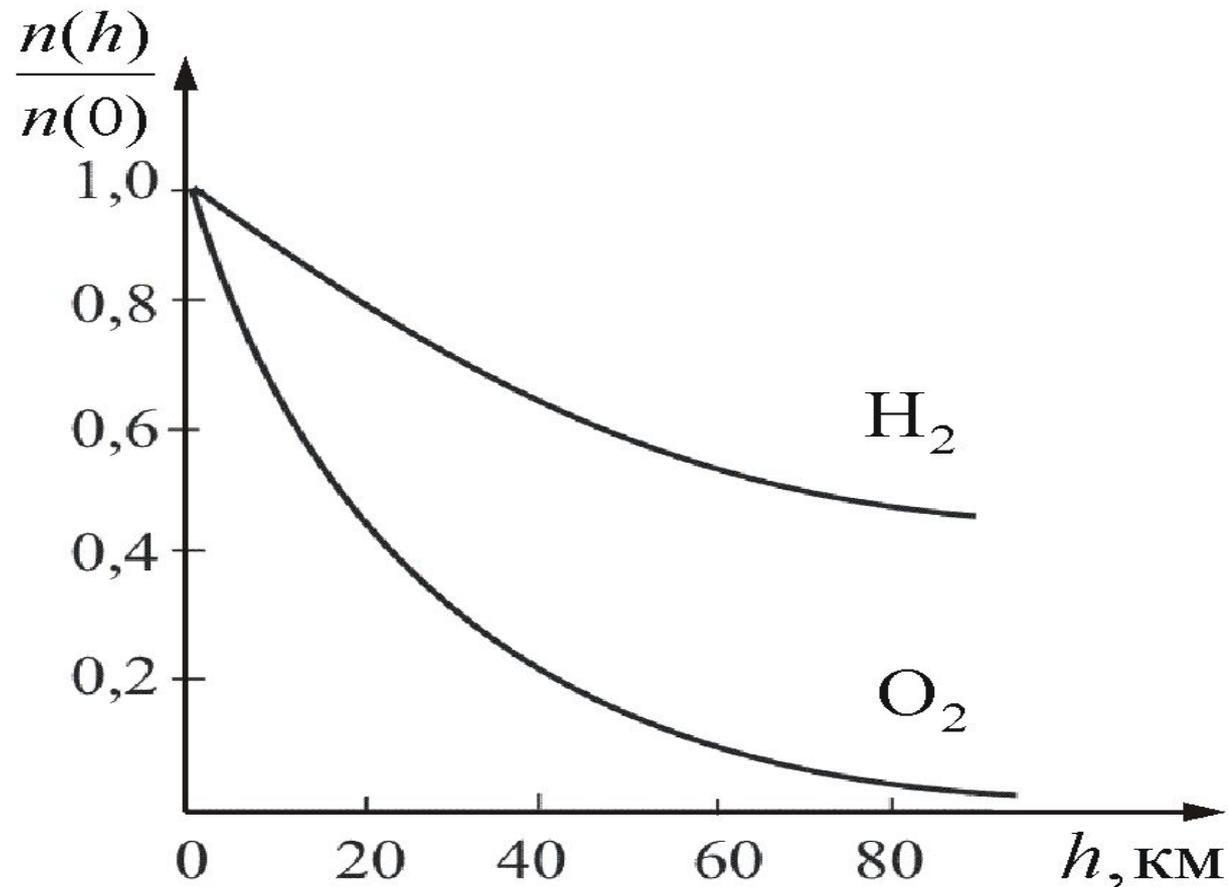
*Распределение Больцмана определяет распределение частиц в силовом поле в условиях теплового равновесия.*

*Воспользуемся основным уравнением молекулярно-кинетической теории  $P = nkT$ , и разделим обе части барометрической формулы на  $kT$ . Получим **распределение Больцмана** (для концентрации газа):*

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}, \quad n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

*где  $n_0$  и  $n$  — концентрации молекул на высоте  $h = 0$  и  $h$ , соответственно.*

На рисунке показана зависимость концентрации различных газов от высоты. Видно, что **концентрация более тяжелых молекул с высотой убывает быстрее, чем легких.**



# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

Так как  $U = m_0 gh$  – потенциальная энергия, следовательно, **распределение Больцмана характеризует распределение частиц по значениям потенциальной энергии:**

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}$$

– это закон распределения частиц по потенциальным энергиям – **распределение Больцмана**. Здесь  $n_0$  – число молекул в единице объёма там, где  $U = 0$ .

