

Основы молекулярной физики и термодинамики

Статистический и термодинамический методы исследования. Молекулярная физика и термодинамика — разделы физики, в которых изучаются **макроскопические процессы** в телах, связанные с огромным числом содержащихся в телах атомов и молекул. Для исследования этих процессов применяют два качественно различных и взаимно дополняющих друг друга метода: **статистический (молекулярно-кинетический) и термодинамический**. Первый лежит в основе молекулярной физики, второй — термодинамики.

Молекулярная физика — раздел физики, изучающий строение и свойства вещества исходя из молекулярно-кинетических представлений, основывающихся на том, что все тела состоят из молекул, находящихся в непрерывном хаотическом движении.

Идея об атомном строении вещества высказана древнегреческим философом Демокритом (460—370 до н. э.). Атомистика возрождается вновь лишь в XVII в. и развивается в работах М. В. Ломоносова, взгляды которого на строение вещества и тепловые явления были близки к современным. Строгое развитие молекулярной теории относится к середине XIX в. и связано с работами немецкого физика Р. Клаузиуса (1822—1888), английского физика Дж. Максвелла (1831 — 1879) и австрийского физика Л. Больцмана (1844—1906).

Процессы, изучаемые молекулярной физикой, являются результатом совокупного действия огромного числа молекул. Законы поведения огромного числа молекул, являясь статистическими закономерностями, изучаются с помощью **статистического метода**. Этот метод основан на том, что свойства макроскопической системы в конечном счете определяются свойствами частиц системы, особенностями их движения и *усредненными* значениями динамических характеристик этих частиц (скорости, энергии и т.д.). Например, температура тела определяется скоростью беспорядочного движения его молекул, но так как в любой момент времени разные молекулы имеют различные скорости, то она может быть выражена только через среднее значение скорости движения молекул. Нельзя говорить о температуре одной молекулы. Таким образом, макроскопические характеристики тел имеют физический смысл лишь в случае большого числа молекул.

Термодинамика — раздел физики, изучающий общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями. Термодинамика не рассматривает микропроцессы, которые лежат в основе этих превращений. Этим **термодинамический метод** отличается от статистического. Термодинамика базируется на двух началах — фундаментальных законах, установленных в результате обобщения опытных данных.

Область применения термодинамики значительно шире, чем молекулярно-кинетической теории, ибо нет таких областей физики и химии, в которых нельзя было бы пользоваться термодинамическим методом. Однако, с другой стороны, термодинамический метод несколько ограничен: термодинамика ничего не говорит о микроскопическом строении вещества, о механизме явлений, а лишь устанавливает связи между макроскопическими свойствами вещества. Молекулярно-кинетическая теория и термодинамика взаимно дополняют друг друга, образуя единое целое, но отличаясь различными методами исследования.

Термодинамика имеет дело с **термодинамической системой** — совокупностью макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией как между собой, так и с другими телами (внешней средой). Основа термодинамического метода — определение состояния термодинамической системы. Состояние системы задается **термодинамическими параметрами (параметрами состояния)** — совокупностью физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы. Обычно в качестве параметров состояния выбирают температуру, давление и удельный объем.

Температура — одно из основных понятий, играющих важную роль не только в термодинамике, но и в физике в целом. **Температура** — физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы. В соответствии с решением XI Генеральной конференции по мерам и весам (1960) в настоящее время можно применять только две

температурные шкалы — **термодинамическую и Международную практическую**, градуированные соответственно в Кельвинах (К) и в градусах Цельсия (°С).

В Международной практической шкале температура замерзания и кипения воды при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па соответственно 0 и 100 °С (так называемые **реперные точки**).

Термодинамическая температурная шкала определяется по одной реперной точке, в качестве которой взята **тройная точка воды** (температура, при которой лед, вода и насыщенный пар при давлении 609 Па находятся в термодинамическом равновесии). Температура этой точки по термодинамической шкале равна 273,16 К, (точно). Градус Цельсия равен Кельвину. В термодинамической шкале температура замерзания воды равна 273,15 К (при том же давлении, что и в Международной практической шкале), поэтому, по определению, термодинамическая температура и температура по Международной практической шкале связаны соотношением $T = 273,15 + t$. Температура $T = 0$ называется **нулем кельвин**. Анализ различных процессов показывает, что 0 К недостижим, хотя приближение к нему сколь угодно близко возможно.

Удельный объем v — это объем единицы массы. Когда тело однородно, т. е. его плотность $\rho = \text{const}$, то $v = V/m = 1/\rho$. Так как при постоянной массе удельный объем пропорционален общему объему, то макроскопические свойства однородного тела можно характеризовать объемом тела.

Параметры состояния системы могут изменяться. Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из ее термодинамических параметров, называется **термодинамическим процессом**. Макроскопическая система находится в **термодинамическом равновесии**, если ее состояние с течением времени не меняется (предполагается, что внешние условия рассматриваемой системы при этом не изменяются).

Глава 8

Молекулярно-кинетическая теория идеальных газов

§ 41. Опытные законы идеального газа

В молекулярно-кинетической теории пользуются *идеализированной моделью идеального газа*, согласно которой:

- 1) собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда;
- 2) между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;
- 3) столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Модель идеального газа можно использовать при изучении реальных газов, так как они в условиях, близких к нормальным (например, кислород и гелий), а также при низких давлениях и высоких температурах близки по своим свойствам к идеальному газу. Кроме того, внося поправки, учитывающие собственный объем молекул газа и действующие молекулярные силы, можно перейти к теории реальных газов.

Опытным путем, еще до появления молекулярно-кинетической теории, был установлен целый ряд законов, описывающих поведение идеальных газов, которые мы и рассмотрим.

Закон Бойля — Мариотта: для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления газа на его объем есть величина постоянная:

$$pV = \text{const} \quad (41.1) \quad \text{при } T = \text{const}, m = \text{const}.$$

Кривая, изображающая зависимость между величинами p и V , характеризующими свойства вещества при постоянной температуре, называется **изотермой**. Изотермы представляют собой гиперболы, расположенные на графике тем выше, чем выше температура, при которой происходит процесс (рис. 60).

