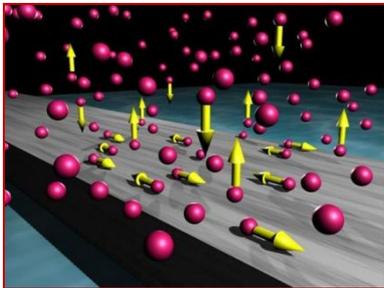


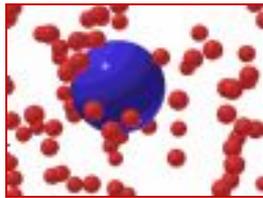
Лекция 17 (2 сем).

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:



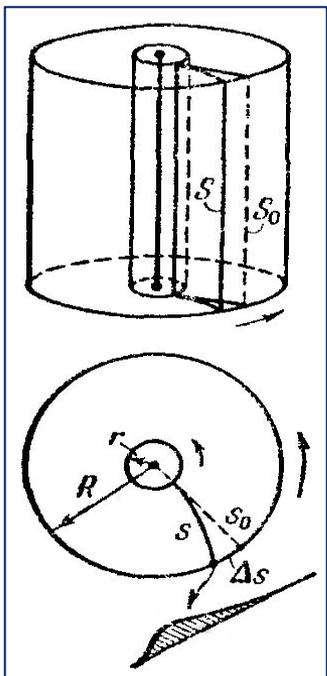
броуновскому движению более крупных частиц



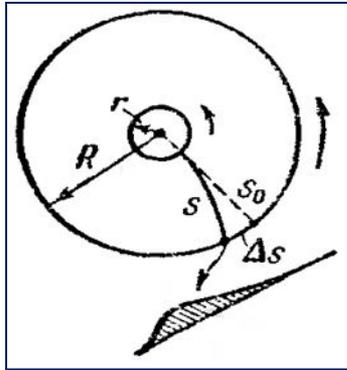
Отто Штерн
1889-1969

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 Δt** , 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 Δs , равную $R\Delta\phi$, где R — радиус внешнего цилиндра.
- **Расстояние Δs между первоначальной и смещенной полосками** серебра **можно связать** с угловой скоростью ω вращения цилиндров, геометрией прибора и скоростью атомов v .



Опыт Штерна: понятие средней и среднеквадратичной скоростей



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

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 Δs и угловую скорость ω 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:

$$dp = dN_v / N$$

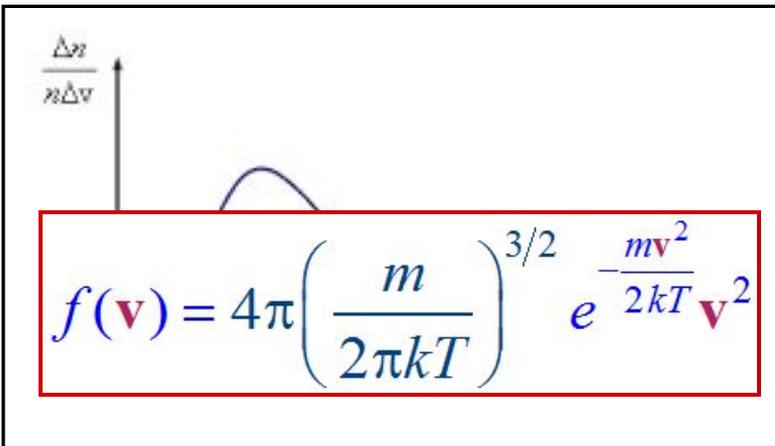
- **По смыслу** это доля частиц от общего числа N , скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$.

