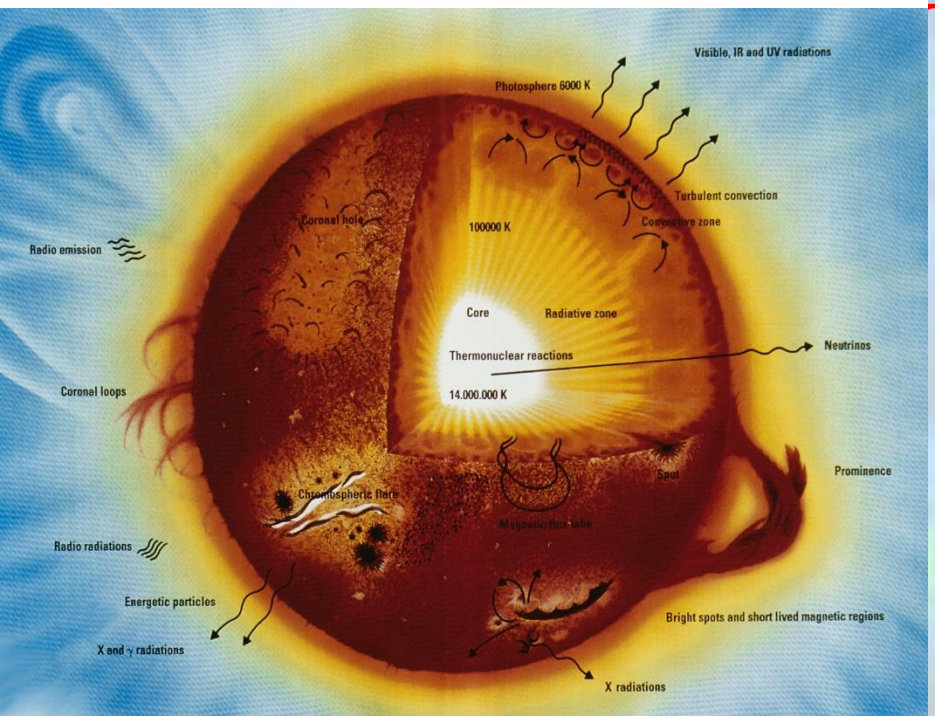
Сегодня *

Сегодня *



ТПУ

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 т
Больцман
ввел коэффициент пропор-
k, который
впоследствии был назван
его именем:

$$T = \frac{2}{3k}\frac{m_0 < \upsilon^2 >}{2}$$

где ***k – постоянная Больцмана***

$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж·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:

$$\frac{m_0 < \upsilon^2 >}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

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

$$\frac{m_0 < \upsilon^2 >}{2} N_A = \frac{3}{2} k N_A T,$$

следовательно,

$$\boxed{\frac{m_0 < \upsilon^2 >}{2} = \frac{3}{2} RT} \quad (1.3.3)$$

– 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 $P = 2/3n < E_k >$, $< E_k >= 3/2kT$

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°F, точка кипения воды 212°F.

– ***шкала Цельсия*** (шведский физик 1842г.) – точка таянья льда 0°С, точка кипения воды 100°С.

0°С = 273,15 К.

На рис.1.5приведено 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:

$$J \sim \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$$

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 тормозиться, 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:***

$$F_{\text{тр}} \sim \frac{\mathrm{d}\upsilon}{\mathrm{d}x} \qquad (3.1.1)$$

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:

$$Q \sim \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \qquad (3.1.2)$$

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 λ_i – длина свободного пробега молекулы.

Медленность явлений переноса, например диффузии ароматических веществ – «распространение запаха», – при относительно высокой скорости теплового движения молекул ($\sim 10^2$–10^3 м/с) объясняется столкновениями молекул.

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

$$<\lambda> = \upsilon_{ср}\tau,$$

$\upsilon_{ср}$ – средняя скорость теплового движения,

τ – среднее время между двумя столкновениями.