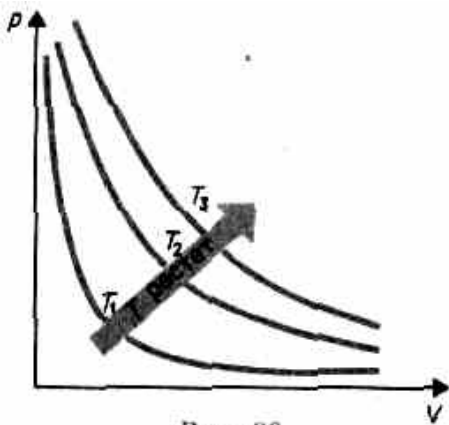


Рис. 60

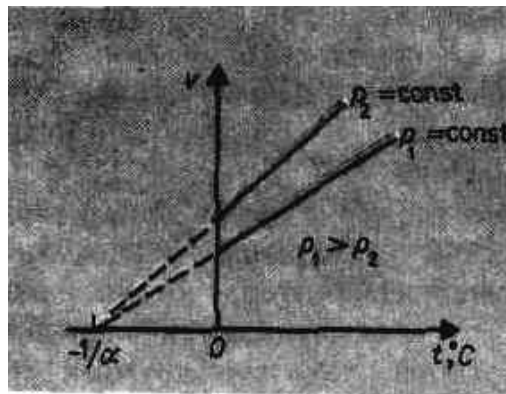


Рис. 61

Закон Гей-Люссака: 1) объем данной массы газа при постоянном давлении изменяется линейно с температурой:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (41.2) \quad \text{при } p = \text{const}, m = \text{const};$$

2) давление данной массы газа при постоянном объеме изменяется линейно с температурой:

$$p = p_0(1 + \alpha t) \quad (41.3) \quad \text{при } V = \text{const}, m = \text{const}.$$

В этих уравнениях t — температура по шкале Цельсия, p_0 и V_0 — давление и объем при 0°C , коэффициент $\alpha = 1/273,15 \text{ K}^{-1}$.

Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется **изобарным**. На диаграмме в координатах V, t (рис.61) этот процесс изображается прямой, называемой **изобарой**. **Процесс**, протекающий при постоянном объеме, называется **изохорным**. На диаграмме в координатах p, t (рис. 62) он изображается прямой, называемой **изохорой**.

Из (41.2) и (41.3) следует, что изобары и изохоры пересекают ось температур в точке $t = -1/\alpha = -273,15^\circ\text{C}$, определяемой из условия $1 + \alpha t = 0$. Если сместить начало отсчета в эту точку, то происходит переход к шкале Кельвина (рис. 62), откуда

$$T = t + 1/\alpha.$$

Вводя в формулы (41.2) и (41.3) термодинамическую температуру, законам Гей-Люссака можно придать более удобный вид:

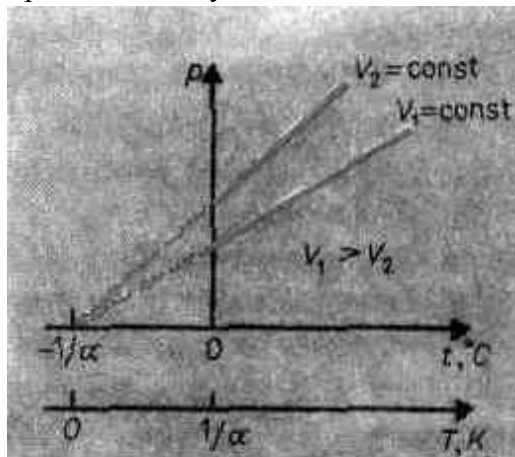


Рис. 62

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0[1 + \alpha(T - 1/\alpha)] = V_0\alpha T,$$

$$p = p_0(1 + \alpha t) = p_0[1 + \alpha(T - 1/\alpha)] = p_0\alpha T, \text{ или}$$

$$V_1/V_2 = T_1/T_2 \quad (41.4)$$

$$\text{при } p = \text{const}, m = \text{const},$$

$$p_1/p_2 = T_1/T_2 \quad (41.5) \quad \text{при } V = \text{const}, m = \text{const},$$

где индексы 1 и 2 относятся к произвольным состояниям, лежащим на одной изобаре или изохоре.

Закон Авогадро: моли любых газов при одинаковых температуре и давлении занимают одинаковые объемы. При нормальных условиях этот объем равен $22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$.

По определению, в одном моле различных веществ содержится одно и то же число молекул, называемое

постоянной Авогадро:

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

Закон Дальтона: давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений входящих в нее газов, т. е.

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

где p_1, p_2, \dots, p_n — **парциальные давления** — давления, которые оказывали бы газы смеси, если бы они одни занимали объем, равный объему смеси при той же температуре.

§ 42. Уравнение Клапейрона — Менделеева

Как уже указывалось, состояние некоторой массы газа определяется тремя термодинамическими параметрами: давлением p , объемом V и температурой T .

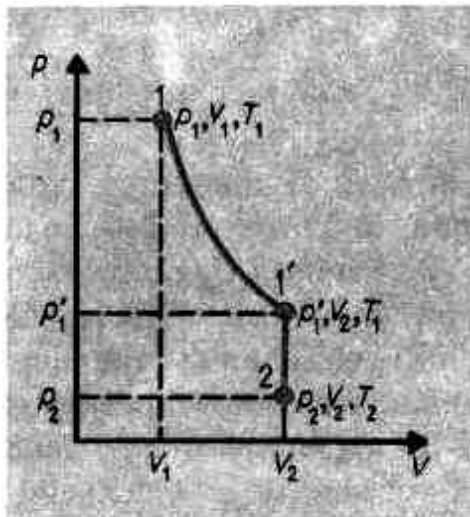


Рис. 63

Между этими параметрами существует определенная связь, называемая **уравнением состояния**, которое в общем виде дается выражением

$$f(p, V, T) = 0,$$

где каждая из переменных является функцией двух других.

Французский физик и инженер Б. Клапейрон (1799—1864) вывел уравнение состояния идеального газа, объединив законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака. Пусть некоторая масса газа занимает объем V_1 , имеет давление p_1 и находится при температуре T_1 . Эта же масса газа в другом произвольном состоянии характеризуется параметрами p_2 , V_2 , T_2 (рис.63). Переход из состояния 1 в состояние 2 осуществляется в виде двух процессов: 1) изотермического (изотерма $1-1'$), 2) изохорного (изохора $1'-2$).

В соответствии с законами Бойля — Мариотта (41.1) и Гей-Люссака (41.5) запишем:

$$p_1 V_1 = p_1' V_2, \quad (42.1)$$

$$p_1'/p_2 = T_1/T_2. \quad (42.2)$$

Исключив из уравнений (42.1) и (42.2) p_1' , получим

$$p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2.$$

Так как состояния 1 и 2 были выбраны произвольно, то для данной массы газа величина pV/T остается постоянной,

т. е.

$$pV/T = B = \text{const}. \quad (42.3)$$

Выражение (42.3) является **уравнением Клапейрона**, в котором B — газовая постоянная, *различная для разных газов*.

Русский ученый Д. И. Менделеев (1834—1907) объединил уравнение Клапейрона с законом Авогадро, отнеся уравнение (42.3) к одному молю, используя молярный объем V_m . Согласно закону Авогадро, при одинаковых p и T моли всех газов занимают одинаковый молярный объем V_m , поэтому постоянная B будет *одинаковой для всех газов*. Эта общая для всех газов постоянная обозначается R и называется **молярной газовой постоянной**. Уравнению

$$pV_m = RT \quad (42.4)$$

удовлетворяет лишь идеальный газ, и оно является **уравнением состояния идеального газа**, называемым также **уравнением Клапейрона — Менделеева**.