- 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

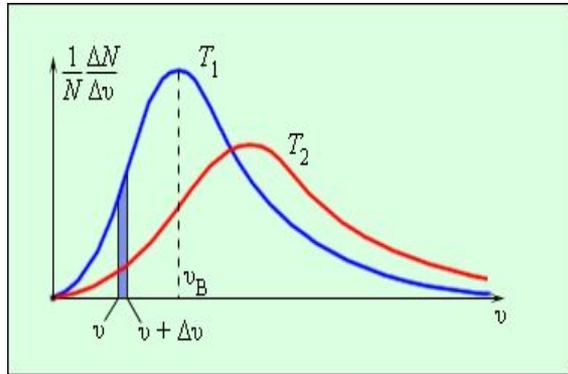
$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 \mathbf{v}^2}{2kT}\right) 4\pi \mathbf{v}^2$$



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

функция
распределение
Максвелла

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

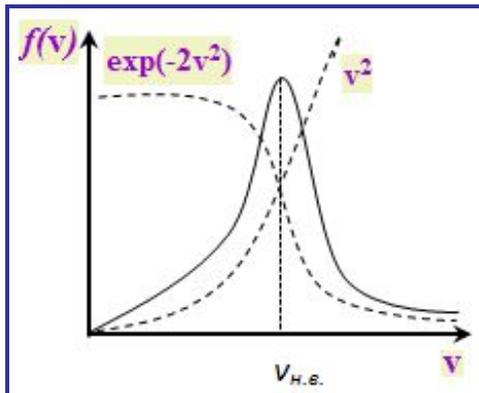


$$dN_{\mathbf{v}} = Nf(\mathbf{v})d\mathbf{v} = N \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 \mathbf{v}^2}{2kT}\right) 4\pi \mathbf{v}^2 d\mathbf{v}$$

- 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:

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

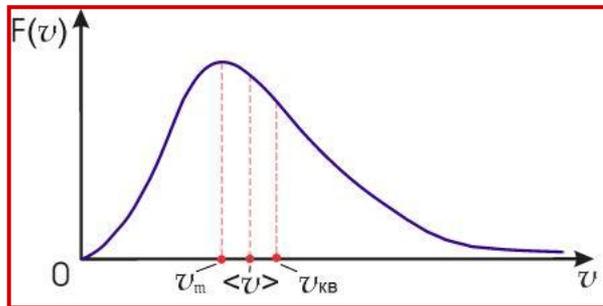
- Найдем **среднее значение квадрата скорости** молекул газа:

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

- 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

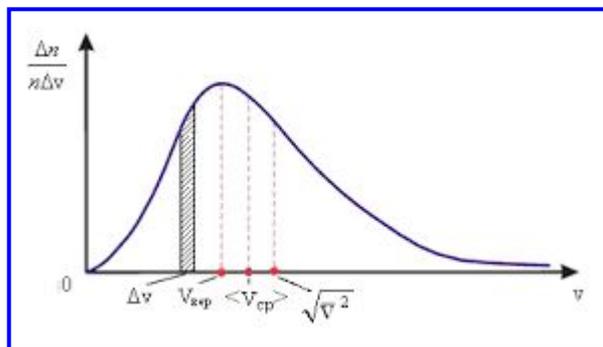


- Таким образом, существуют три скорости, характеризующие состояние газа.

- 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:

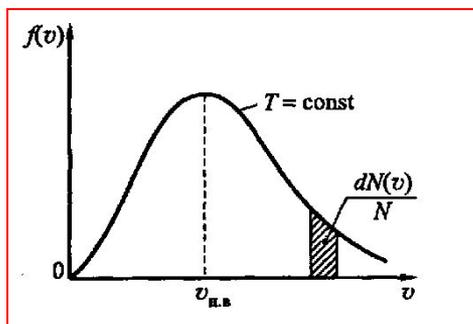
$$\Delta p = \frac{\Delta N_v}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_{v_1}^{v_2} \exp\left(-\frac{m_0 \mathbf{v}^2}{2kT} \right) v^2 dv$$

- С точки зрения математики величина Δp – 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 ∞ 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: $u = \frac{\mathbf{v}}{v_B}$

Перейдем от переменной v к переменной u .

