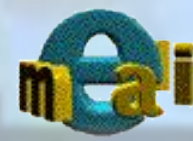
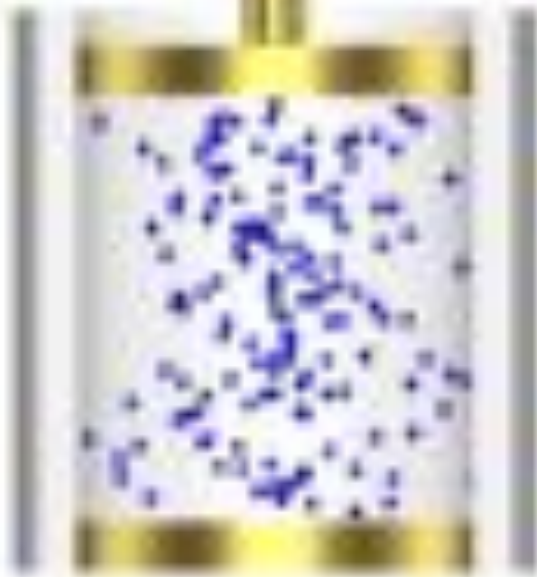


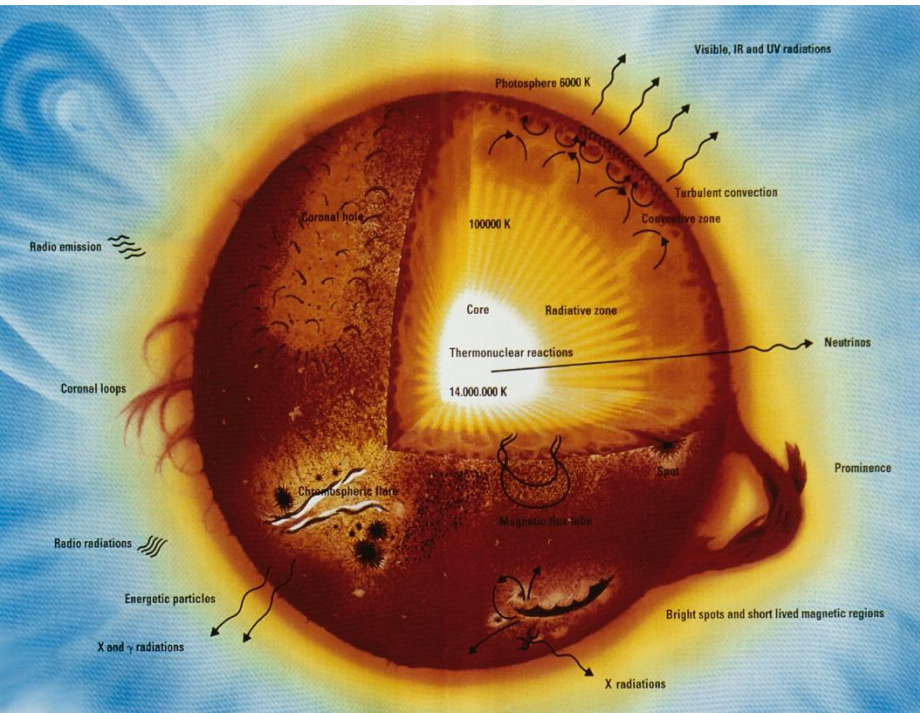
Сегодня \*

Сегодня \*



ТЛУ

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ТЕРМОДИНАМИКА



# Тема 3. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

- 3.1. Явления переноса в газах
- 3.2. Число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул в газах
- 3.3. Диффузия газов
- 3.4. Внутреннее трение. Вязкость газов
- 3.5. Теплопроводность газов
- 3.6. Коэффициенты переноса и их зависимость от давления
- 3.7. Понятие о вакууме

Под *идеальным газом* мы будем понимать газ, для которого:

- 1) радиус взаимодействия двух молекул много меньше среднего расстояния между ними (молекулы взаимодействуют только при столкновении);*
- 2) столкновения молекул между собой и со стенками сосуда – абсолютно упругие (выполняются законы сохранения энергии и импульса);*
- 3) объем всех молекул газа много меньше объема, занятого газом.*

## 1.3. Температура и средняя кинетическая энергия теплового движения молекул

Из опыта известно, что если привести в соприкосновение два тела: горячее и холодное, то через некоторое время их температуры выровняются. **Что перешло от одного тела к другому?**

Раньше, во времена Ломоносова и Лавуазье считали, что носителем тепла является некоторая жидкость – *теплород*.

На самом деле – ничего не переходит, только **изменяется средняя кинетическая энергия** – энергия движения молекул, из которых состоят эти тела.

Именно средняя кинетическая энергия атомов и молекул служит характеристикой системы в состоянии равновесия.

Это свойство позволяет определить параметр состояния, выравнивающийся у всех тел, контактирующих между собой, как величину, пропорциональную средней кинетической энергии частиц в сосуде.