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

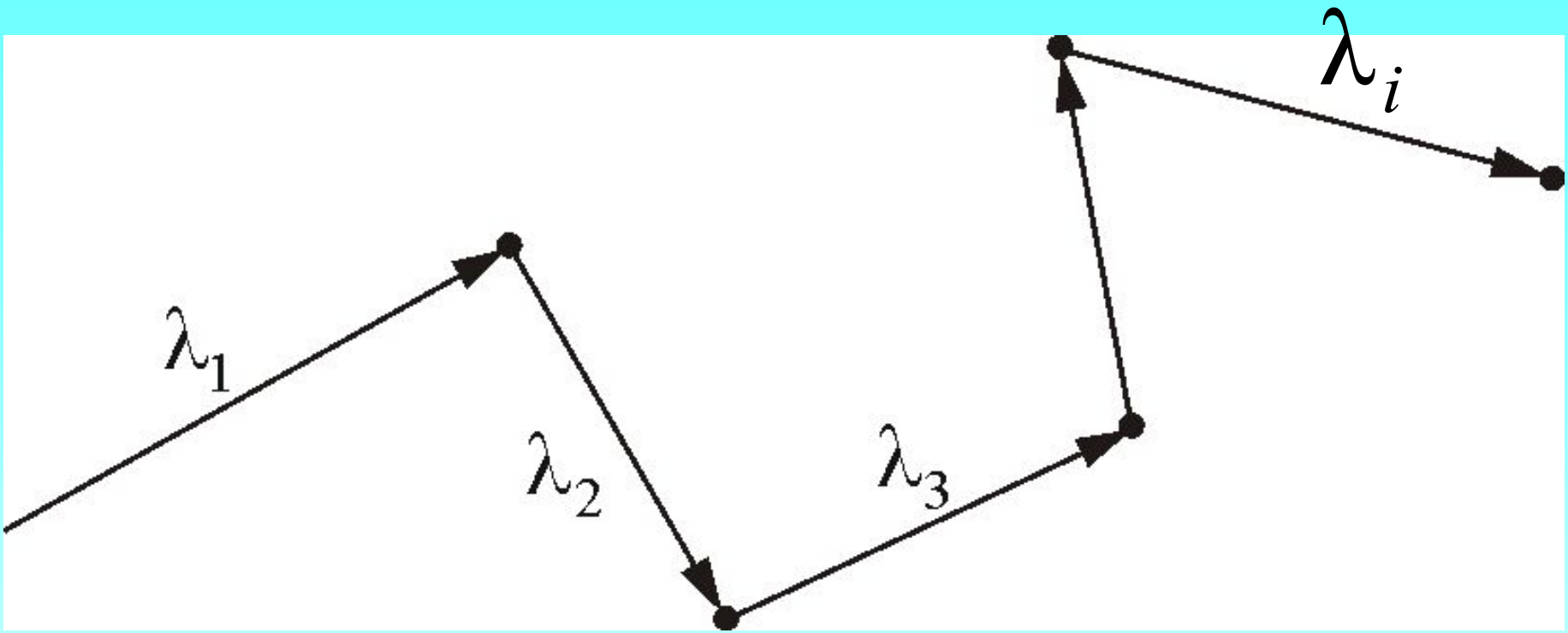


Рисунок 3.1

Модель идеального газа – твёрдые шарики одного диаметра, взаимодействую-щие между собой только при столкновении.

