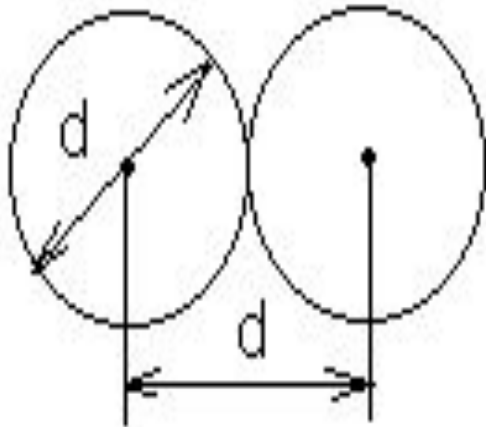




**ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА.
РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ,
ЖИДКОСТИ И ТВЕРДЫЕ
ТЕЛА**

Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул.

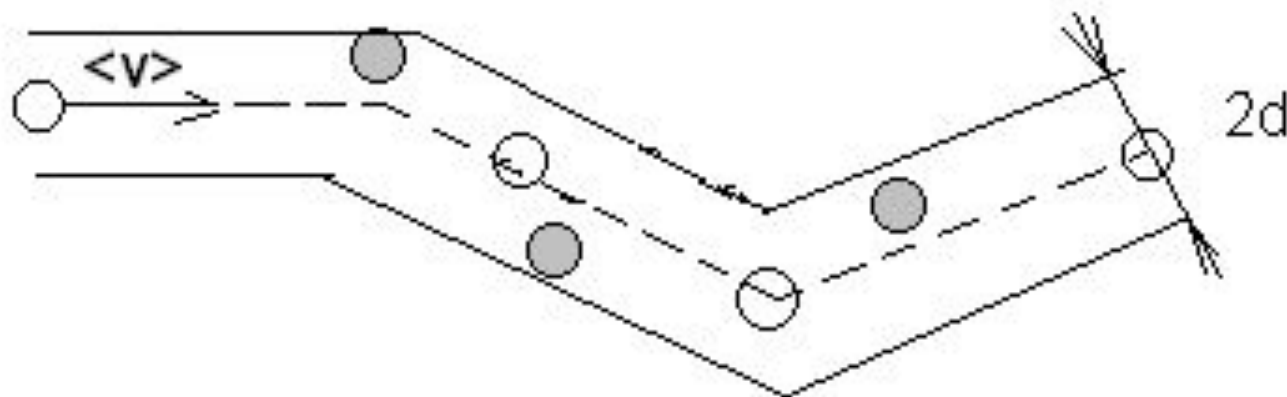


Наименьшее расстояние d , на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется **эффективным диаметром молекулы**. За время между двумя последовательными столкновениями молекула газа движется равномерно и прямолинейно, проходя при этом некоторый путь λ , называемый длиной свободного пробега. Длина свободного пробега – случайная величина, подчиняющаяся вероятностному закону. Поэтому вводится **средняя длина свободного пробега** $\langle \lambda \rangle$ - среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями.

Средний путь, проходимый молекулой за единицу времени, численно равен модулю средней скорости $\langle v \rangle$. Если среднее число столкновений, испытываемых молекулой за единицу времени, равно $\langle z \rangle$, то средняя длина свободного пробега равна $\langle \lambda \rangle = \langle v \rangle / \langle z \rangle$ (1).

Подсчитаем $\langle z \rangle$, введя упрощения:

- 1) молекулы – упругие шарики диаметром d ;
- 2) все молекулы неподвижны, кроме рассматриваемой, которая движется со скоростью $\langle v \rangle$.



Среднее число столкновений за 1 с равно числу молекул в объеме этого 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 1 с). Тогда среднее число столкновений $\langle z \rangle = n \pi d^2 \langle v \rangle$. Расчеты показывают, что при учете движения других молекул

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

Тогда средняя длина свободного пробега

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (3). \text{ Т.к. } n = p/kT, \text{ то}$$

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (4)$$

Область давлений, при которых длина свободного пробега равна или превышает размеры сосуда, в котором находится газ, характеризует состояние газа, называемое **вакуумом**.