Чтобы связать энергию с температурой, Больцман ввел коэффициент пропорциональности  $k$ , который впоследствии был назван его именем:

$$T = \frac{2}{3k} \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$$

где  **$k$  – постоянная Больцмана**  
 $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ .



Величину  $T$  называют *абсолютной температурой* и измеряют в градусах Кельвина ( $K$ ). Она служит *мерой кинетической энергии теплового движения частиц идеального газа*. Из (1.3.1) получим:

$$\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

Формула (1.3.2) применима для расчетов на одну молекулу идеального газа.

Обозначим  $R = kN_A$ ,

где  $R$  – *универсальная газовая постоянная*:

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$



Тогда

$$\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} N_A = \frac{3}{2} k N_A T,$$

следовательно,

$$\boxed{\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} RT} \quad (1.3.3)$$

– это формула для молярной массы газа.

Так как температура определяется средней энергией движения молекул, то она, как и давление, является *статистической* величиной, то есть параметром, проявляющимся в результате совокупного действия огромного числа молекул. Поэтому не говорят: «температура одной молекулы», нужно сказать: «энергия одной молекулы, но температура газа».

*Основное уравнение молекулярно-кинетической теории* можно записать по другому.

Так как  $P = 2/3n \langle E_k \rangle$ ,  $\langle E_k \rangle = 3/2kT$

Отсюда  $P = nkT$

В таком виде ***основное уравнение молекулярно-кинетической теории*** употребляется чаще.

В физике и технике *за абсолютную шкалу температур принята шкала Кельвина*, названная в честь знаменитого английского физика, **лорда Кельвина**.

1 К – одна из основных единиц системы СИ

Кроме того, используются и другие шкалы:

– *шкала Фаренгейта* (немецкий физик 1724 г.) – точка таянья льда  $32^{\circ}\text{F}$ , точка кипения воды  $212^{\circ}\text{F}$ .

– *шкала Цельсия* (шведский физик 1842г.) – точка таянья льда  $0^{\circ}\text{C}$ , точка кипения воды  $100^{\circ}\text{C}$ .

$$0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ К.}$$

На рис.1.5 приведено сравнение разных темп. шкал.

## 3.1. Явления переноса в газах

Из прошлых лекций мы знаем, что молекулы в газе движутся со скоростью звука, с такой же скоростью движется пуля. Однако, находясь в противоположном конце комнаты, запах разлитой пахучей жидкости мы почувствуем через сравнительно большой промежуток времени. Это происходит потому, что молекулы движутся хаотически, сталкиваются друг с другом, траектория движения у них ломанная.

Рассмотрим некоторые явления, происходящие в газах.

*Распространение молекул примеси в газе от источника называется диффузией.*

В состоянии равновесия температура  $T$  и концентрация  $n$  во всех точках системы одинакова. При отклонении плотности от равновесного значения в некоторой части системы возникает движение компонент вещества в направлениях, приводящих к выравниванию концентрации по всему объему системы.

Связанный с этим движением перенос вещества обусловлен *диффузией*.  
*Диффузионный поток будет пропорционален градиенту концентрации:*

$$J \sim \frac{dn}{dx}$$

Если какое либо тело движется в газе, то оно сталкивается с молекулами газа и сообщает им импульс. С другой стороны, тело тоже будет испытывать соударения со стороны молекул, и получать собственный импульс, но направленный в противоположную сторону. Газ ускоряется, тело тормозится, то есть, ***на тело действуют силы трения***. Такая же сила трения будет действовать и между двумя соседними слоями газа, движущимися с разными скоростями.



Это явление носит название *внутреннее трение* или *вязкость* газа, причём *сила трения пропорциональна градиенту скорости*:

$$F_{\text{тр}} \sim \frac{dv}{dx} \quad (3.1.1)$$

Если в соседних слоях газа создана и поддерживается разность температур, то между ними будет происходить обмен тепла. Благодаря хаотическому движению, молекулы в соседних слоях будут перемешиваться и, их средние энергии будут выравниваться.

Происходит *перенос энергии от более нагретых слоев к более холодным.*

*Перенос энергии от более нагретых слоев к более холодным*

*называется теплопроводностью.*

*Поток тепла пропорционален градиенту температуры:*

$$Q \sim \frac{dT}{dx} \quad (3.1.2)$$

В состоянии равновесия в среде, содержащей заряженные частицы, потенциал электрического поля в каждой точке соответствует минимуму энергии системы. При наложении внешнего электрического поля возникает неравновесное движение электрических зарядов в таком направлении, чтобы минимизировать энергию системы в новых условиях.

Связанный с этим движением **перенос** электрического заряда называется **электропроводностью**, а само направленное движение зарядов – **электрическим током**.