Числовое значение молярной газовой постоянной определим из формулы (42.4), полагая, что моль газа находится при нормальных условиях ($p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 273,15$ К.; $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3}$ м³/моль): $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

От уравнения (42.4) для моля газа можно перейти к уравнению Клапейрона — Менделеева для произвольной массы газа. Если при некоторых заданных давлении и температуре один моль газа занимает молярный объем $1/m$, то при тех же условиях масса m газа займет объем $V = (m/M) V_m$, где M — **молярная масса** (масса одного моля вещества). Единица молярной массы — килограмм на моль (кг/моль). Уравнение Клапейрона — Менделеева для массы m газа

$$pV = \frac{m}{M} RT = \nu RT, \quad (42.5)$$

где $\nu = m/M$ — количество вещества.

Часто пользуются несколько иной формой уравнения состояния идеального газа, вводя **постоянную Больцмана**:

$$k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

Исходя из этого уравнение состояния (42.4) запишем в виде

$$p = RT/V_m = kN_A T/V_m = nkT,$$

где $N_A/V_m = n$ —концентрация молекул (число молекул в единице объема). Таким образом, из уравнения

$$p = nkT \quad (42.6)$$

следует, что давление идеального газа при данной температуре прямо пропорционально концентрации его молекул (или плотности газа). При одинаковых температуре и давлении все газы содержат в единице объема одинаковое число молекул. Число молекул, содержащихся в 1 м^3 газа при *нормальных условиях*, называется **числом Лошмидта**:

$$N_L = \rho_0/(kT_0) = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

§ 43. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов

Для вывода основного уравнения молекулярно-кинетической теории рассмотрим одноатомный идеальный газ. Предположим, что молекулы газа движутся хаотически, число взаимных столкновений между молекулами газа пренебрежимо мало по сравнению с числом ударов о стенки сосуда, а соударения молекул со стенками сосуда абсолютно упругие. Выделим на стенке сосуда некоторую элементарную площадку ΔS (рис. 64) и вычислим давление, оказываемое на эту площадку. При каждом соударении молекула, движущаяся перпендикулярно площадке, передает ей импульс $m_0v - (-m_0v) = 2m_0v$, где m_0 — масса молекулы, v — ее скорость. За время Δt площадки ΔS достигнут только те молекулы, которые заключены в объеме цилиндра с основанием ΔS и высотой $v\Delta t$ (рис. 64). Число этих молекул равно $n\Delta Sv\Delta t$ (n —концентрация молекул).

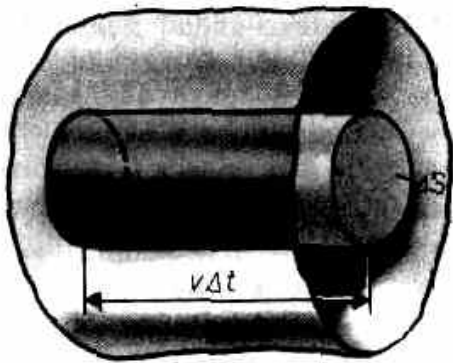


Рис. 64

Необходимо, однако, учитывать, что реально молекулы движутся к площадке ΔS под разными углами и имеют различные скорости, причем скорость молекул при каждом соударении меняется. Для упрощения расчетов хаотическое движение молекул заменяют движением вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, так что в любой момент времени вдоль каждого из них движется $1/3$ молекул, причем половина молекул ($1/6$) движется вдоль данного направления в одну сторону, половина — в противоположную. Тогда число ударов молекул, движущихся в заданном направлении, о площадку ΔS будет $1/6 n\Delta Sv\Delta t$. При столкновении с площадкой эти молекулы передадут ей импульс

$$\Delta P = 2m_0v \cdot 1/6 n\Delta Sv\Delta t = 1/3 nm_0v^2 \Delta S \Delta t.$$

Тогда давление газа, оказываемое им на стенку сосуда,

$$p = \Delta P / (\Delta t \Delta S) = 1/3 nm_0v^2. \quad (43.1)$$

Если газ в объеме V содержит N молекул,

движущихся со скоростями v_1, v_2, \dots, v_N , то

целесообразно рассматривать **среднюю квадратичную скорость**

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}, \quad (43.2)$$

характеризующую всю совокупность молекул газа.

Уравнение (43.1) с учетом (43.2) примет вид

$$p = 1/3 nm_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2. \quad (43.3)$$

Выражение (43.3) называется **основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеальных газов**. Точный расчет с учетом движения молекул по всевозможным направлениям дает ту же формулу.

Учитывая, что $n = N/V$, получим

$$pV = \frac{1}{3} N m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2, \quad (43.4)$$

или

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} E, \quad (43.5)$$

где E — суммарная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа.

Так как масса газа $m = N m_0$, то уравнение (43.4) можно переписать в виде

$$pV = \frac{1}{3} m \langle v_{\text{кв}} \rangle^2.$$

Для одного моля газа $m = M$ (M — молярная масса), поэтому

$$pV_m = \frac{1}{3} M \langle v_{\text{кв}} \rangle^2,$$

где V_m — молярный объем. С другой стороны, по уравнению Клапейрона — Менделеева, $pV_m = RT$.

Таким образом,

$RT = \frac{1}{3} M \langle v_{\text{кв}} \rangle^2$, откуда

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (43.6)$$

Так как $M = m_0 N_A$, где m_0 — масса одной молекулы, а N_A — постоянная Авогадро, то из уравнения (43.6) следует, что

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{m_0 N_A}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}, \quad (43.7)$$

где $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана. Отсюда найдем, что при комнатной температуре молекулы кислорода имеют среднюю квадратичную скорость 480 м/с, водорода — 1900 м/с. При температуре жидкого гелия те же скорости будут соответственно 40 и 160 м/с.

Средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа

$$\langle \epsilon_0 \rangle = E/N = m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2 / 2 = \frac{3}{2} kT \quad (43.8)$$

(использовали формулы (43.5) и (43.7)) пропорциональна термодинамической температуре и зависит только от нее. Из этого уравнения следует, что при $T=0$ $\langle \epsilon_0 \rangle = 0$, т. е. при 0 К прекращается поступательное движение молекул газа, а следовательно, его давление равно нулю. Таким образом, термодинамическая температура является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа и формула (43.8) раскрывает молекулярно-кинетическое толкование температуры.

§ 44. Закон Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям и энергиям теплового движения

При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории молекулам задавали различные скорости. В результате многократных соударений скорость каждой молекулы изменяется по модулю и направлению. Однако из-за хаотического движения молекул все направления движения являются равновероятными, т. е. в любом направлении в среднем движется одинаковое число молекул.