Явления переноса

Теплопроводность – процесс выравнивания температуры газа, сопровождающийся направленным переносом энергии из более нагретых слоев в менее нагретые. 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 (температур).

Перенос энергии в форме теплоты подчиняется закону Фурье:

$$dQ = -\chi \frac{dT}{dx} dS dt \quad (5),$$

где dS – элементарная площадка, через которую переносится энергия; dt – элементарное время, за которое эта энергия была перенесена; χ – коэффициент теплопроводности;

$\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры, равный скорости изменения температуры на единицу длины x в направлении нормали к площадке dS .

Физ.смысл теплопроводности: коэффициент теплопроводности численно равен количеству тепла, переносимому за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярно к градиенту температуры, при единичном градиенте температуры

$$\chi = \frac{dQ}{\left| \frac{dT}{dx} \right| dS dt} \quad (6).$$

Согласно кинетической теории газов коэффициент теплопроводности можно рассчитать:

$$\chi = \frac{1}{3} c_v \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \quad (7),$$

где c_v – удельная теплоемкость при постоянном объеме, ρ – плотность газа, $\langle v \rangle$ - средняя скорость теплового движения молекул, $\langle \lambda \rangle$ - средняя длина свободного пробега.

Диффузия – процесс перемешивания молекул, сопровождающийся переносом массы из мест с большей концентрацией данных молекул в места с меньшей концентрацией этих молекул. Может протекать в газах, жидкостях и твердых телах.

Взаимная диффузия – перемешивание газов, входящих в газовую смесь. Взаимная диффузия возникает при наличии неравномерного распределения молекул газов, входящих в смесь.

Самодиффузия – диффузия молекул некоторого газа в среде молекул этого же газа («меченые» радиоактивные атомы) В процессе диффузии переносится масса, а изменяющейся величиной является плотность диффундирующего газа ρ .

Уравнение диффузии для химически однородного газа подчиняется закону Фика:

$$dM = -D \frac{d\rho}{dx} dSdt \quad (8),$$

где D – коэффициент диффузии, $\frac{d\rho}{dx}$ – градиент плотности,

равный скорости изменения плотности на единицу длины x в направлении нормали к этой площадке.

Знак « - » показывает, что перенос массы происходит в направлении убывания плотности.

Физ.смысл диффузии: коэффициент диффузии численно равен массе, перенесенной за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к градиенту плотности диффундирующего газа, при единичном градиенте этой плотности

$$D = \frac{dM}{\left| \frac{d\rho}{dx} \right| dS dt} \quad (9).$$

Согласно кинетической теории газов коэффициент диффузии можно рассчитать:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \quad (10).$$

Внутреннее трение (вязкость) в газе – взаимодействие между слоями газа, движущимися с различными скоростями. Явление сопровождается переносом импульса направленного движения из более быстрых слоев в более медленные. В результате этого переноса между соприкасающимися слоями возникают силы внутреннего трения, тормозящие движение быстрого слоя и ускоряющие движение медленного.

Перенос импульса выражается уравнением Ньютона:

$$dp = -\eta \frac{dv}{dx} dSdt \quad (11),$$

где η – коэффициент внутреннего трения (коэффициент вязкости),

$\frac{dv}{dx}$ - градиент скорости. Знак « - » указывает, что импульс переносится в направлении убывания скорости.

Физ.смысл вязкости: коэффициент вязкости численно равен модулю импульса направленного движения молекул, перенесенному за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную к градиенту скорости направленного движения, при единичном градиенте этой скорости