*В процессе диффузии, при тепло и электропроводности происходит перенос вещества, а при внутреннем трении – перенос энергии.*

В основе этих явлений лежит один и тот же механизм – хаотическое движение молекул. Общность механизма, обуславливающего все эти явления переноса, приводит к тому, что их закономерности должны быть похожи друг на друга.

## 3.2. Число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул в газах

Обозначим  $\lambda_i$  — длина свободного пробега молекулы.

Медленность явлений переноса, например диффузии ароматических веществ — «распространение запаха», — при относительно высокой скорости теплового движения молекул ( $10^3$  м/с) объясняется столкновениями молекул.

Расстояние, проходимое молекулой в среднем без столкновений, называется *средней длиной свободного пробега*:

$$\langle \lambda \rangle = v_{\text{ср}} \tau,$$

$v_{\text{ср}}$  – средняя скорость теплового движения,  
 $\tau$  – среднее время между двумя столкновениями.

Именно  $\langle \lambda \rangle$  – средняя длина свободного пробега, нас и интересует (рисунок 3.1).



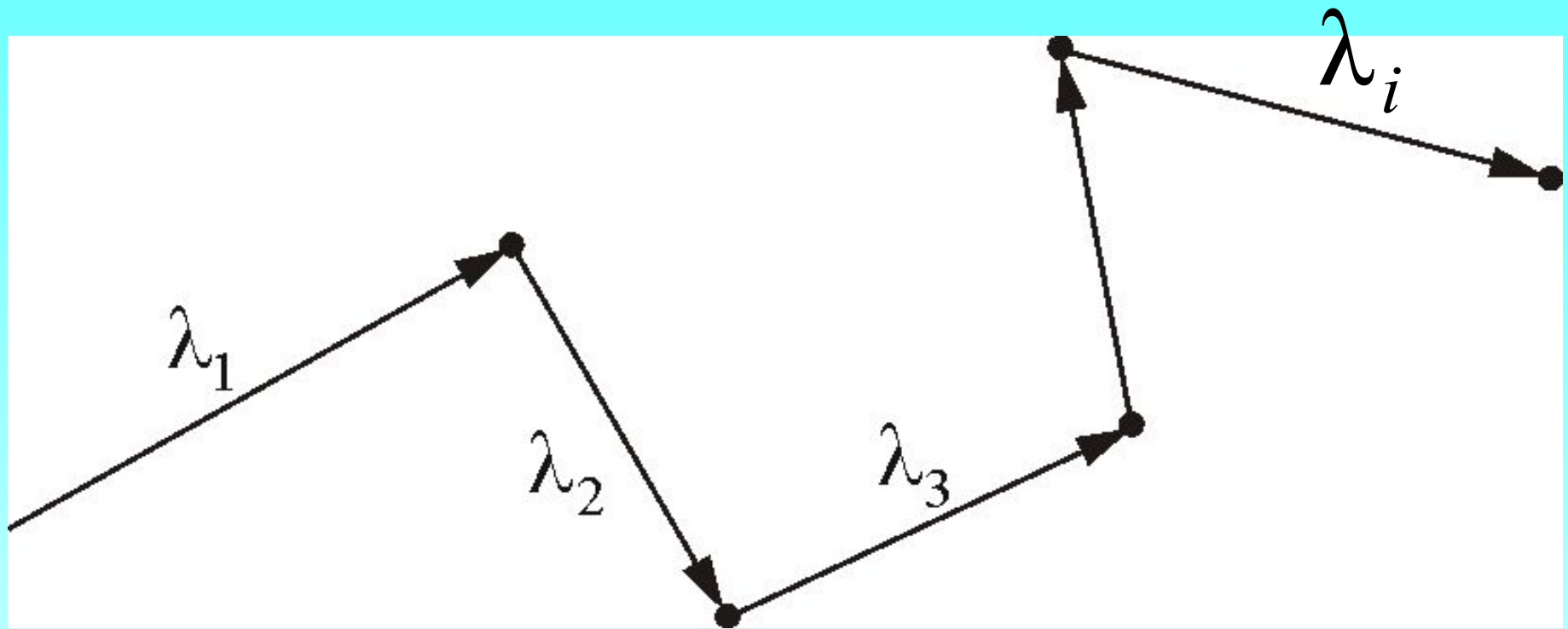
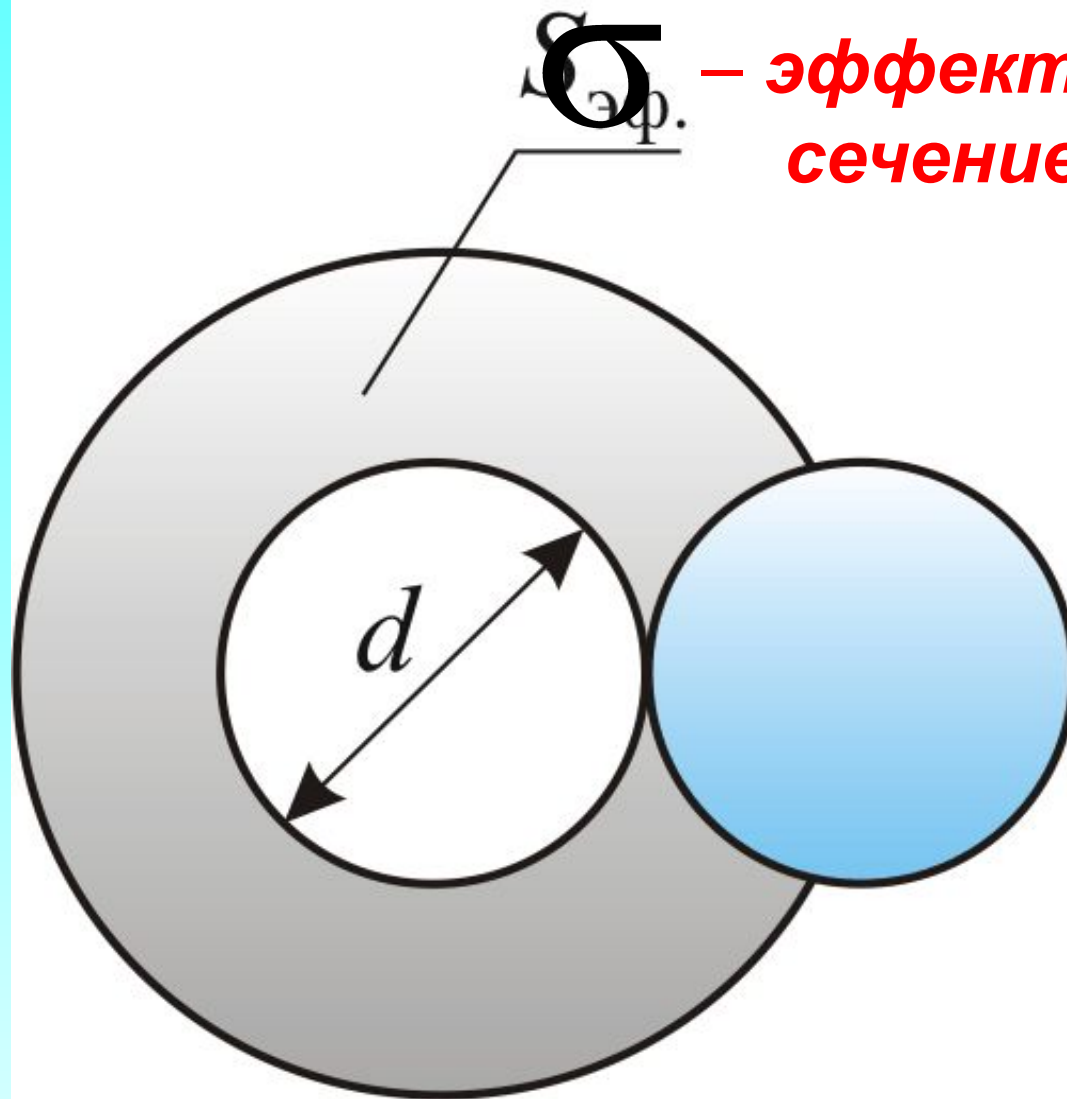