**Больцман доказал, что формула справедлива не только в потенциальном поле сил гравитации, но и в любом потенциальном поле, для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.**



Распределение Больцмана.avi



**Больцман Людвиг (1844 – 1906) – австрийский физик-теоретик, один из основоположников классической статистической физики.**

**Основные работы в области кинетической теории газов, термодинамики и теории излучения. Вывел основное кинетическое уравнение газов, являющееся основой физической кинетики. Впервые применил к излучению принципы термодинамики.**

## Закон распределения Максвелла-Больцмана

Распределение Максвелла и Больцмана можно объединить в **один закон Максвелла-Больцмана**.

Число частиц  $\Delta n_{x,y,z}$ , координаты которых лежат в объеме  $dV = dx dy dz$ , то есть в интервалах  $x \div x + dx$ ,  $y \div y + dy$ ,  $z \div z + dz$ :

$$\Delta n_{x,y,z} = n_0 e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} \cdot dx dy dz$$

Из них число молекул, скорости которых лежат в интервале  $v \div v + dv$

$$\Delta n_{v,x,y,z} = \Delta n_{x,y,z} \cdot 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv$$

**Объединяя обе формулы, получим:**

$$\Delta n_{v,x,y,z} = n_0 \cdot 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{U + \frac{m_0 v^2}{2}}{kT}} dv dx dy dz$$

**Функция распределения Максвелла-Больцмана — это относительное число молекул, находящихся в единичном объеме, примыкающем к точке  $x, y, z$ , и имеющих скорость из единичного интервала скоростей вблизи скорости  $v$ .**

**Окончательно:**

$$\Phi(x, y, z, v) = \frac{\Delta n_{v,x,y,z}}{n_0 dv dx dy dz} = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{U + \frac{m_0 v^2}{2}}{kT}}$$

## Проблема устойчивости атмосферы планет

*Барометрическая формула Больцмана справедлива для  $T = \text{const}$ ,  $g = \text{const}$ . В действительности эти условия не выполняются, особенно в отношении температуры. Из-за интенсивного ультрафиолетового излучения Солнца, температура верхних слоев атмосферы Земли достигает 1800К. В результате кинетическая энергия молекул может превосходить гравитационную энергию связи, удерживающую молекулы у Земли. В верхних слоях из-за разреженности атмосферы столкновения молекул редки, и молекула, имеющая скорость больше второй космической (11,2 км/с) беспрепятственно улетает в космос. Скорость движения молекул пропорциональна  $\sqrt{\frac{T}{m}}$ , следовательно, легкие газы: водород, гелий, уходят из атмосферы в первую очередь. Для любой планеты устойчивость атмосферы зависит от силы тяготения, температуры верхних слоев её атмосферы и*

*В астрономии считают устойчивой атмосферу, средняя скорость молекул которой не превышает 0,2 от второй космической скорости. Если средняя скорость составляет 0,25 от 2-ой космической, атмосфера рассеивается за 50 000 лет, а если 0,33 — всего за несколько недель. Ниже приведены сведения о среднеквадратичной скорости молекул газов и 2-ой космической скорости некоторых планет.*

Газ	Молекулярная масса	Сред. квадр. скорость молекул при 0°C, км/сек
Водород	2	1,84
Пар водяной	18	0,62
Кислород	32	0,46
Углекислый газ	44	0,39

Планета	2-ая космич. скорость, км/сек
Луна	2,4
Марс	5,1
Земля	11,2
Юпитер	61,0

# **Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы.**

*Из закона Максвелла распределения молекул по скоростям следует, что средняя энергия  $\langle \varepsilon \rangle$  движения каждой молекулы равна  $(3/2)kT$ . В рамках тех предположений, в которых установлен закон распределения Максвелла, молекулы рассматриваются как материальные точки. Для материальной точки, лишенной внешних связей возможен только один вид движения -  $\square$  поступательный. Таким образом, величина  $(3/2)kT$  представляет собой среднюю энергию поступательного движения молекулы. Эта энергия определяется только температурой и не зависит от массы молекулы.*