$$\eta = \frac{dp}{\left| \frac{dv}{dx} \right| dS dt} \quad (12).$$

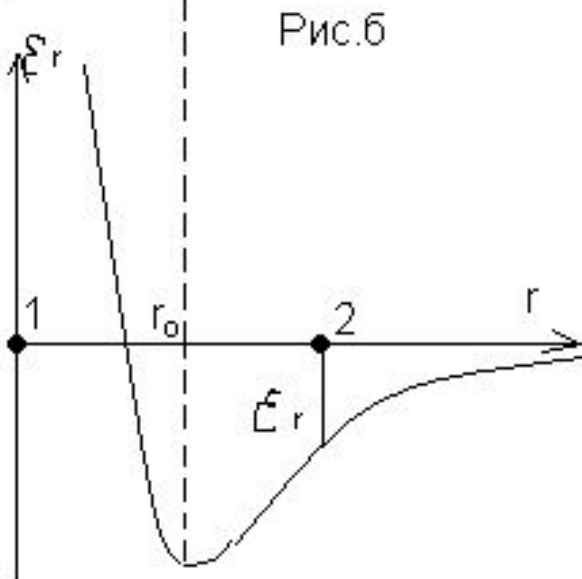
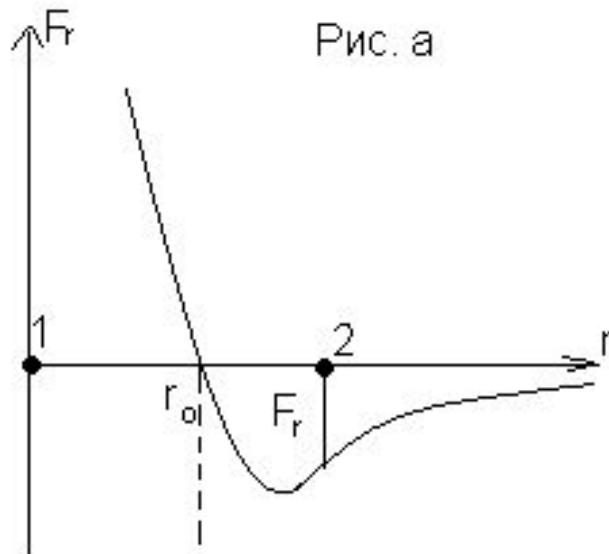
Согласно кинетической теории газов коэффициент вязкости можно рассчитать:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \quad (13).$$



РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ, ЖИДКОСТИ И ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

Межмолекулярное взаимодействие



Реальные газы – газы, свойства которых зависят от взаимодействия молекул. При их рассмотрении необходимо учитывать силы межмолекулярного взаимодействия.

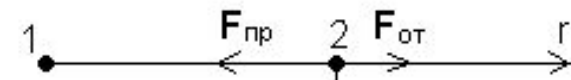


рис. а



рис. б

Рассмотрим две молекулы 1 и 2. Проведем через центры молекул ось r в направлении от 1 молекулы ко 2 (рис.а). $F_{пр} < 0$, $F_{от} > 0$. График зависимости сил от расстояний между молекулами рас.б. График проекции на ось r результирующей силы Рис.а. Из графика видно:

- 1) если $r < r_0$ – преобладают силы отталкивания,
- 2) если $r > r_0$ – преобладают силы притяжения,
- 3) если $r = r_0$ – равны.

Агрегатное состояние и характер теплового движения атомов и молекул вещества зависит от соотношения между средней кинетической энергией теплового движения $\langle \varepsilon_k \rangle$ и абсолютной величиной $|\varepsilon_{n \min}|$

1) Если $\langle \varepsilon_k \rangle \ll |\varepsilon_{n \min}|$, т.е. полная энергия велика и отрицательна.

Вещество находится в твердом кристаллическом состоянии. Запаса кинетической энергии молекул недостаточно для того, чтобы совершить работу против сил притяжения и удалиться на большое расстояние. Тепловое движение молекул проявляется в малых колебаниях около положения равновесия. Совокупность равновесных положений молекул образует кристаллическую решетку.

2) Если $\langle \varepsilon_k \rangle \gg |\varepsilon_{n \min}|$, т.е. полная энергия молекул положительна, то вещество находится в газообразном состоянии.

Средняя кинетическая энергия теплового движения велика и ее вполне достаточно для того, чтобы разорвать связи между молекулами, перевести их в почти свободное состояние. Удаляясь друг от друга, молекулы легко преодолевают силы притяжения, поэтому газ занимает весь предоставленный ему объем.

3) Если $\langle \varepsilon_k \rangle \approx |\varepsilon_{n \min}|$, то вещество находится в жидком состоянии, так как в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но не расходясь на расстояние, превышающее r_0 .

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса для моля газа – уравнение состояния реальных газов.