Рисунок 3.1

Модель идеального газа – твёрдые шарики одного диаметра, взаимодействующие между собой только при столкновении.

Обозначим  $\sigma$  – *эффективное сечение молекулы* – *полное поперечное сечение рассеяния*, характеризующее столкновение между двумя молекулами (рисунок 3.2).



$\sigma_{\text{эф.}}$  – эффективное сечение молекулы

Рисунок 3.2

$\sigma = \pi d^2$  – площадь в которую не может проникнуть центр любой другой молекулы.

За одну секунду молекула проходит путь, равный средней арифметической скорости  $\langle v \rangle$

За ту же секунду молекула претерпевает  $\nu$  столкновений.

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\nu}$$

## *Подсчитаем число столкновений $\nu$ .*

Вероятность столкновения трех и более молекул бесконечно мала.

Предположим, что все молекулы застыли, кроме одной. Её траектория будет представлять собой ломаную линию. Столкновения будут только с теми молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра радиусом  $d$  (рисунок 3.3).

Путь, который пройдет молекула за одну секунду, равен длине цилиндра  $\langle v' \rangle$

$\langle v' \rangle \sigma$  - объём цилиндра

$n$  - число молекул в единице объёма

**среднее число столкновений в одну секунду:**

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

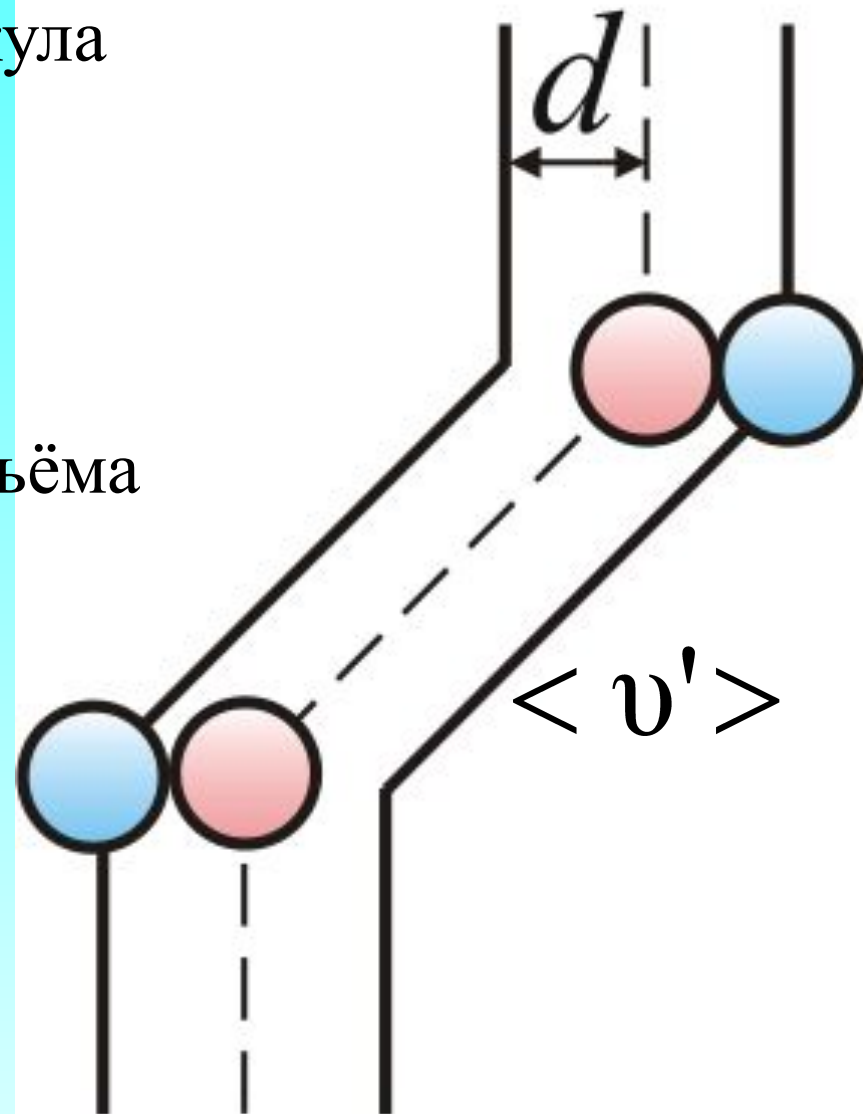


Рисунок 3.3

На самом деле, **все молекулы движутся** (и в сторону и навстречу друг другу), поэтому **число соударений определяется средней скоростью движения молекул относительно друг друга**  $\langle v \rangle$

По закону сложения случайных величин:

$$\langle v' \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle + \langle v^2 \rangle} = \sqrt{2 \langle v^2 \rangle} = \langle v \rangle \sqrt{2}.$$

Так как  $\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\nu}$  - средняя длина свободного пробега

Тогда:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}.$$

Из уравнения состояния идеального газа выразим  $n$  через давление  $P$  и температуру  $T$

Так как  $P = nkT$ , то есть  $n = \frac{P}{kT}$ , тогда

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2\pi}d^2 P} = \frac{kT}{\sqrt{2\sigma}P}.$$



Таким образом, при заданной температуре, средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению  $P$ :

$$\langle \lambda \rangle \sim \frac{1}{P}$$

Например:  $d = 3 \text{ \AA} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,

$$P = 1 \text{ атм.}, \quad T = 300 \text{ К}, \quad \langle \lambda \rangle = 10^{-7} \text{ м}$$

а, т.к.  $\langle v \rangle = 10^3 \text{ м/с}$

$$v = \frac{10^3}{10^{-7}} \text{ столкновений.}$$

## 3.3. Диффузия газов

Диффузия от латинского *diffusio* – распространение, растекание – взаимное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга, вследствие теплового движения частиц вещества.

Диффузия происходит в направлении уменьшения концентрации вещества и ведет к его равномерному распределению по занимаемому объему.

Диффузия имеет место в газах, жидкостях и твердых телах.

Наиболее быстро диффузия происходит в газах, медленнее в жидкостях, еще медленнее в твердых телах, что обусловлено характером движения частиц в этих средах.

Для газа *диффузия – это распределение молекул примеси от источника* (или взаимная диффузия газа).