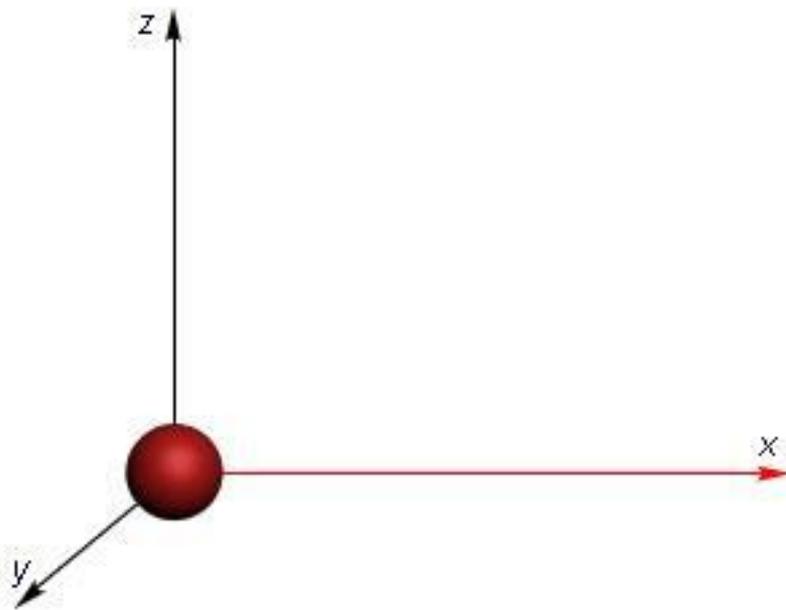
*Поступательное перемещение – не единственно возможный вид движения молекул. Возможно также вращение молекул вокруг произвольной оси, проходящей через ее центр масс, и взаимные колебания атомов, входящих в состав молекулы. Оба эти вида движения также несут в себе определенную*

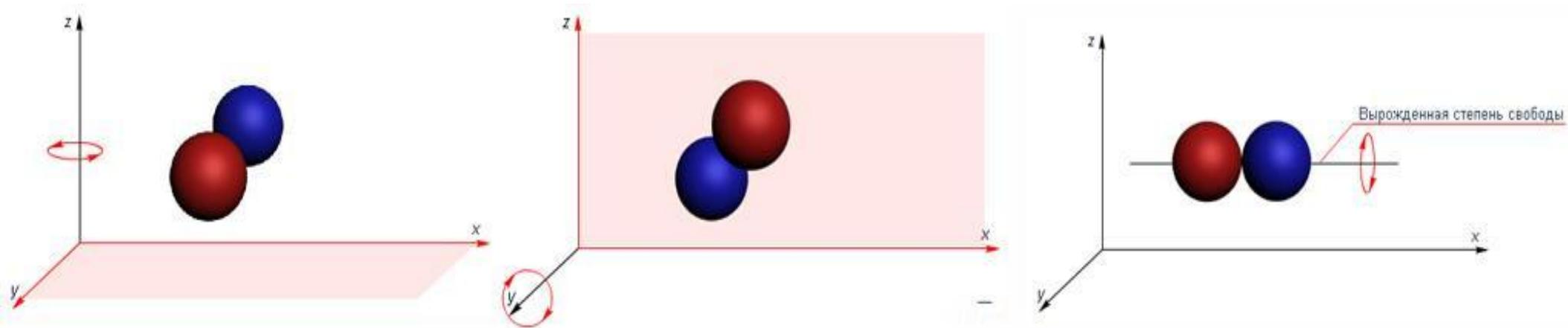
# Степени свободы

*Число степеней свободы механической системы - это количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы. Так, например, положение материальной точки в пространстве полностью задается тремя декартовыми координатами  $(x, y, z)$ .*

*Положение любого абсолютно твердого тела задается тремя декартовыми координатами  $(x, y, z)$  центра масс и тремя углами  $(\theta, \varphi, \psi)$  определяющими положение взаимно перпендикулярных осей, связанных с телом, в выбранной системе координат. Таким образом, абсолютно твердое тело имеет 6 степеней свободы. Изменение координат центра масс происходит в результате поступательного перемещения тела. Соответствующие степени свободы называют поступательными. Изменение углов  $(\theta, \varphi, \psi)$  происходит в результате вращения тела. Соответствующие степени свободы называют вращательными.*