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

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

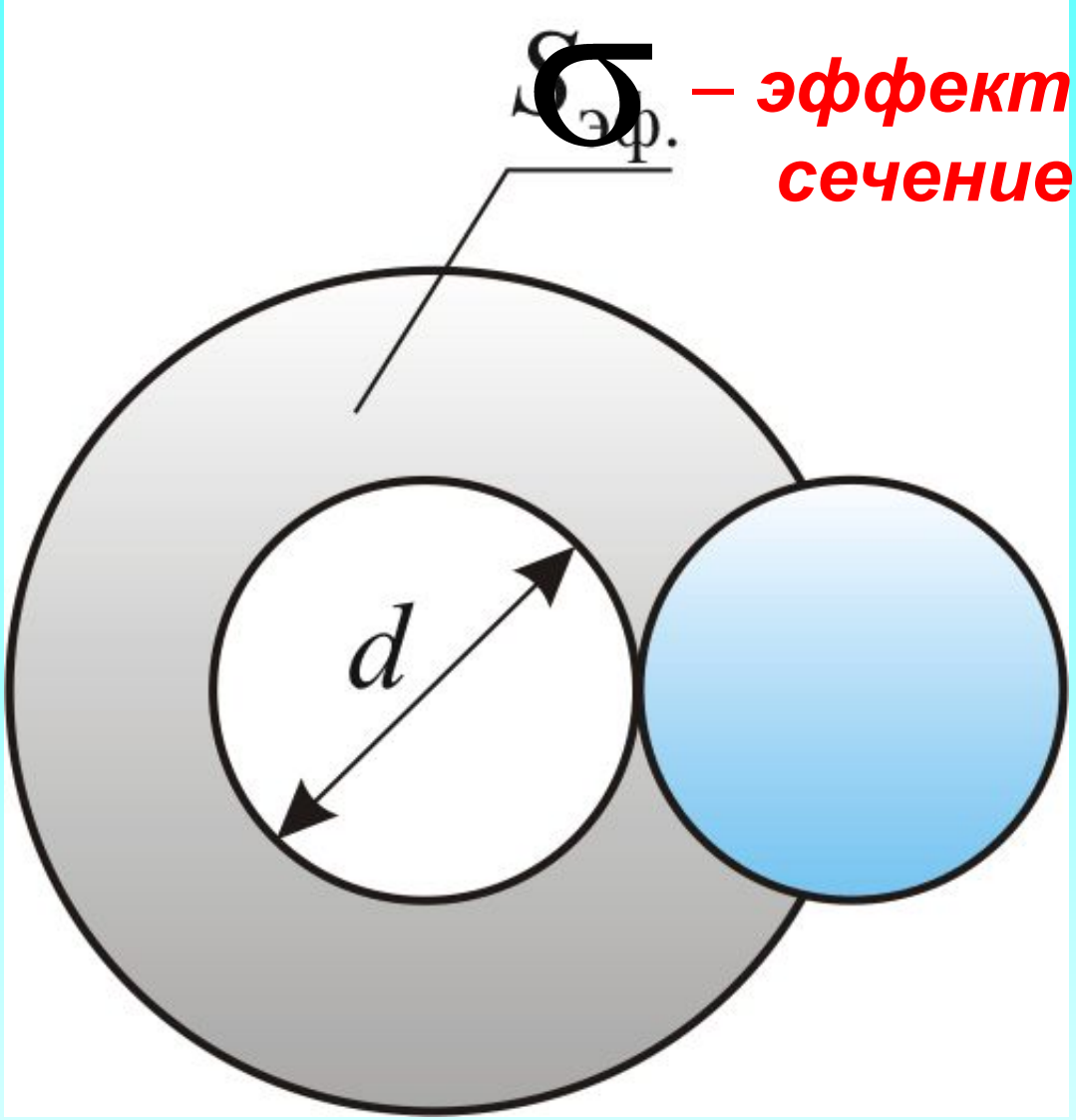


Рисунок 3.2

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

За одну секунду молекула проходит путь, равный средней арифметической скорости $< \upsilon >$

За ту же секунду молекула претерпевает ν столкновений.

$$< \lambda > = \frac{< \upsilon >}{\nu}$$

Подсчитаем число столкновений ν.