Обозначим:  $D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle$  – *коэффициент диффузии.*

Тогда *диффузионный поток* будет равен:

$$J = -D \frac{dn}{dx}, \quad (3.3.2)$$

или в общем случае (в трёхмерной системе)

$$J = -D \operatorname{grad} n \quad (3.3.3)$$

– *уравнение Фика.*

$$J = -D \operatorname{grad} n$$

Из *уравнения Фика* видно, что *диффузионный поток, направлен в сторону уменьшения концентрации.*

При этом коэффициент диффузии  $D$  численно равен диффузионному потоку через единицу площади в единицу времени при  $\operatorname{grad} n = 1$

Измеряется коэффициент диффузии  $D$  в  $\text{м/с}^2$ .

Молекулы участвуют в тепловом движении, они будут переходить из слоя в слой. При этом они будут переносить с собой добавочный импульс, который будет определяться молекулами того слоя, куда перешла молекула.

*Перемешивание молекул разных слоёв приводит к выравниванию дрейфовых скоростей разных слоёв, что и проявляется макроскопически как действие сил трения между слоями.*

*Сила, действующая на единицу площади поверхности, разделяющей два соседних слоя газа:*  $f = -\eta \frac{dv}{dx}$ .

Или, в общем виде

$$f = -\eta \operatorname{grad} \overset{\nabla}{v}.$$

Это *уравнение Ньютона*.

Здесь  $\eta$  – *коэффициент вязкости*:

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle n m_0 = D \rho, \quad (3)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $\rho$  – плотность газа

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle n m_0 = D\rho,$$

*Физический смысл коэффициента*

*вязкости  $\eta$  в том, что он численно равен импульсу, переносимому в единицу времени через единицу площади при градиенте скорости равном единице.*



## 3.5. Теплопроводность газов

Учение о теплопроводности начало развиваться в XVIII в. и получило свое завершение в работах французского ученого **Ж. Фурье** (1786 – 1830), опубликовавшего в 1822 г. книгу «Аналитическая теория теплоты».

$$q = -\chi \frac{dT}{dx}$$

$$q = -\chi \text{ grad } T \quad (3.5.1)$$

– *уравнение теплопроводности Ж. Фурье.*

Здесь  $q$  – *тепловой поток*;

$\chi$  – *коэффициент теплопроводности*,

равный:

$$\chi = \frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle = n \frac{i}{2} k \quad \text{или} \quad (3.5.2)$$

$$\chi = \frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle \rho C_{V_{\text{уд}}} \quad (3.5.3)$$

$$\chi = \frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle \rho C_{V_{\text{уд}}}$$

$v_T$  – тепловая скорость молекул;

$C_{V_{\text{уд}}}$  – удельная теплоемкость при постоянном объеме.

Найдем размерность коэффициента теплопроводности:

$$[\chi] = \frac{q dx}{dT} = \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{с}} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^3 \cdot \text{К}}$$

## 3.6. Уравнения и коэффициенты переноса

Сопоставим уравнения переноса

$$J = -D \text{grad } n$$

$$J = -D \frac{dn}{dx}$$

*Уравнение Фика для диффузии.*

*Коэффициент диффузии*

$$D = \frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle$$

$$f_{\text{тр}} = -\eta \operatorname{grad} v$$

или

$$f_{\text{тр}} = -\eta \frac{dv}{dx}$$

*Уравнение Ньютона  
для трения.*

*Коэффициент вязкости:*

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle n m_0 = D\rho.$$

$$q = -\chi \text{ grad}T$$

или

$$q = -\chi \frac{dT}{dx}$$

**Уравнение Фурье  
для теплопроводности.**

**Коэффициент теплопроводности:**

$$\chi = \frac{1}{3} \lambda \langle v_T \rangle \rho C_{\text{уд}} = D \rho C_{\text{уд}}$$

Все эти законы были установлены опытно, задолго до обоснования молекулярно-кинетической теорией.

Эта теория позволила установить, что внешнее сходство уравнений обусловлено общностью лежащих в их основе молекулярного механизма перемешивания молекул в процессе их теплового хаотического движения.

Однако к концу XIX века, несмотря на блестящие успехи молекулярно-кинетической теории ей недоставало твёрдой опоры – прямых экспериментов, доказывающих существование атомов и молекул. Это дало возможность некоторым, философам, проповедовавшим субъективный идеализм заявлять, что схожесть формул – это произвол учёных, упрощённое математическое описание явлений.



Но это конечно не так. Все выше  
указанные коэффициенты связаны между  
собой и все выводы молекулярно –  
кинетической теории подтверждены опытно.

## *Зависимость коэффициентов переноса от давления $P$*

Так как скорость теплового движения молекул  $v_T \sim \sqrt{T}$  и не зависит от давления  $P$ , а коэффициент диффузии  $D \sim \lambda$ , то и зависимость  $D$  от  $P$  должна быть подобна зависимости  $\lambda(P)$ .

При обычных давлениях и в разряженных газах

$$D \sim \frac{1}{P}$$

в высоком вакууме  $D = \text{const.}$

С ростом давления  $\lambda$  уменьшается и затрудняется диффузия ( $D \rightarrow 0$ ).