Произведем подстановку: $\mathbf{v} = u\mathbf{v}_\epsilon = u\sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$ Тогда дифференциал: $d\mathbf{v} = du \cdot \mathbf{v}_\epsilon = du \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$

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**: $\epsilon = \frac{m_0 \mathbf{v}^2}{2}$

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

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 ϵ до $\epsilon + d\epsilon$

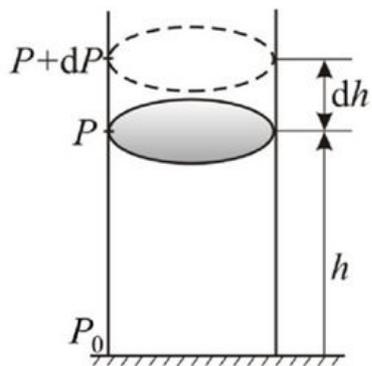
Полученный результат согласуется с законом Больцмана о **равномерном распределении энергии по степеням свободы**.

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

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 ρ - 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.

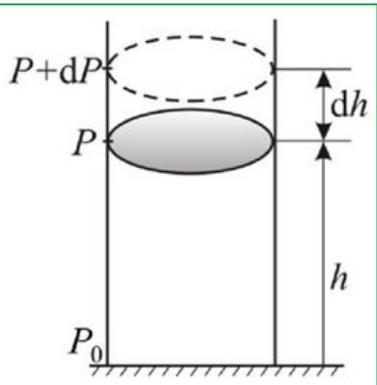


Барометрическая формула-2

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:

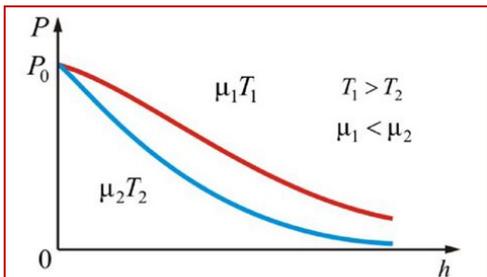


Рис. Зависимость давления от высоты при разных молярных массах и температурах

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

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

Тогда

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

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 Π** :

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

распределение Больцмана

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

ЗАКОН БОЛЬЦМАНА

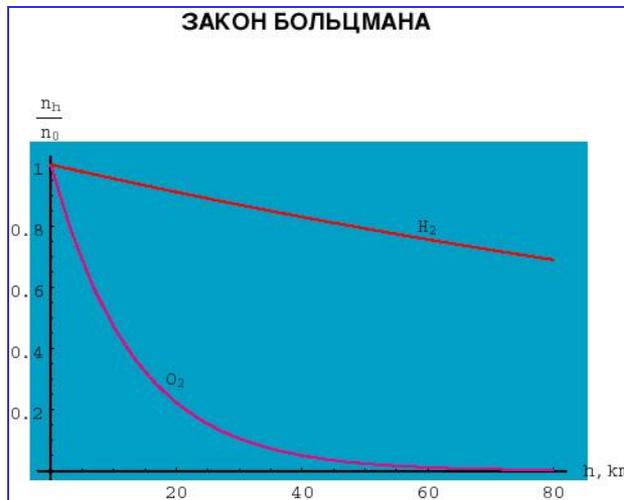
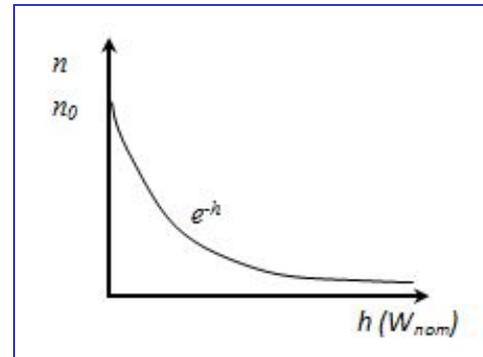


График показывает нормированную плотность числа частиц в единице объема как функцию высоты в гравитационном поле Земли для молекулярного кислорода и водорода при низкой постоянной абсолютной температуре $T=0,5$ К.



- 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 ε — 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 μ — 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 ε_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.