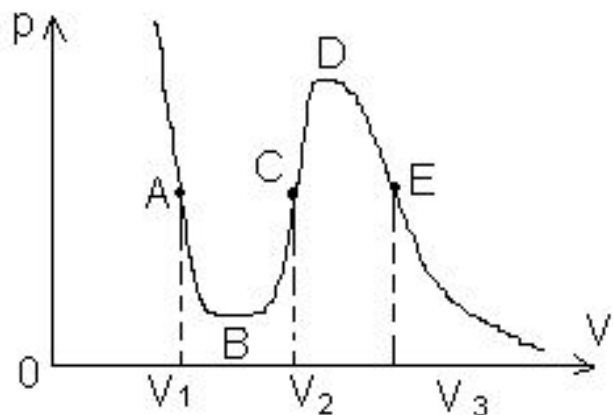
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT$$

(2), т.к. $V = \nu V_m \Rightarrow V_m = V/\nu$, тогда

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) \cdot \left(\frac{V}{\nu} - b \right) = RT \text{ или } \left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) \cdot (V - \nu \cdot b) = \nu RT$$

(3), где a и b – постоянные для каждого газа величины, определяемые опытным путем. Уравнение Ван-дер-Ваальса более точно, чем уравнение Менделеева – Клапейрона, но и оно приближенное.

Изотермы Ван-дер-Ваальса.



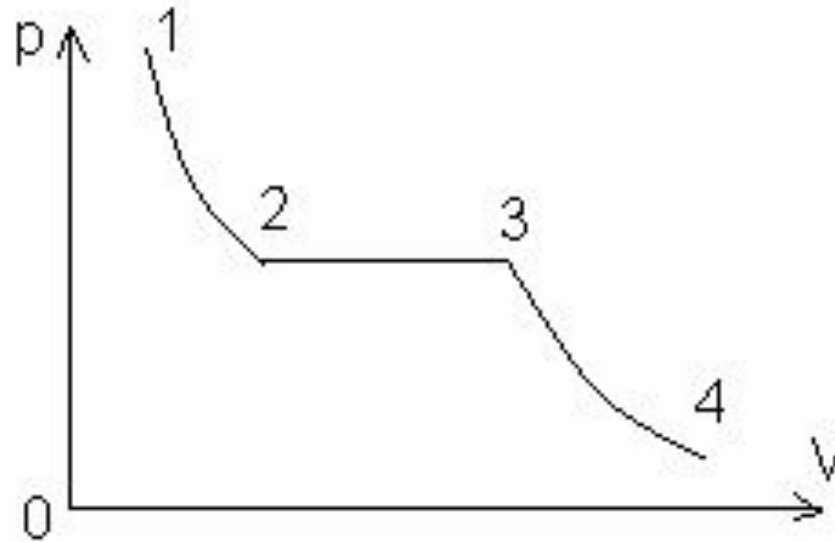
Из уравнения (2):

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = RT / \times V^2 \cdot p$$

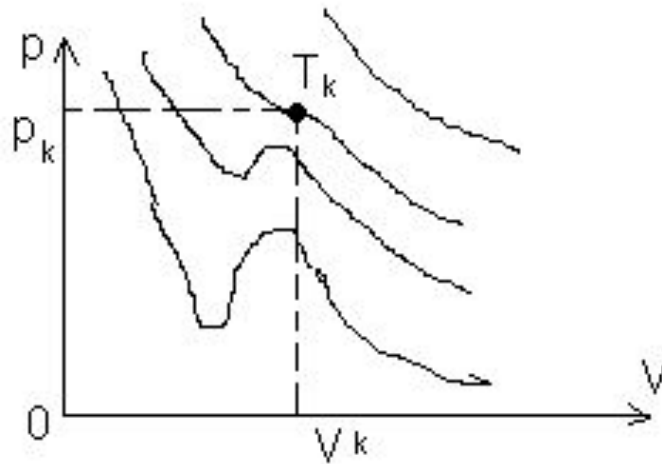
получим

$$V^3 - \left(\frac{RT + pb}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0$$

(4) - уравнение третьей степени относительно V . Из элементарной алгебры известно, что из трех корней либо все три, либо один корень вещественные (имеют физический смысл). Если имеем все три корня, то график функции (4) называется изотермой Ван-дер-Ваальса имеет вид:



Часть 4 – 3 отвечает газообразному состоянию, а часть 2 – 1 – жидкому. В состояниях, соответствующих горизонтальному участку изотермы 3 – 4, наблюдается равновесие жидкой и газообразной фаз вещества. Переход из газообразного состояния в жидкое теоретически должен происходить по изотерме EDCBA, но практически идет по изобаре 3 – 2, которая является реальной изотермой. При этом площадь фигур ABC и CDE равны.