По молекулярно-кинетической теории, как бы ни изменялись скорости молекул при столкновениях, средняя квадратичная скорость молекул массой m_0 в газе, находящемся в состоянии равновесия при $T = \text{const}$, остается постоянной и равной $\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{3kT/m_0}$. Это объясняется тем, что в газе, находящемся в состоянии равновесия, устанавливается некоторое стационарное, не меняющееся со временем распределение молекул по скоростям, которое подчиняется вполне определенному статистическому закону. Этот закон теоретически выведен Дж. Максвеллом.

При выводе закона распределения молекул по скоростям Максвелл предполагал, что газ состоит из очень большого числа N тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при одинаковой температуре. Предполагалось также, что силовые поля на газ не действуют.

Закон Максвелла описывается некоторой функцией $f(v)$, называемой **функцией распределения молекул по скоростям**. Если разбить диапазон скоростей молекул на

малые интервалы, равные dv , то на каждый интервал скорости будет приходиться некоторое число молекул $dN(v)$, имеющих скорость, заключенную в этом интервале. Функция $f(v)$ определяет относительное число молекул $dN(v)/N$, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$, т. е.

откуда
 $f(v) = dN(v)/Ndv$

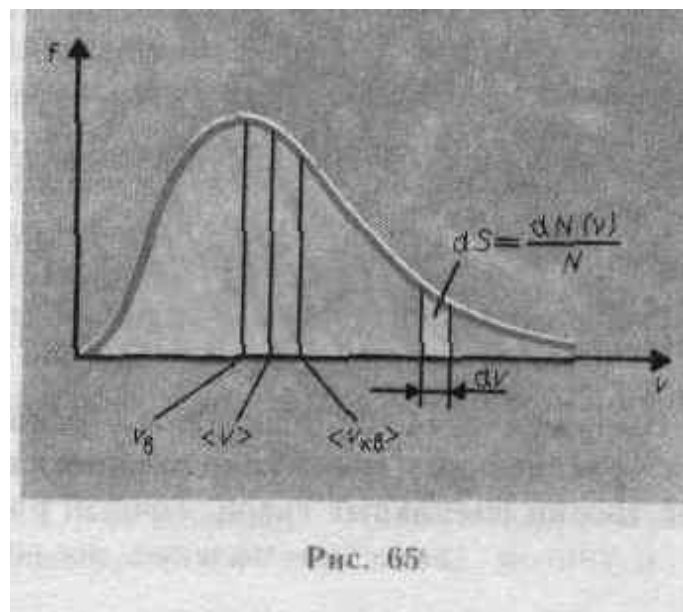
Применяя методы теории вероятностей, Максвелл нашел функцию $f(v)$ — **закон для распределения молекул идеального газа по скоростям:**

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / (2kT)}. \quad (44.1)$$

Из (44.1) видно, что конкретный вид функции зависит от рода газа (от массы молекулы) и от параметра состояния (от температуры T). График функции (44.1) приведен на рис. 65. Так как при

возрастании v множитель $e^{-m_0 v^2 / (2kT)}$ уменьшается быстрее, чем растет множитель v^2 , то функция $f(v)$, начинаясь от нуля, достигает максимума при v_B и затем асимптотически стремится к нулю. Кривая несимметрична относительно v_B .

Относительное число молекул $dN(v)/N$, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$, находится



как площадь более светлой полоски на рис. 65. Площадь, ограниченная кривой распределения

и осью абсцисс, равна единице. Это означает, что

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1.$$

Скорость, при которой функция распределения молекул идеального газа по скоростям максимальна, называется **наиболее вероятной скоростью**. Значение наиболее вероятной скорости можно найти продифференцировав выражение (44.1) (постоянные множители опускаем) по аргументу v , приравняв результат нулю и используя условие для максимума выраже-

$$\begin{aligned} \frac{d}{dv} (v^2 e^{-m_0 v^2 / (2kT)}) &= \\ &= 2v \left(1 - \frac{m_0 v^2}{2kT} \right) e^{-m_0 v^2 / (2kT)} = 0. \end{aligned}$$

Значения $v=0$ и $v=\infty$ соответствуют минимумам выражения (44.1), а значение v , при котором выражение в скобках становится равным нулю, и есть искомая наиболее вероятная скорость v_B :

$$v_B = \sqrt{2kT/m_0} = \sqrt{2RT/M}. \quad (44.2)$$

Из формулы (44.2) следует, что при повышении температуры максимум функции распределения молекул по скоростям (рис. 66) сместится вправо (значение наиболее вероятной скорости становится больше). Однако площадь, ограниченная кривой, остается неизменной, поэтому при повышении температуры кривая распределения молекул по скоростям будет растягиваться и понижаться.

Средняя скорость молекулы $\langle v \rangle$ (средняя арифметическая скорость)

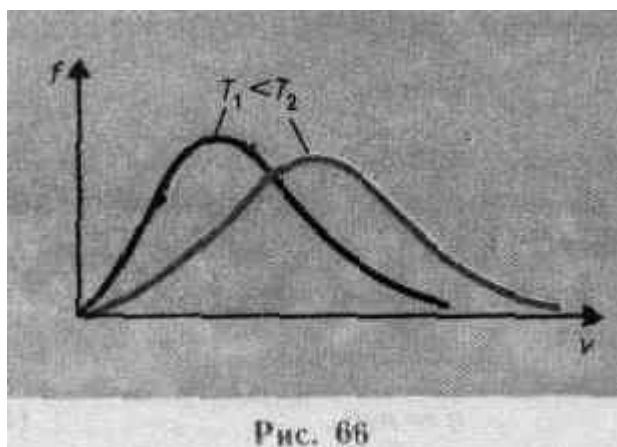


Рис. 66

определяется по формуле

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN(v) = \int_0^{\infty} v f(v) dv.$$

Подставляя сюда $f(v)$ и интегрируя, получим

$$\langle v \rangle = \sqrt{8kT/(\pi m_0)} = \sqrt{8RT/(\pi M)}. \quad (44.3)$$

Скорости, характеризующие состояние газа: 1) наиболее вероятная $v_B = \sqrt{2RT/M}$; 2) средняя $\langle v \rangle = \sqrt{8RT/(\pi M)} = 1,13v_B$; 3) средняя квадратичная $\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{3RT/M} = 1,22v_B$ (рис.65).

Исходя из распределения молекул по скоростям

$$dN(v) = N \cdot 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / (2kT)} dv \quad (44.4)$$

можно найти распределение молекул газа по значениям кинетической энергии ϵ . Для этого перейдем от переменной v к переменной $\epsilon = m_0 v^2 / 2$. Подставив в (44.4) $v = \sqrt{2\epsilon/m_0}$ и $dv = (2m_0\epsilon)^{-1/2} d\epsilon$, получим

$$\begin{aligned} dN(\epsilon) &= \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/(kT)} d\epsilon = \\ &= N f(\epsilon) d\epsilon, \end{aligned}$$

где $dN(\epsilon)$ — число молекул, имеющих кинетическую энергию поступательного движения, заключенную в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$.