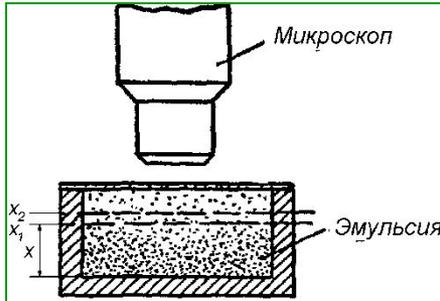
- Для частиц находящихся **в поле центробежных сил** **потенциальная энергия:**

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



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

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 ; ρ_0 — плотность вещества частиц; $\rho_{жс}$ — плотность жидкости; V — объем частицы.

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

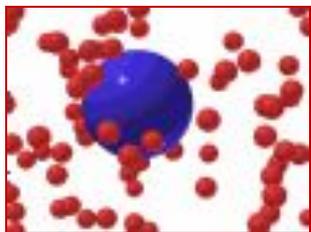
в поле силы тяжести

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

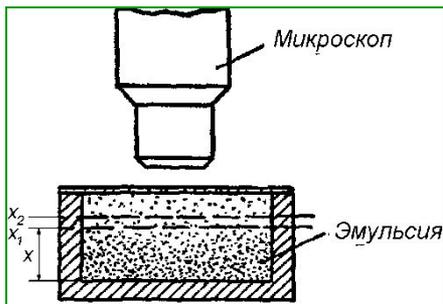
в поле центробежных сил

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

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 **n₁** и **n₂** концентрация частиц на уровнях **h₁** и **h₂**:

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

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

Разделим **n₁** на **n₂** 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:

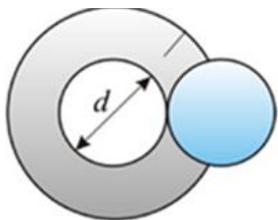
$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Получаем экспериментальное значение:

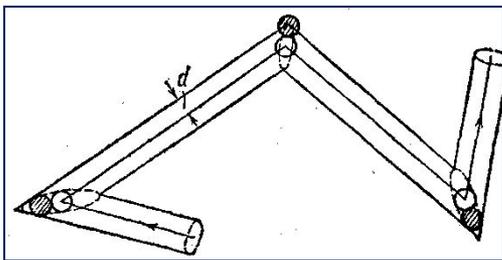
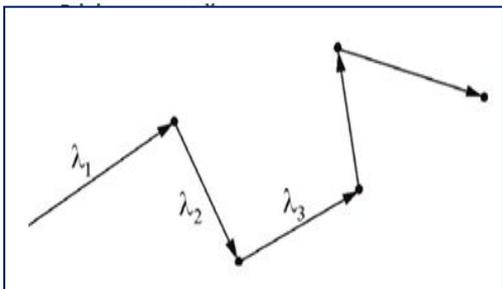
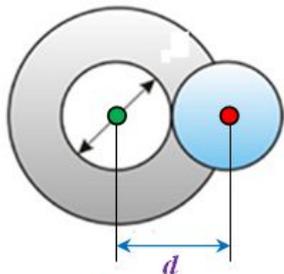
$$N_A = (6,5 - 7,2) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

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 (!!)).

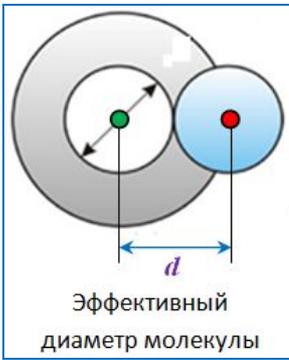
Тогда объём цилиндра: $V = \pi d^2 \langle v_{\text{отн}} \rangle t$

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 λ** – 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 λ 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 λ 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 λ **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 χ («хи») не зависит от давления p и плотности газа ρ .**
3. **Коэффициент теплопроводности χ («хи») ультраразреженного газа оказывается прямо пропорциональным плотности газа ρ , 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 m^{-3})	10^{25} – 10^{22}	10^{22} – 10^{19}	10^{19} – 10^{13}	10^{13} и менее
Зависимость от давления коэффициентов χ и η	Не зависят от давления	Определяется параметром $\frac{\lambda}{l}$	Прямо пропорциональны давлению	Теплопроводность и вязкость отсутствуют

Спасибо за внимание!