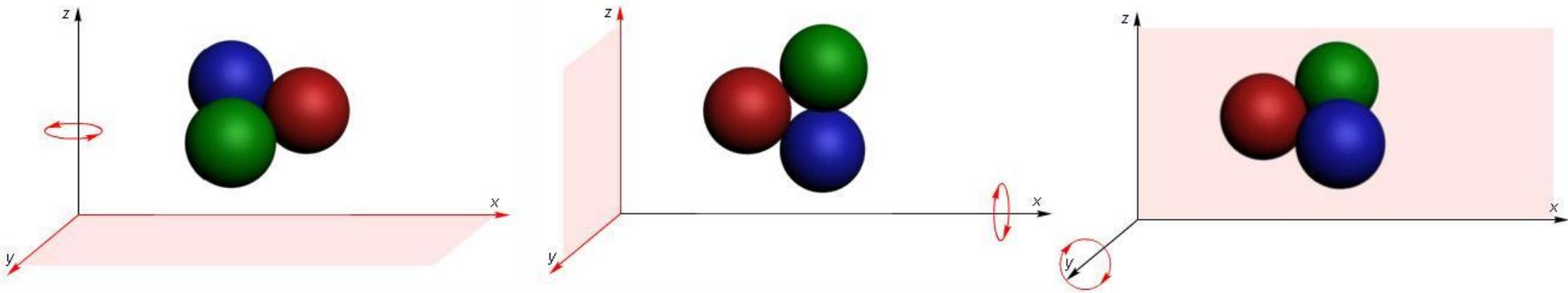
*Количество степеней свободы, которыми обладает молекула газа, зависит от ее структуры. Молекула одноатомного газа (He, Ne, Ar, Kr, Xe) может рассматриваться как материальная точка, поскольку практически вся масса атома сосредоточена в ядре малых размеров. Такая молекула обладает тремя поступательными степенями свободы.*



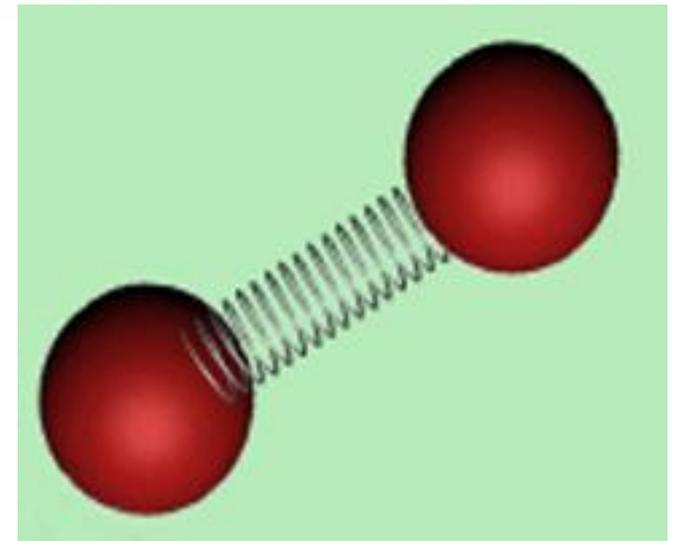


*Молекулы двухатомных газов ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) можно представить себе как две материальные точки, связанные жесткой или упругой связью. Такая молекула обладает тремя поступательными степенями свободы и двумя вращательными. На рис. показаны две возможные взаимно перпендикулярные оси вращения, соответствующие этим степеням свободы. Вращение вокруг третьей оси (линии связи двух атомов) не изменяет положения системы, поэтому третья вращательная степень свободы у данной молекулы отсутствует.*

*Молекулы трехатомных газов, не вытянутые в линейную цепочку, обладают двумерной или трехмерной структурой. Они могут вращаться вокруг трех взаимно перпендикулярных осей и, в итоге, имеют все шесть степеней свободы.*



*Если связь между атомами в молекуле не жесткая, а упругая, то становится возможным еще один вид движения – колебания атомов относительно положения их равновесия внутри самой молекулы.*



*С этим движением связывают колебательные степени свободы. Их столько, сколько упругих связей содержит молекула.*