Таким образом, **функция распределения молекул по энергиями теплового движения**

$$f(\epsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/(kT)}.$$

Средняя кинетическая энергия $\langle \epsilon \rangle$ молекулы идеального газа

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) d\epsilon = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \int_0^{\infty} \epsilon^{3/2} e^{-\epsilon/(kT)} d\epsilon = \frac{3}{2} kT, \end{aligned}$$

т. е. получили результат, совпадающий с формулой (43.8).

§ 45. Барометрическая формула. Распределение Больцмана

При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов и максвелловского распределения молекул по скоростям предполагалось, что на молекулы газа внешние силы не

действуют, поэтому молекулы равномерно распределены по объему. Однако молекулы любого газа находятся в потенциальном поле тяготения Земли. Тяготение, с одной стороны, и тепловое движение молекул — с другой, приводят к некоторому стационарному состоянию газа, при котором давление газа с высотой убывает.

Выведем закон изменения давления с высотой, предполагая, что поле тяготения однородно, температура постоянна и масса всех молекул одинакова. Если атмосферное давление на высоте h равно p (рис. 67), то на высоте $h + dh$ оно равно $p + dp$ (при $dh > 0$ $dp < 0$, так как давление с высотой убывает). Разность давлений p и $p + dp$ равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра высотой Ah с основанием площадью, равной единице площади:

$$p - (p + dp) = \rho gh,$$

где ρ — плотность газа на высоте h (dh настолько мало, что при изменении высоты в этом пределе плотность газа можно считать постоянной). Следовательно,

$$dp = -\rho gh. \quad (45.1)$$

Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа $pV = (m/M)RT$ (m — масса газа, M — молярная масса газа), находим, что

Подставив это выражение в (45.1), получим

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

или

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

С изменением высоты от h_1 до h_2 , давление изменяется от p_1 до p_2 (рис. 67), т. е.

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} \int_{h_1}^{h_2} dh,$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{Mg}{RT} (h_2 - h_1),$$

$$p_2 = p_1 e^{-Mg(h_2 - h_1)/(RT)}. \quad (45.2)$$

Выражение (45.2) называется **барометрической формулой**. Она позволяет найти атмосферное давление в зависимости от высоты или, измерив давление, найти высоту. Так как высоты обозначаются относительно уровня моря, где давление считается нормальным, то выражение (45.2) может быть записано в виде

$$p = p_0 e^{-Mgh/(RT)}, \quad (45.3)$$

где p — давление на высоте h .

Прибор для определения высоты над земной поверхностью называется **высотометром** (или **альтиметром**). Его работа основана на использовании формулы (45.3). Из этой формулы следует, что давление с высотой убывает тем быстрее, чем тяжелее газ.

Барометрическую формулу (45.3) можно преобразовать, если воспользоваться выражением (42.6) $p = nkT$:

$$n = n_0 e^{-Mgh/(RT)},$$

где n — концентрация молекул на высоте h , n_0 — то же на высоте $h=0$. Так как $M = m_0 N_A$ (N_A — постоянная Авогадро, m_0 — масса одной молекулы), а $R = kN_A$, то

$$n = n_0 e^{-m_0 gh/(kT)}, \quad (45.4)$$

где $m_0 gh = \Pi$ — потенциальная энергия молекулы в поле тяготения, т. е.

$$n = n_0 e^{-\Pi/(kT)}. \quad (45.5)$$

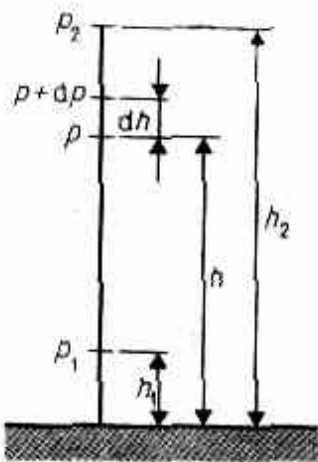


Рис. 67

Выражение (45.5) называется **распределением Больцмана** во внешнем потенциальном поле. Из него следует, что при постоянной температуре плотность газа больше там, где меньше потенциальная энергия его молекул.

Если частицы имеют одинаковую массу и находятся в состоянии хаотического теплового движения, то распределение Больцмана (45.5) справедливо в любом внешнем потенциальном поле, а не только в поле сил тяжести.

§ 46. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул

Молекулы газа, находясь в состоянии хаотического движения, непрерывно сталкиваются друг с другом. Между двумя последовательными столкновениями молекулы проходят некоторый путь l , который называется **длиной свободного пробега**. В общем случае длина пути между последовательными столкновениями различна, но так как мы имеем дело с огромным числом молекул и они находятся в беспорядочном движении, то можно говорить о **средней длине свободного пробега молекул** $\langle l \rangle$.

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется **эффективным диаметром молекулы** d (рис.68). Он зависит от скорости сталкивающихся молекул, т. е. от температуры газа (несколько уменьшается с ростом температуры).

Так как за 1 с молекула проходит в среднем путь, равный средней арифметической скорости $\langle v \rangle$, и если $\langle z \rangle$ — среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой газа за 1 с, то средняя длина

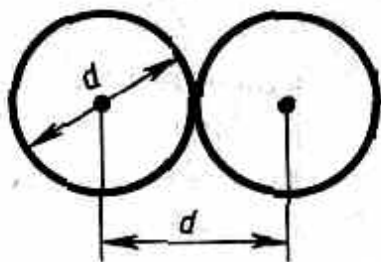


Рис. 68

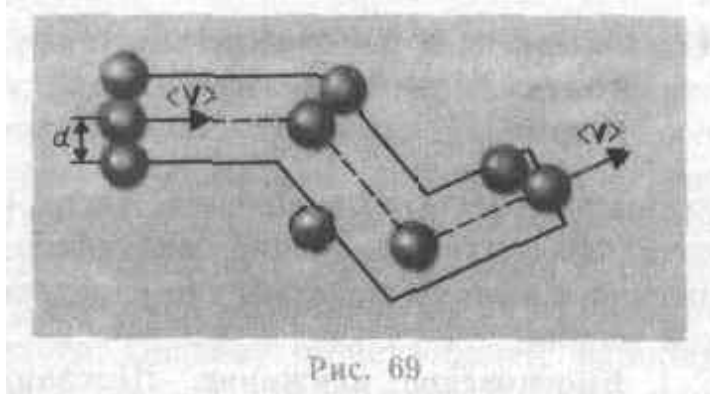


Рис. 69

$$\langle l \rangle = \langle v \rangle / \langle z \rangle.$$

Для определения $\langle z \rangle$ представим себе молекулу в виде шарика диаметром d , которая движется среди других «застывших» молекул. Эта молекула столкнется только с теми молекулами, центры которых находятся на расстояниях, равных или меньших d , т. е. лежат внутри «ломаного» цилиндра радиусом d (рис. 69).

