

С увеличением температуры показательная функция (20.14) очень круто возрастает. Это объясняет резкое увеличение скорости химических реакций с повышением температуры.

При каждом столкновении молекул в газе изменяются не только направления, но и величины скоростей обеих сталкивающихся молекул. Скорости одних молекул при этом увеличиваются, а других — уменьшаются. Но число молекул, скорости которых лежат в любом определенном интервале скоростей Δc , не меняется. Если в результате столкновений в единицу времени Δt молекул, обладавших скоростью в интервале Δc , изменят свою скорость, то ровно столько же молекул, обладавших раньше другими скоростями, приобретут в результате столкновений скорость в пределах Δc . *Раз установившееся максвелловское распределение по скоростям в дальнейшем сохраняется.*

Более того, как показал Больцман, в результате взаимодействия между молекулами, *каким бы ни было исходное распределение скоростей молекул, в конце концов (как правило, весьма быстро) устанавливается максвелловское распределение.*

При этом, конечно, не имеются в виду относительно малые отклонения от максвелловского распределения — флуктуации, неизбежные в силу хаотичного движения молекул. Максвелловское распределение есть статистический закон, верный с тем большей точностью, чем большее число молекул находится в газе.

§ 21. Газ в поле тяжести. Барометрическая формула

Благодаря наличию хаотического теплового движения молекулы газа распределяются по всему предоставленному ему объему, равномерно заполняя последний только в том случае, если на молекулы газа не действуют внешние силы. Атмосферный воздух, окружающий Землю, не ограничен никакими стенками, но не разлетается по всему мировому пространству. Этому препятствует сила земного притяжения.

С другой стороны, при отсутствии теплового движения ($T = 0$) каждая отдельная молекула газа по законам механики должна была бы падать вниз. Все молекулы газа должны были бы скопиться у поверхности земли, где их потенциальная энергия u минимальна.

Благодаря борьбе этих двух взаимно противоположных тенденций устанавливается подвижное равновесие, при котором концентрация молекул воздуха n у поверхности земли максимальна и постепенно уменьшается с высотой. Из выведенного в § 18 соотношения

$$p = nkT \quad (21.1)$$

следует, что по мере подъема над уровнем земли и уменьшения n будет также уменьшаться и атмосферное давление. Зависимость

атмосферного давления p от высоты z носит название **барометрической формулы**.

Для вывода барометрической формулы используем некоторые упрощающие предположения.

1. Атмосферное давление становится пренебрежимо малым уже на высоте 100—200 км, которая является малой по сравнению с радиусом Земли ($R_z \approx 6370$ км). Поэтому можно считать ускорение силы тяжести g **практически постоянным и не зависящим от высоты**.

2. Даже у самой поверхности Земли давление и плотность воздуха сравнительно невелики. Поэтому воздух повсюду можно считать идеальным газом.

Массу каждой молекулы воздуха обозначим через m , пренебрегая в первом приближении небольшой разницей молекулярных весов основных компонентов воздуха — азота ($\mu = 28$ кг/кмоль) и кислорода ($\mu = 32$ кг/кмоль).

3. Температура воздуха с высотой понижается на несколько десятков градусов. Поскольку у поверхности земли абсолютная температура $T \approx 300$ К, то мы пренебрежем этими изменениями температуры и произведем расчет для так называемой **изотермической атмосферы**, считая $T = \text{const}$.

Выделим мысленно на высоте z над уровнем Земли цилиндрический объем воздуха высотой dz и площадью основания S (рис. 2.20). Давление воздуха на высоте z обозначим через p , а на высоте $z + dz$ соответственно через $p + dp$. Поскольку давление с высотой падает, то его приращение будет отрицательным ($dp < 0$).

На каждую отдельную молекулу массы m действует сила тяжести mg . Число молекул в выделенном элементе равно произведению его объема $S dz$ на число молекул в единице объема n . Полный вес молекул в выделенном элементе равен

$$dF = mgnS dz. \quad (21.2)$$

Кроме веса dF , на рассматриваемый объем действует сверху сила давления $(p + dp) S$ и снизу сила давления pS . Под действием этих трех сил объем находится в равновесии. Следовательно,

$$nmgS dz + (p + dp) S = pS. \quad (21.3)$$

Сокращая на S и преобразуя это равенство, получаем выражение для изменения давления dp при подъеме на высоту dz :

$$dp = - nmg dz. \quad (21.4)$$

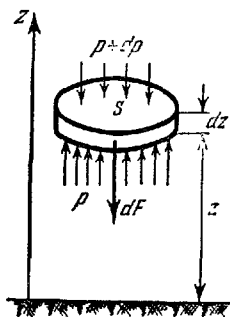


Рис. 2.20.

Заменив согласно (21.1) n на p/kT , преобразуем (21.4) к виду

$$-\frac{dp}{p} = \frac{mg}{kT} dz. \quad (21.5)$$

Отсюда следует, что на любой высоте z при подъеме на одинаковую величину dz давление уменьшается на одинаковую долю $-dp/p$ от своей первоначальной величины. Иначе говоря, когда высота растет по закону арифметической прогрессии, то давление убывает по закону геометрической прогрессии.