*Итак, общее количество степеней свободы определяется структурой молекулы.*

## **Закон равнораспределения энергии по степеням свободы**

*В статистической физике выводится закон равнораспределения энергии, согласно которому на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия теплового движения, равная  $(1/2)kT$ . Это означает, что среднее значение энергии  $\langle \varepsilon \rangle$  одной молекулы при одной и той же температуре будет тем больше, чем больше у нее количество степеней свободы  $i$*

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} kT$$

*При подсчете числа  $i$  следует учесть, что каждая колебательная степень свободы обладает вдвое большей энергетической емкостью, чем поступательная или вращательная, с которыми связан только один вид энергии – кинетическая энергия.*

*С колебательным движением сопряжено два вида энергии – кинетическая и потенциальная (потенциальной энергией обладают атомы молекулы при деформировании упругой связи в ходе их колебаний). Таким образом, на колебательную степень свободы молекулы приходится не одна, а две половинки  $kT$ . В результате, число степеней свободы  $i$  следует подсчитывать следующим образом:*

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{кол}}$$

*где  $n_{\text{пост}}$ ,  $n_{\text{вращ}}$ ,  $n_{\text{кол}}$  – соответственно число поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекулы.*

Чтобы получить внутреннюю энергию  $U_\mu$  одного моля идеального газа, нужно  $\langle \varepsilon \rangle$  умножить на число молекул в одном моле, то есть на число Авогадро  $N_A$ .

$$U_\mu = N_A \langle \varepsilon \rangle = (i/2) N_A kT = (i/2) RT$$

В результате получаем, что молярная теплоемкость при **постоянном объеме**

$$C_V = \frac{dU_\mu}{dT} = \frac{i}{2} R$$

Молярная теплоемкость при **постоянном давлении**

$$C_P = C_V + R = \frac{i + 2}{2} R$$

Обозначим отношение

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{i + 2}{i} = \gamma$$

Величину  $\gamma$  называют **показателем адиабаты**

## Теплоемкость одноатомного газа.

Положение материальной точки (одноатомной молекулы) задаётся тремя координатами ( $x, y, z$ ), поэтому она имеет три степени свободы:

$$i = n_{\text{пост}} = 3$$

Внутренняя энергия

$$U = \frac{3}{2} RT$$

Теплоемкости:

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad C_P = \frac{5}{2} R$$

Показатель адиабаты

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$$

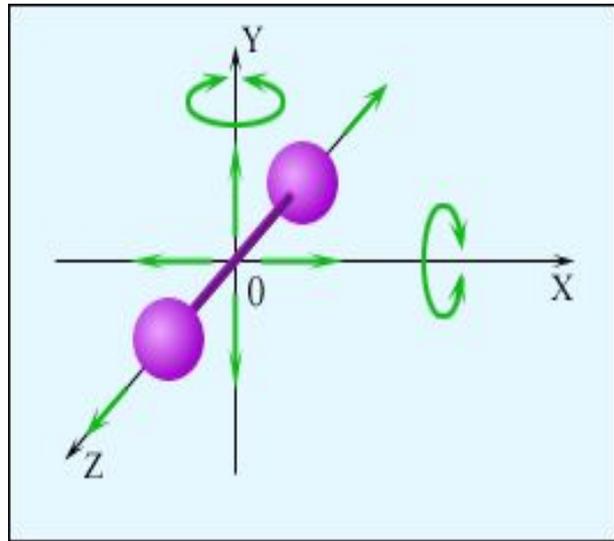
## Теплоемкость двухатомного газа.

*Двухатомная молекула обладает тремя поступательными степенями свободы и двумя вращательными :*

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} = 3 + 2 = 5$$

$$U_{\mu} = \frac{5}{2} RT \quad C_V = \frac{5}{2} R \quad C_P = \frac{7}{2} R$$

$$\gamma = \frac{7}{5}$$



## Теплоемкость многоатомного газа.

*Многоатомную молекулу классическая статистическая физика рассматривает как абсолютно твердое тело, которое может двигаться поступательно в трех взаимно перпендикулярных направлениях и может вращаться вокруг трех взаимно перпендикулярных осей*

*Число степеней свободы:*

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} = 3 + 3 = 6$$

*Внутренняя энергия:*

$$U_{\mu} = \frac{6}{2} RT = 3RT$$

*Теплоемкость:*

$$C_V = 3R \quad C_P = 4R$$