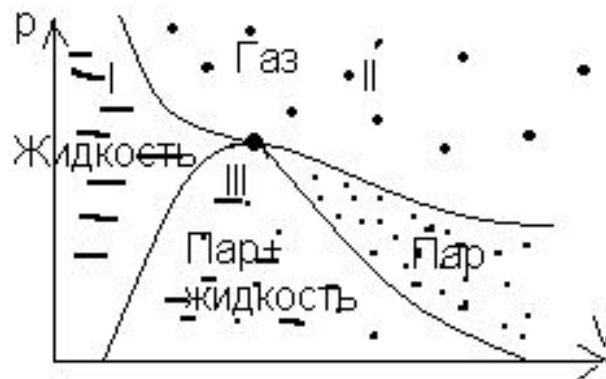
С ростом температуры область горбов и впадин на изотерме Ван-дер-Ваальса уменьшается. При некоторой температуре, называемой **критической** T_k , на изотерме имеется лишь одна точка перегиба, которая называется **критической точкой**. Соответствующие этой точке объем V_k и давление p_k называются также критическими. При температуре выше критической изотермы имеют вид гиперболы.

$$p_k V_k^3 = ab, 3p_k V_k^2 = a, 3p_k V_k = RT_k + p_k b$$

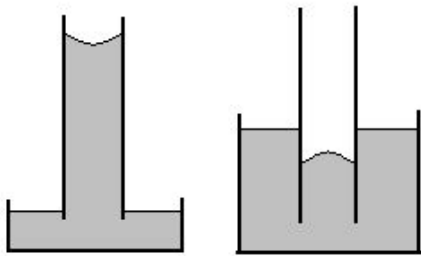
$$V_k = 3b, p_k = \frac{a}{27b^2}, T_k = \frac{8a}{27Rb}$$

Критическое состояние вещества – состояние, при котором исчезает всякое различие между жидкостью и ее насыщенным паром. Оно характеризуется следующими особенностями:

- 1) плотности жидкости и ее насыщенного пара одинаковы;
- 2) исчезают силы поверхностного натяжения;
- 3) теплота парообразования равна 0;
- 4) давление насыщенного пара данного вещества не может быть больше критического давления этого вещества;
- 5) объем вещества в жидком состоянии не может быть больше его критического объема;
- 6) при температурах выше критической вещество может существовать только в газообразном состоянии и никаким изотермическим сжатием его невозможно перевести в жидкое состояние.



Поверхностное натяжение, капиллярные явления



На каждую молекулу жидкости со стороны окружающих молекул действуют силы притяжения, быстро убывающие с расстоянием и с некоторого минимального расстояния силами притяжения между молекулами можно пренебречь. Это расстояние (10^{-9} м) называется радиусом молекулярного действия r .

поверхностная энергия: $\Delta E = \sigma \Delta S$ (1),

где σ – поверхностное натяжение, $[\sigma] = 1 \text{ Н/м}$. $\sigma = F / \Delta l$ (2).

Величина добавочного давления:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{R}$$

где R – радиус кривизны поверхности.

Твердые тела

Твердые тела характеризуются наличием значительных сил межмолекулярного взаимодействия и сохраняют постоянным не только свой объем, но и форму

Кристаллические тела делятся на две группы:

монокристаллы – частицы которых образуют единую кристаллическую решетку;

поликристаллы – состоят из множества беспорядочно ориентированных мелких монокристаллов.

Характерной особенностью монокристаллов является их анизотропность, т.е. зависимость физических свойств – упругих, механических, тепловых и т.д. – от направления.