Перепишем (21.5) в виде

$$\frac{dp}{p} + \frac{mg}{kT} dz = 0.$$

Заметим, что отношение dp/p есть дифференциал натурального логарифма $d(\ln p)$, а постоянный множитель mg/kT можно внести под знак дифференциала. Тогда

$$d(\ln p) + d\left(\frac{mgz}{kT}\right) = d\left[\ln p + \frac{mgz}{kT}\right] = 0. \quad (21.6)$$

Из равенства нулю дифференциала величины, стоящей в квадратных скобках, следует, что сама эта величина постоянна. Обозначим эту постоянную через $\ln p_0$. Тогда

$$\ln p + \frac{mgz}{kT} = \ln p_0. \quad (21.7)$$

Из (21.7) следует, что на уровне Земли при $z = 0$ $p = p_0$. Таким образом, константа p_0 представляет собой атмосферное давление на поверхности Земли. Определим p :

$$\ln p - \ln p_0 = \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{mgz}{kT}.$$

Отсюда

$$\frac{p}{p_0} = e^{-\frac{mgz}{kT}},$$

т. е.

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}. \quad (21.8)$$

Для получения соотношения, удобного для вычисления p на разных высотах, воспользуемся тем, что

$$\frac{m}{k} = \frac{mN_0}{kN_0} = \frac{\mu}{R}.$$

Тогда барометрическая формула примет вид

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{\mu gz}{RT}}. \quad (21.9)$$

График зависимости (21.9) изображен на рис. 2.21.

Определим высоту $z_{1/2}$, на которой давление газа падает вдвое,

$$p(z_{1/2}) = \frac{1}{2} p_0.$$

Подставляя в (21.9) и логарифмируя, получим:

$$z_{1/2} = \frac{RT}{\mu g} \ln 2 = 0,693 \frac{RT}{\mu g}. \quad (21.10)$$

Для воздуха, считая его средний молекулярный вес $\mu = 29$ кг/кмоль, найдем:

$$z_{1/2} = 0,693 \frac{8,31 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}} \cdot 293 \text{ К}}{29 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} \cdot 9,8 \frac{\text{м}}{\text{с}^2}} = 6 \cdot 10^3 \text{ м} = 6 \text{ км}.$$

При подъеме на высоту 6 км над уровнем моря атмосферное давление падает до половины первоначального значения. При подъеме на высоту 12 км давление упадет до $\left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$ первоначального и т. д.

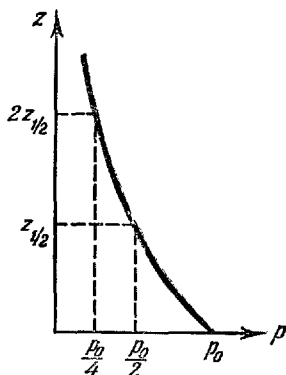


Рис. 2.21.

Измеряя с помощью барометра давление p в горах, можно согласно (21.9) определить высоту места над уровнем моря. На этом принципе основано устройство авиационных высотомеров (альтиметров).

Уравнение (21.4), лежащее в основе вывода барометрической формулы, показывает, что разность давлений на двух каких-либо уровнях равна весу столба газа с площадью поперечного сечения $S = 1$, заключенного между этими уровнями. На бесконечной высоте $z \rightarrow \infty$ давление $p(z) \rightarrow p_0 e^{-\infty} = 0$, т. е. стремится к нулю. Следовательно, давление p на некоторой высоте z численно равно весу столба атмосферы с единичным поперечным сечением, находящегося над этим уровнем.

Поскольку p прямо пропорционально n , то для концентрации газовых молекул получается из (21.8) аналогичная зависимость

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}, \quad (21.11)$$

где согласно (21.8) и (21.1) число молекул в единице объема газа у поверхности Земли равно

$$n_0 = \frac{p_0}{kT}. \quad (21.12)$$

Анализируя полученные соотношения, мы видим (см. § 7), что величина

$$mgz = u(z) \quad (21.13)$$

представляет собой потенциальную энергию одной молекулы, поднятой в поле тяжести на высоту z ($u(z) = 0$ при $z = 0$, т. е. $u(0) = 0$). Соотношение (21.11) тогда можно переписать в виде

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{u(z)}{kT}}. \quad (21.14)$$

Изменение концентрации молекул с высотой зависит от соотношения между энергией теплового движения kT и потенциальной энергией молекул $u(z)$ на данной высоте.

Как показал Больцман, соотношение (21.14) остается справедливым в самом общем случае при наличии любых внешних сил (а не только в поле тяжести). Поэтому формула (21.14) носит название *распределения Больцмана*.

Более того, из сопоставления (21.14) с (20.8) и (20.14) видно, что зависимость вероятности состояния от энергии имеет общий характер, идет ли речь о распределении в пространстве (потенциальная энергия) или по скоростям (кинетическая энергия). Вообще, если частица может находиться в различных состояниях с энергиями

$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots < E_i < \dots, \quad (21.15)$$

то при данной абсолютной температуре T вероятность ω_i ее нахождения в состоянии E_i пропорциональна

$$\omega_i \sim e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (21.16)$$

т. е. чем выше энергия E_i , тем реже будет осуществляться данное состояние. Для совокупности одинаковых частиц их количества N_i в состояниях E_i будут пропорциональны вероятностям ω_i и находиться в аналогичном соотношении

$$N_i \sim e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (21.17)$$

как это, в частности, видно на примере распределения (21.14) концентрации молекул газа в поле тяжести.

§ 22. Опыт Перрена. Определение числа Авогадро

Вернемся к формулам, описывающим изменение давления (21.8) или концентрации молекул (21.11) с изменением высоты столба газа, находящегося в поле тяготения. Отношение давлений или плотностей на двух высотах равно

$$\frac{p(z_1)}{p(z_2)} = \frac{n(z_1)}{n(z_2)} = \frac{e^{-\frac{mg}{kT} z_1}}{e^{-\frac{mg}{kT} z_2}} = e^{-\frac{mg}{kT} (z_1 - z_2)} \quad (22.1)$$