Среднее число столкновений за 1 с равно числу молекул в объеме «ломаного» цилиндра:

$$\langle z \rangle = nV,$$

где n — концентрация молекул, $V = \pi d^2 \langle v \rangle$ ($\langle v \rangle$ — средняя скорость молекулы или путь, пройденный ею за 1с). Таким образом, **среднее число столкновений**

$$\langle z \rangle = n\pi d^2 \langle v \rangle.$$

Расчеты показывают, что при учете движения других молекул

$$\langle z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle.$$

Тогда средняя длина свободного пробега

$$\langle l \rangle = 1 / (\sqrt{2} \pi d^2 n),$$

т.е. $\langle l \rangle$ обратно пропорциональна концентрации n молекул. С другой стороны, из (42.6) следует, что при постоянной температуре n пропорциональна давлению p . Следовательно,

$$\frac{\langle l_1 \rangle}{\langle l_2 \rangle} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2}{p_1}.$$

§ 47. Опытное обоснование молекулярно-кинетической теории

Рассмотрим некоторые явления, экспериментально подтверждающие основные положения и выводы молекулярно-кинетической теории.

1. Броуновское движение. Шотландский ботаник Р. Броун (1773—1858), наблюдая под микроскопом взвесь цветочной пыльцы в воде, обнаружил, что частицы пыльцы оживленно и беспорядочно двигались, то вращаясь, то перемещаясь с места на место, подобно пылинкам в солнечном луче. Впоследствии оказалось, что подобное сложное зигзагообразное движение характерно для любых частиц малых размеров ($\approx 1 \mu\text{м}$), взвешенных в газе или жидкости. Интенсивность этого движения, называемого **броуновским**, повышается с ростом температуры среды, с уменьшением вязкости и размеров частиц (независимо от их химической природы). Причина броуновского движения долго оставалась неясной. Лишь через 80 лет после обнаружения этого эффекта ему было дано объяснение: броуновское движение взвешенных частиц вызывается ударами молекул среды, в которой частицы взвешены. Так как молекулы движутся хаотически, то броуновские частицы получают толчки с разных сторон, поэтому и совершают движение столь причудливой формы. Таким образом, броуновское движение является подтверждением выводов молекулярно-кинетической теории о хаотическом тепловом движении атомов и молекул.

2. Опыт Штерна. Первое экспериментальное определение скоростей молекул выполнено немецким физиком О. Штерном (1888—1970). Его опыты позволили также оценить распределение молекул по скоростям. Схема установки Штерна представлена на рис. 70. Вдоль оси внутреннего цилиндра с щелью натянута платиновая проволока, покрытая слоем серебра, которая нагревается током при откачанном воздухе. При нагревании серебро испаряется. Атомы серебра, вылетая через щель, попадают на внутреннюю поверхность второго цилиндра, давая изображение щели O .

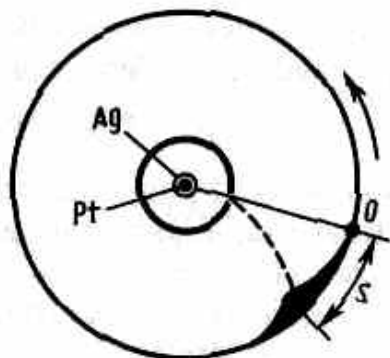


Рис. 70

Если прибор привести во вращение вокруг общей оси цилиндров, то атомы серебра осядут не против щели, а сместятся от точки O на некоторое расстояние s . Изображение щели получается размытым. Исследуя толщину осажденного слоя, можно оценить распределение молекул по скоростям, которое соответствует максвелловскому распределению.

Зная радиусы цилиндров, их угловую скорость вращения, а также измеряя s , можно вычислить скорость движения атомов серебра при данной температуре проволоки. Результаты опыта показали, что средняя скорость атомов серебра близка к той, которая следует из максвелловского распределения молекул по скоростям.

3. Опыт Ламмерт. Этот опыт позволяет более точно определить закон распределения молекул по скоростям. Схема вакуумной установки приведена на рис. 71. Молекулярный пучок, сформированный источником, проходя через щель, попадает в приемник. Между источником и приемником помещают два диска с прорезями, закрепленных на общей оси.

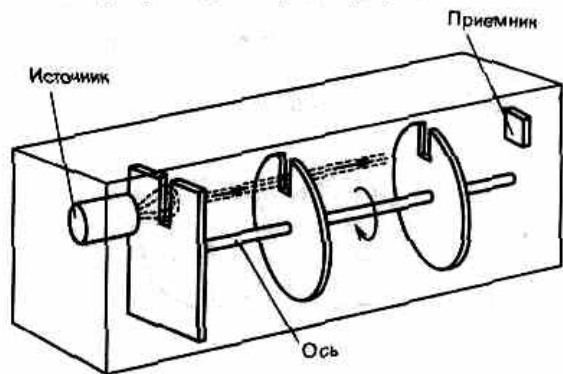


Рис. 71

При неподвижных дисках молекулы достигают приемника, проходя через прорези в обоих дисках. Если ось привести во вращение, то приемника достигнут только те прошедшие прорезь в первом диске молекулы, которые затрачивают для пробега между дисками время, равное или кратное времени оборота диска. Другие же молекулы задерживаются вторым диском. Меняя угловую скорость вращения дисков и измеряя число молекул, попадающих в приемник, можно выявить закон распределения

скоростей молекул. Этот опыт также подтвердил справедливость максвелловского распределения молекул по скоростям.

4. Опытное определение постоянной Авогадро. Воспользовавшись идеей распределения молекул по высоте (см. формулу (45.4)), французский ученый Ж Перрен (1870—1942) экспериментально определил постоянную Авогадро. Исследуя под микроскопом броуновское движение, он убедился, что броуновские частицы распределяются по высоте подобно молекулам газа в поле тяготения. Применив к ним больцмановское распределение, можно записать

$$n = n_0 e^{-(m - m_1)gh / (kT)},$$

где m —масса частицы, m_1 — масса вытесненной ею жидкости: $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$, $m_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_1$ (r — радиус частицы, ρ — плотность частицы, ρ_1 — плотность жидкости).

Если n_1 и n_2 — концентрации частиц на уровнях h_1 и h_2 , а $k = R/N_A$, то

$$N_A = \frac{3RT \ln(n_1/n_2)}{4\pi r^3 (\rho - \rho_1) g (h_2 - h_1)}.$$

Значение N_A , получаемое из работ Ж. Перрена, соответствовало значениям, полученным в других опытах, что подтверждает применимость к броуновским частицам распределения (45.4).

§48. Явления переноса в термодинамически неравновесных системах

В термодинамически неравновесных системах возникают особые *необратимые* процессы, называемые **явлениями переноса**, в результате которых происходит пространственный перенос энергии, массы, импульса. К явлениям переноса относятся **теплопроводность** (обусловлена *переносом энергии*), **диффузия** (обусловлена *переносом массы*) и **внутреннее трение** (обусловлено *переносом импульса*). Для простоты ограничимся *одномерными* явлениями переноса. Систему отсчета будем выбирать так, чтобы ось x была ориентирована в направлении переноса.