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 $\langle \upsilon' \rangle$

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

n - число молекул в единице объёма

среднее число столкновений в одну секунду:

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

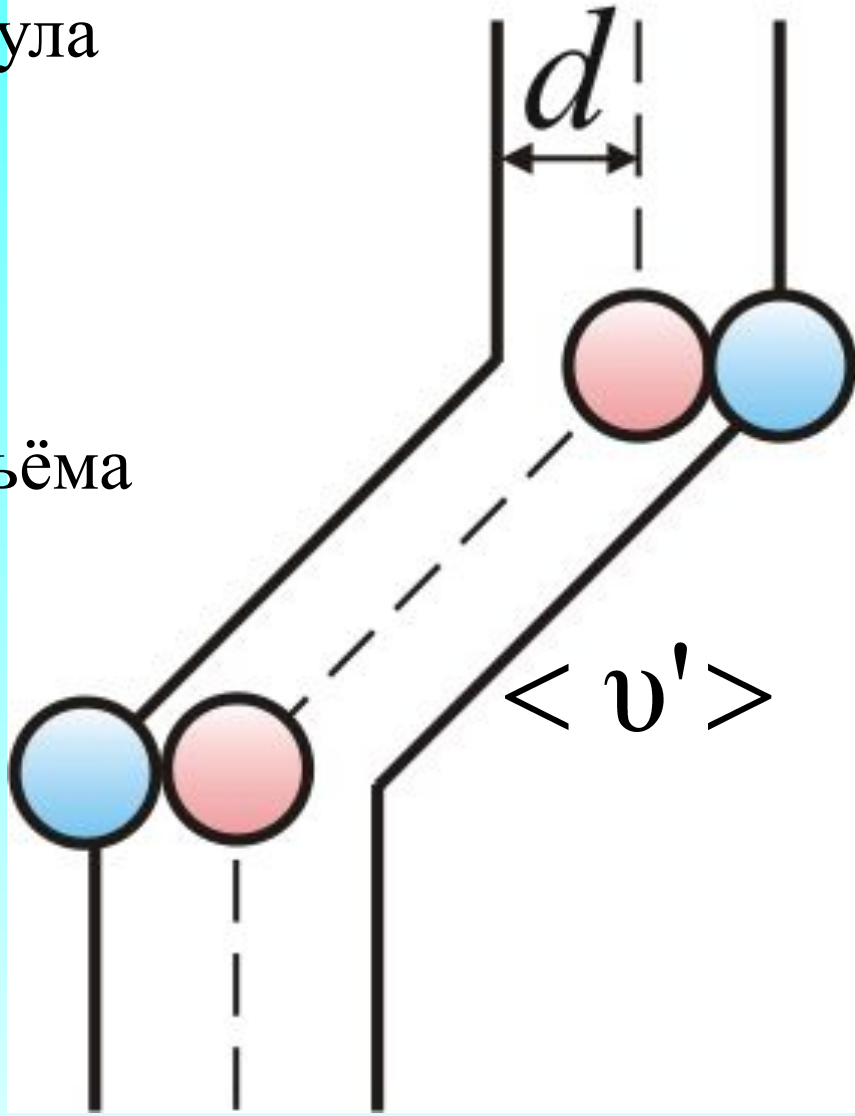


Рисунок 3.3

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

По закону сложения случайных величин:

$$<\upsilon'>=\sqrt{<\upsilon^2>+<\upsilon^2>}=\sqrt{2<\upsilon^2>}=<\upsilon>\sqrt{2}.$$

Так как $<\lambda>=\dfrac{<\upsilon>}{\nu}$ - средняя длина свободного пробега

Тогда: $$<\lambda>=\frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}=\frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}.$$

Из уравнения состояния идеального газа выразим $\boldsymbol{n}$ через давление $\boldsymbol{P}$ и температуру $\boldsymbol{T}$

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

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

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

$$<\lambda> \sim \frac{1}{P}$$

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

$P = 1$ атм., $T = 300$ К, $<\lambda> = 10^{-7}$ м

а, т.к $<\upsilon> = 10^{3}$ м/с

$$\nu = \frac{10^{3}}{10^{-7}} = 10^{10}$$ 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: $D = \frac{1}{3}\lambda < \upsilon > -$ ***коэффициент диффузии.***

Тогда ***диффузионный поток*** будет равен:

$$J = -D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}, \qquad (3.3.2)$$

или в общем случае (в трёхмерной системе)

$$\boxed{J = -D\,\mathrm{grad}\,n} \qquad (3.3.3)$$

– 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 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:

$$f = -\eta \frac{d\upsilon}{dx}.$$

Или, в общем виде

$$f = -\eta \operatorname{grad} \upsilon.$$

Это ***уравнение Ньютона***.