В вакууме и при обычных давлениях отсюда,  $\eta \sim P$  и  $\chi \sim P$

С увеличением  $P$  и  $\rho$ , повышается число молекул переносящих импульс из слоя в слой, но зато уменьшается расстояние свободного пробега  $\lambda$ . Поэтому, вязкость  $\eta$  и теплопроводность  $\chi$ , при высоких давлениях, не зависят от  $P$  ( $\eta$  и  $\chi - \text{const}$ ).

Все эти результаты подтверждены экспериментально (Рис 3.7).

На рисунке 3.7 показаны зависимости коэффициентов переноса и  $\lambda$  от давления  $P$ . Эти зависимости широко используют в технике (например, при измерении вакуума).

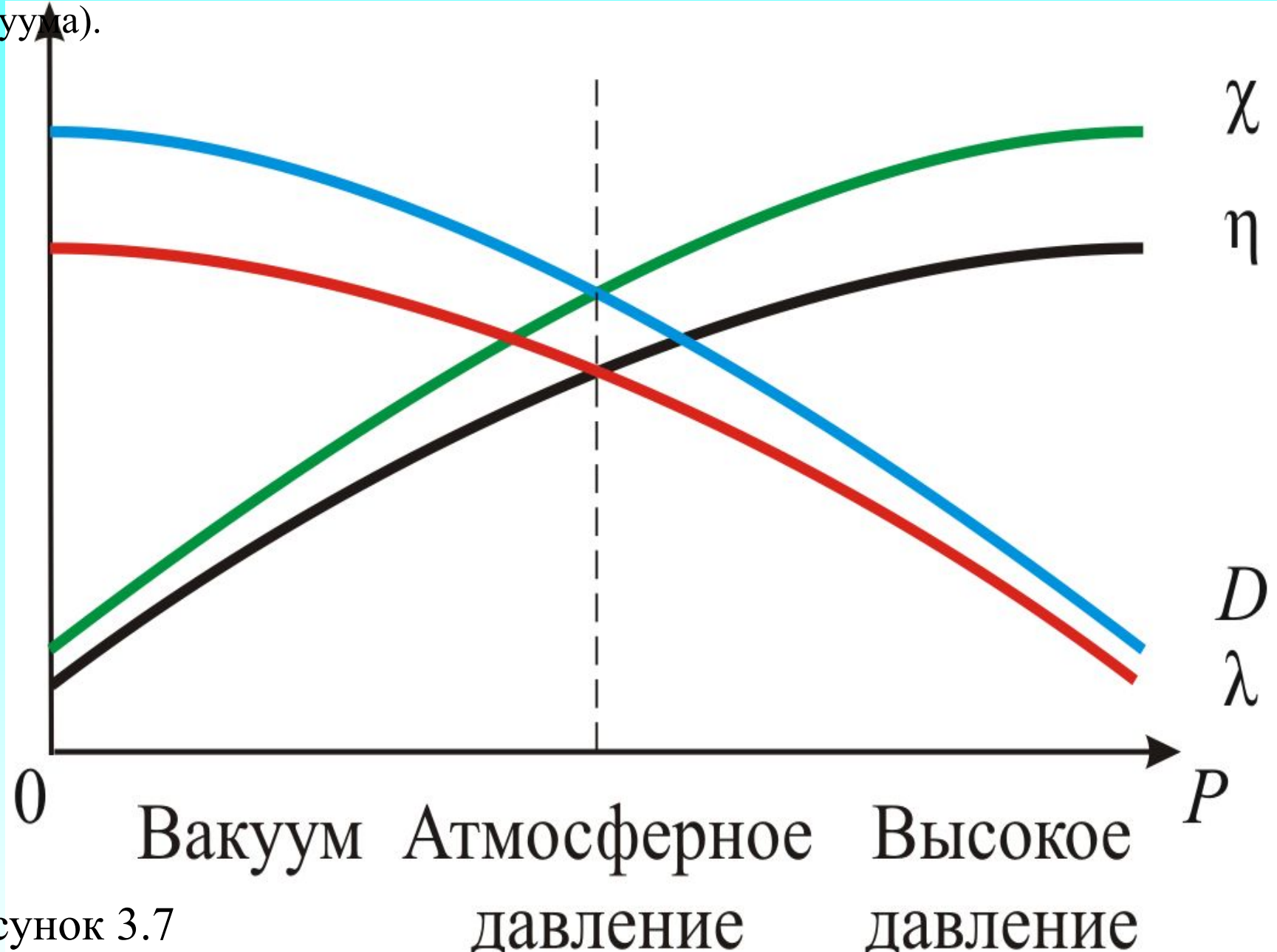


Рисунок 3.7

# **Молекулярное течение. Эффузия газов**

*Молекулярное течение* – течение газов в условиях вакуума, то есть когда молекулы не сталкиваются друг с другом.