1. Теплопроводность. Если в одной области газа средняя кинетическая энергия молекул больше, чем в другой, то с течением времени вследствие постоянных столкновений молекул происходит процесс выравнивания средних кинетических энергий молекул, т. е., иными словами, выравнивание температур.

Перенос энергии в форме теплоты подчиняется **закону Фурье**:

$$j_E = -\lambda \frac{dT}{dx}, \quad (48.1)$$

где j_E — **плотность теплового потока** — величина, определяемая энергией, переносимой в форме теплоты *в единицу времени через единичную площадку*, перпендикулярную оси x , λ — **теплопроводность**, dT/dx — градиент температуры, равный скорости изменения температуры на единицу длины x в направлении нормали к этой площадке. Знак минус показывает, что при теплопроводности энергия переносится в направлении убывания температуры (поэтому знаки j_E и dT/dx противоположны). Теплопроводность λ , численно равна плотности теплового потока при градиенте температуры, равном единице. Можно показать, что

$$\lambda = \frac{1}{3} c_v \rho \langle v \rangle \langle l \rangle, \quad (48.2)$$

где c_v — *удельная теплоемкость газа при постоянном объеме* (количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг газа на 1 К при постоянном объеме), ρ — плотность газа, $\langle v \rangle$ — средняя скорость теплового движения молекул, $\langle l \rangle$ — средняя длина свободного пробега.

2. Диффузия. Явление диффузии заключается в том, что происходит самопроизвольное проникновение и перемешивание частиц двух соприкасающихся газов, жидкостей и даже твердых тел; диффузия сводится к обмену масс частиц этих тел, возникает и продолжается, пока существует градиент плотности. Во время становления молекулярно-кинетической теории по вопросу диффузии возникли противоречия. Так как молекулы движутся с огромными скоростями, диффузия должна происходить очень быстро. Если же открыть в комнате сосуд с пахучим веществом, то запах распространяется довольно медленно. Однако противоречия здесь нет. Молекулы при атмосферном давлении обладают малой длиной свободного пробега и, сталкиваясь с другими молекулами, в основном «стоят» на месте.

Явление диффузии для химически однородного газа подчиняется **закону Фика**:

$$j_m = -D dp/dx \quad (48.3)$$

где j_m — **плотность потока массы** — величина, определяемая массой вещества, диффундирующего в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси x , D — **диффузия (коэффициент диффузии)**, dp/dx — градиент плотности, равный скорости изменения плотности на единицу длины x в направлении нормали к этой площадке. Знак минус показывает, что перенос массы происходит в направлении убывания плотности (поэтому знаки j_m

и dp/dx противоположны). Диффузия D численно равна плотности потока массы при градиенте плотности, равном единице. Согласно кинетической теории газов,

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle. \quad (48.4)$$

3. Внутреннее трение (вязкость). Механизм возникновения внутреннего трения между параллельными слоями газа (жидкости), движущимися с различными скоростями, заключается в том, что из-за хаотического теплового движения происходит обмен молекулами между слоями, в результате чего импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, движущегося медленнее — увеличивается, что приводит к торможению слоя, движущегося быстрее, и ускорению слоя, движущегося медленнее.

Согласно формуле (31.1), сила внутреннего трения между двумя слоями газа (жидкости) подчиняется **закону Ньютона**:

$$F = \eta \left| \frac{dv}{dx} \right| S, \quad (48.5)$$

где η — динамическая вязкость (вязкость), dv/dx — градиент скорости, показывающий быстроту изменения скорости в направлении x , перпендикулярном направлению движения слоев, S — площадь, на которую действует сила F .

Взаимодействие двух слоев согласно второму закону Ньютона можно рассматривать как процесс, при котором от одного слоя к другому в единицу времени передается импульс, по модулю равный действующей силе. Тогда выражение (48.5) можно представить в виде

$$j_p = -\eta \frac{dv}{dx}, \quad (48.6)$$

где j_p — **плотность потока импульса** — величина, определяемая полным импульсом, переносимым в единицу времени в положительном направлении оси x через единичную площадку, перпендикулярную оси

x , dv/dx — градиент скорости. Знак минус указывает, что импульс переносится в направлении убывания скорости (поэтому

dv знаки j_p и dv/dx противоположны), Динамическая вязкость η численно равна плотности потока импульса при градиенте скорости, равном единице; она вычисляется по формуле

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle. \quad (48.7)$$

Из сопоставления формул (48.1), (48.3) и (48.6), описывающих явления переноса, следует, что закономерности всех явлений переноса сходны между собой. Эти законы были установлены задолго до того, как они были обоснованы и выведены из молекулярно-кинетической теории, позволившей установить, что внешнее сходство их математических выражений обусловлено общностью лежащего в основе явлений теплопроводности, диффузии и внутреннего трения молекулярного механизма перемешивания молекул в процессе их хаотического движения и столкновений друг с другом.

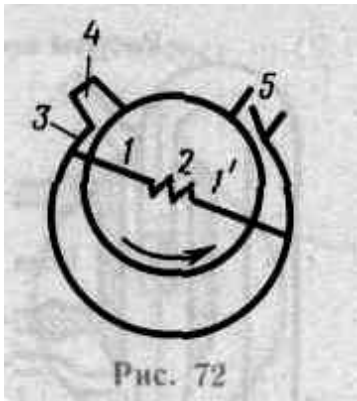
Рассмотренные законы Фурье, Фика и Ньютона не вскрывают молекулярно-кинетического смысла коэффициентов λ , D и η . Выражения для коэффициентов переноса выводятся из кинетической теории. Они записаны без вывода, так как строгое рассмотрение явлений переноса довольно громоздко, а качественное — не имеет смысла. Формулы (48.2), (48.4) и (48.7) связывают коэффициенты переноса и характеристики теплового движения молекул. Из этих формул вытекают простые зависимости между λ , D и η :

$$\begin{cases} \eta = \rho D, \\ \lambda / (\eta c_v) = 1. \end{cases}$$

Используя эти формулы, можно по найденным из опыта одним величинам определить другие.

§ 49. Вакуум и методы его получения. Свойства ультраразреженных газов

Если из сосуда откачивать газ, то по мере понижения давления число столкновений молекул друг с другом уменьшается, что приводит к увеличению их длины свободного пробега. При достаточно большом разрежении столкновения между молекулами относительно редки, поэтому основную роль играют столкновения молекул со стенками сосуда. Вакуумом называется состояние газа, при котором средняя длина свободного пробега $\langle l \rangle$ сравнима или больше характерного линейного размера d сосуда, в котором газ находится. В зависимости от соотношения $\langle l \rangle$ и d различают **низкий** ($\langle l \rangle \ll d$), **средний** ($\langle l \rangle \leq d$), **высокий** ($\langle l \rangle \gg d$) и **сверхвысокий** ($\langle l \rangle \gg d$) вакуум. Газ в состоянии высокого



Вопросы создания вакуума имеют большое значение в технике, так как, например, во многих современных электронных приборах используются электронные пучки, формирование которых возможно лишь в условиях вакуума. Для получения различных степеней разрежения применяются **вакуумные насосы**. В настоящее время применяются вакуумные насосы, позволяющие получить предварительное разрежение (форвакуум) до $\approx 0,13$ Па, а также вакуумные насосы и лабораторные приспособления, позволяющие получить давление до $13,3$ мкПа— $1,33$ нПа (10^{-7} — 10^{-14} мм рт. ст.).