Здесь η – *коэффициент вязкости*:

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda < \upsilon > n m_0 = D \rho, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии; ρ – плотность газа

$$\eta = \frac{1}{3}\lambda < \upsilon > n m_0 = D\rho,$$

Физический смысл коэффициента вязкости η *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».

$$q = -\chi \frac{dT}{dx}$$ или $$q = -\chi \operatorname{grad} T \quad (3.5.1)$$

– ***уравнение теплопроводности Ж.Фурье***.

Здесь q – ***тепловой поток***;

χ – ***коэффициент теплопроводности***, равный:

$$\chi = \frac{1}{3}\lambda < \upsilon_T > n\frac{i}{2}k \quad \text{или} \quad (3.5.2)$$

$$\chi = \frac{1}{3}\lambda < \upsilon_T > \rho C_{V_{\text{уд}}} \quad (3.5.3)$$

$$\chi = \frac{1}{3}\lambda < \upsilon_T > \rho C_{V_{\text{уд}}}$$

υ_T – тепловая скорость молекул;

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

Найдем размерность коэффициента теплопроводности:

$$[\chi] = \frac{q\,\mathrm{d}x}{\mathrm{d}T} = \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{с}} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^3 \cdot \text{К}}$$

3.6. Уравнения и коэффициенты переноса

Сопоставим уравнения переноса

$$J = -D\,\mathrm{grad}\,n$$

$$J = -D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} -$$

Уравнение Фика для диффузии.

Коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{3}\lambda < \upsilon_T >$$

$$f_{тр} = -\eta \operatorname{grad} \upsilon$$

или $$f_{тр} = -\eta \frac{d\upsilon}{dx}$$ ***Уравнение Ньютона для трения.***

Коэффициент вязкости:

$$\eta = \frac{1}{3}\lambda < \upsilon_T > nm_0 = D\rho.$$

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

или

$$q = -\chi \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

Уравнение Фурье для теплопроводности.

Коэффициент теплопроводности:

$$\chi = \frac{1}{3}\lambda < \upsilon_T > \rho C_{\text{уд}} = D\rho C_{\text{уд}}$$

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 $\upsilon_T \sim \sqrt{T}$ 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 λ уменьшается и затрудняется диффузия ($D \to 0$).

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

С увеличением ***P*** и ρ, повышается число молекул переносящих импульс из слоя в слой, но зато уменьшается расстояние свободного пробега λ. Поэтому, вязкость η и теплопроводность χ, при высоких давлениях, не зависят от ***P*** (η и χ – const).

Все эти результаты подтверждены экспериментально (Рис 3.7).