Течение газа в условиях вакуума через отверстие (под действием разности давлений) называется *эффузией газа*.

В вакууме происходит передача импульса непосредственно стенкам сосуда, то есть, происходит трение газа о стенки сосуда.

Трение перестаёт быть внутренним, и понятие вязкости теряет свой прежний смысл (как трение одного слоя газа о другой).

Как при молекулярном течении, так и при эффузии, количество протекающего в единицу времени газа обратно пропорционально корню квадратному из молярной массы:

$$n \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}}$$

Эту зависимость тоже широко используют в технике, например – для разделения изотопов газа  $U^{235}$  (отделяют от  $U^{238}$ , используя газ  $UF_6$ ).

## 3.7. Понятие о вакууме

Газ называется **разреженным**, если его плотность столь мала, что средняя длина свободного пробега молекул  $\langle \lambda \rangle$  может быть сравнима с линейными размерами  $l$  сосуда, в котором находится газ.

Такое состояние газа называется **вакуумом**.

Различают следующие **степени вакуума**:

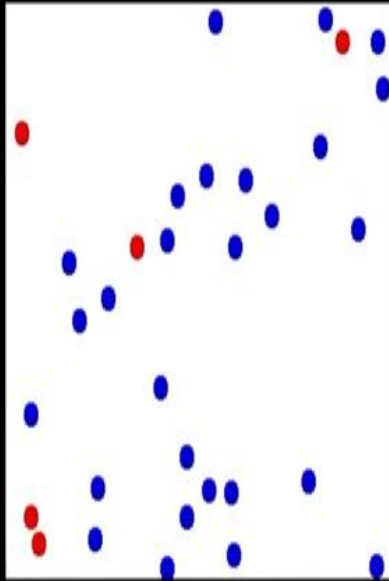
сверхвысокий ( $\langle \lambda \rangle \gg l$ ),

высокий ( $\langle \lambda \rangle > l$ ),

средний ( $\langle \lambda \rangle \approx l$ ) и низкий вакуум.

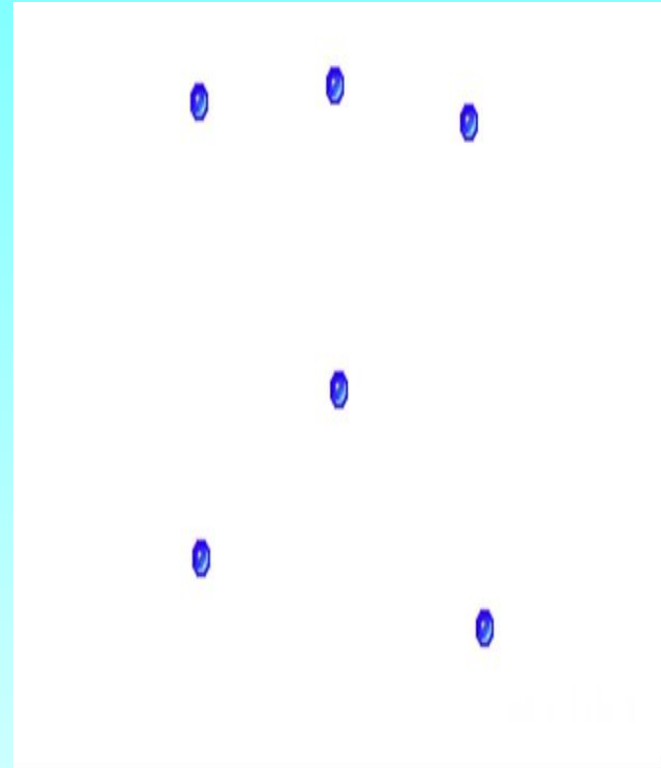


# Плотный воздух



[www.chipdip.ru](http://www.chipdip.ru)

# Разряженный воздух



Свойства разряженных газов отличаются от свойств неразряженных газов. Это видно из таблицы, где приведены некоторые характеристики различных степеней 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 $\text{м}^{-3}$ )	$10^{25}$ – $10^{22}$	$10^{22}$ – $10^{19}$	$10^{19}$ – $10^{13}$	$10^{13}$ и менее
Зависимость от давления коэффициентов $\chi$ и $\eta$	Не зависят от давления	Определяется параметром $\frac{\langle \lambda \rangle}{l}$	Прямо пропорциональны давлению	Теплопроводность и вязкость практически отсутствуют

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.

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 разряжения применяются вакуумные насосы, позволяющие получить предварительное разряжение (форвакуум) до  $\approx 0,13$  Па, а также вакуумные насосы и лабораторные приспособления, позволяющие получить давление до  $13,3$  мкПа –  $1,33$  пПа ( $10^{-7}$  –  $10^{-14}$  мм рт.ст.).



[www.chipdip.ru](http://www.chipdip.ru)