Принцип работы форвакуумного насоса представлен на рис. 72. Внутри цилиндрической полости корпуса вращается эксцентрично насаженный цилиндр. Две лопасти 1 и $1'$, вставленные в разрез цилиндра и раздвигаемые пружиной 2 , разделяют пространство между цилиндром и стенкой полости на две части. Газ из откачиваемого сосуда поступает в область

3. по мере поворачивания цилиндра лопасть 1 отходит, пространство 3 увеличивается и газ засасывается через трубку

4. При дальнейшем вращении лопасть $1'$ отключает пространство 3 от трубки

4 и начинает вытеснять газ через клапан

5 наружу. Весь процесс непрерывно повторяется.

Для получения высокого вакуума применяются **диффузионные насосы** (рабочее вещество— ртуть или масло), которые не способны откачивать газ из сосудов начиная с атмосферного давления, но способны создавать добавочную разность давлений, поэтому их употребляют вместе с

форвакуумными насосами. Рассмотрим схему действия диффузионного насоса (рис. 73). В колбе ртуть нагревается, пары ртути, поднимаясь по трубке 1, вырываются из сопла 2 с большой скоростью, увлекая за собой молекулы газа из откачиваемого сосуда (в нем создан предварительный вакуум).

Эти пары, попадая затем в «водяную рубашку», конденсируются и стекают обратно в резервуар, а захваченный газ выходит в пространство (через трубку 3), в котором уже создан форвакуум. Если применять многоступенчатые насосы (несколько сопел расположены последовательно), то реально при хороших уплотнениях можно с помощью них получить разрежение до 10^{-7} мм рт. ст.

Для дальнейшего понижения давления применяются так называемые «ловушки». Между диффузионным насосом и откачиваемым объектом располагают специально изогнутое колено (1 или 2) соединительной трубки (ловушку), которую охлаждают жидким

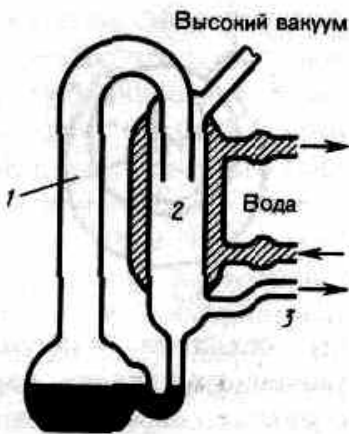


Рис. 73

азотом (рис.74). При такой температуре пары ртути (масла) вымораживаются и давление в откачиваемом сосуде понижается приблизительно на 1 — 2 порядка. Описанные ловушки называют **охлаждаемыми**; можно применять также **неохлаждаемые ловушки**. Специальное рабочее вещество (например, алюмогель) помещают в один из отростков соединительной трубки вблизи откачиваемого

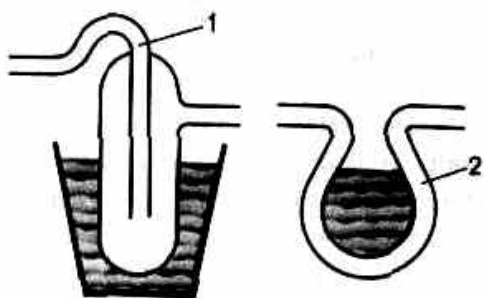


Рис. 74

состоянии не обладает внутренним трением. Отсутствие соударений между молекулами разреженного газа отражается также на механизме теплопроводности. Если при обычных давлениях перенос энергии молекулами производится «эстафетой», то при ультраразрежении каждая молекула *сама* должна перенести энергию от одной стенки сосуда к другой. Явление уменьшения теплопроводности вакуума при понижении давления используется на практике для создания тепловой изоляции. Например, для уменьшения теплообмена между телом и окружающей средой тело помещают в сосуд **Дьюара**, имеющий двойные стенки, между которыми находится разреженный воздух, теплопроводность которого очень мала.

Рассмотрим два сосуда 1 и 2, поддерживаемых соответственно при температурах T_1 и T_2 (рис. 75) и соединенных между собой трубкой.

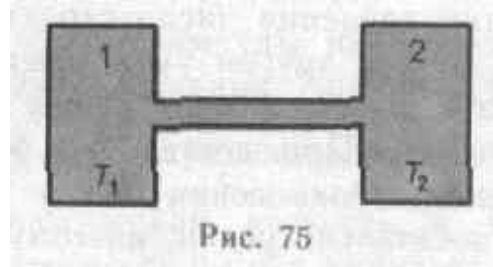


Рис. 75

Если длина свободного пробега молекул гораздо меньше диаметра соединительной трубки ($\langle l \rangle \ll d$), то стационарное состояние газа характеризуется равенством давлений в обоих сосудах ($p_1 = p_2$). Стационарное же состояние ультраразреженного газа ($\langle l \rangle \gg d$), находящегося в двух сосудах, соединенных трубкой, возможно лишь в том случае, когда встречные потоки частиц, перемещающихся из одного сосуда в другой, одинаковы, т. е.

$n_1 \langle v_1 \rangle = n_2 \langle v_2 \rangle$, (49.1) где n_1 и n_2 — концентрации молекул в обоих сосудах, $\langle v_1 \rangle$ и $\langle v_2 \rangle$ — средние скорости молекул. Учитывая, что $n = p/(kT)$ и $\langle v \rangle = \sqrt{(8RT)/(\pi M)}$, из условия (49.1) получаем

$$p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2}, \quad (49.2)$$

т. е. в условиях высокого вакуума выравнивания давлений не происходит. Если в откачанный стеклянный баллон (рис. 76) на пружину 1 насадить слюдяной листочек 2, одна сторона которого зачернена, и освещать его, то возникнет разность температур между светлой и зачерненной поверхностями листочка.

Из выражения (49.2) следует, что в данном случае разным будет и давление, т. е. молекулы от зачерненной поверхности будут отталкиваться с большей силой, чем от светлой, в результате чего листочек отклонится. Это явление называется **радиометрическим эффектом**. На радиометрическом эффекте

основано действие **радиометрического манометра**.

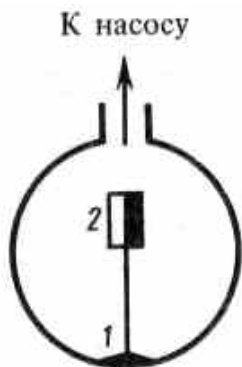


Рис. 76