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

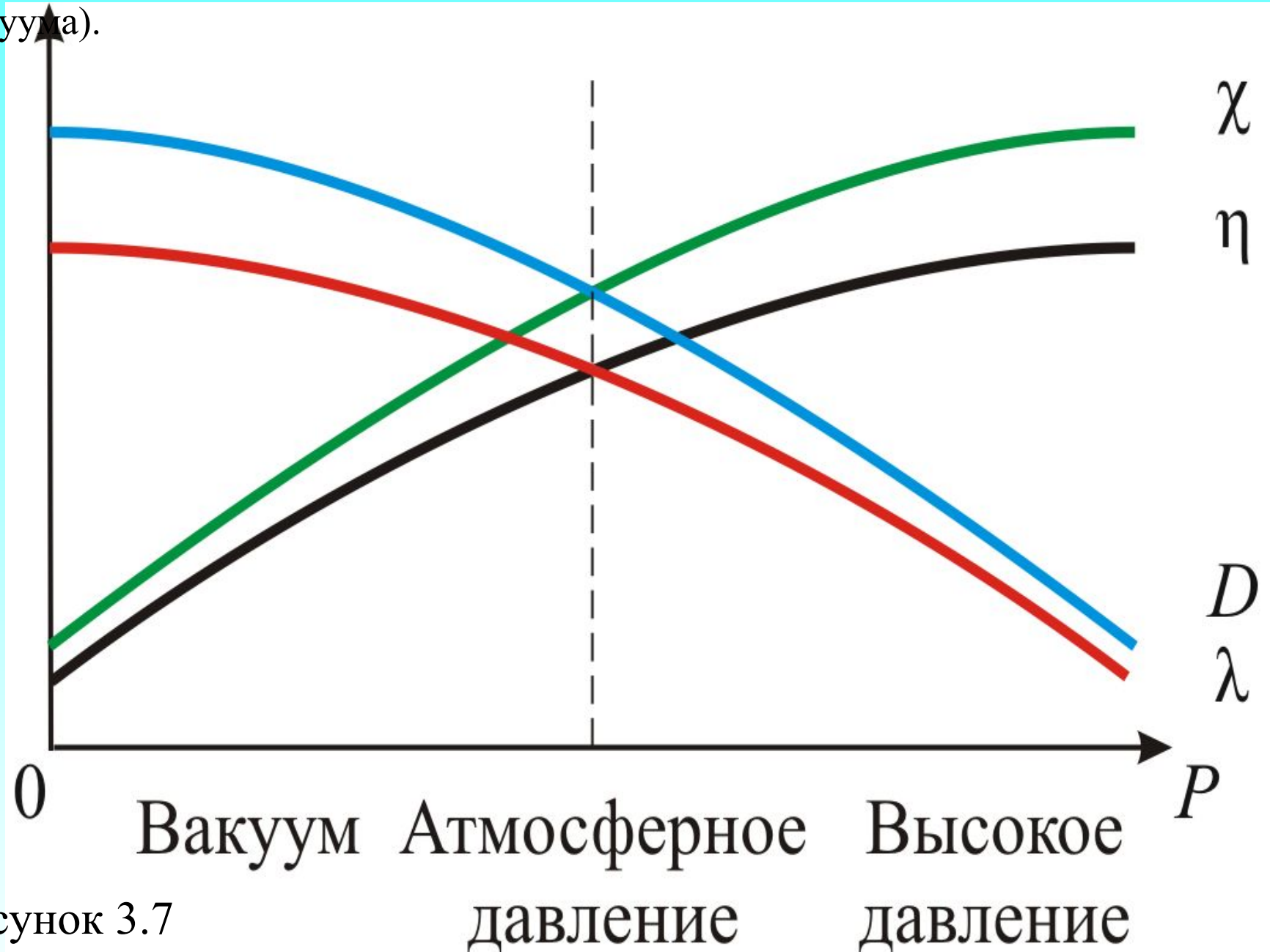


Рисунок 3.7

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* $<\lambda>$ *может быть сравнима с линейными размерами* l *сосуда, в котором находится газ.*

Такое состояние газа называется ***вакуумом****.*

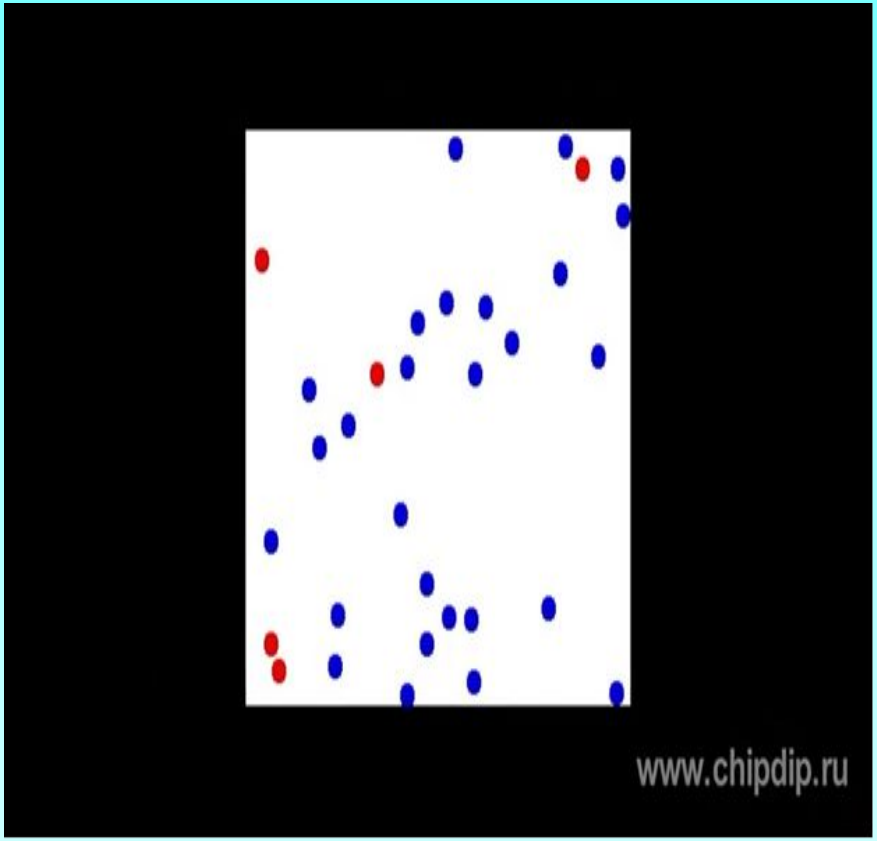
Различают следующие ***степени вакуума:***

сверхвысокий $(<\lambda> \gg l)$,

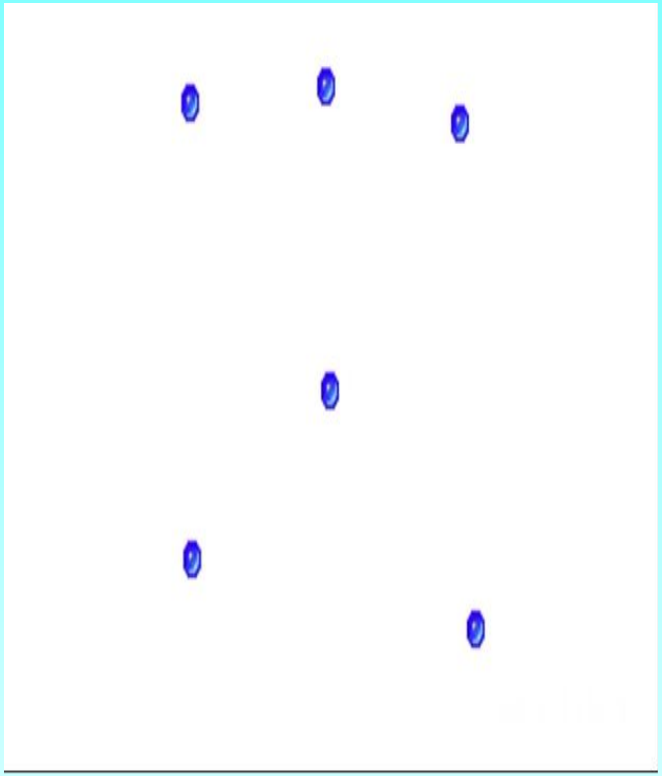
высокий $(<\lambda> > l)$,

средний $(<\lambda> \approx l)$ *и низкий вакуум.*

Плотный воздух



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
	$\lambda < l$	$\lambda \approx l$	$\lambda > l$	$\lambda >> l$
Давление в мм рт.ст	760 – 1	$1 - 10^{-3}$	$10^{-3} - 10^{-7}$	10^{-8} и менее
Число молекул в ед. объема (в $м^{-3}$)	$10^{25} - 10^{22}$	$10^{22} - 10^{19}$	$10^{19} - 10^{13}$	10^{13} и менее
Зависимость от давления коэффициентов χ и η	Не зависят от давления	Определяется параметром $\frac{<\lambda>}{l}$	Прямо пропорциональны давлению	Теплопроводность и вязкость 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 ≈ 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