

Физика

**Молекулярно-кинетическая
теория**

(продолжение)

7.5. Закон Максвелла о распределении молекул идеального газа по скоростям

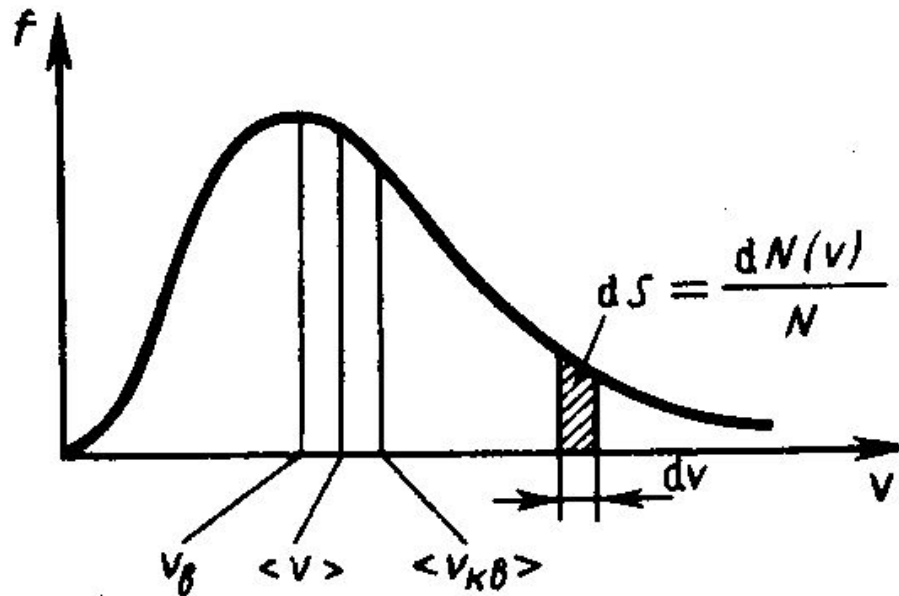
Закон Максвелла описывает функцию $f(v)$, которая называется функцией распределения молекул по скоростям.

$$\frac{dN(v)}{N} = f(v)dv, \quad f(v) = \frac{dN(v)}{N dv}.$$

Функция распределения молекул идеального газа по скоростям:

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

График функции распределения молекул идеального газа по скоростям:



Относительное число молекул

$$\frac{dN(v)}{N},$$

скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$, находится как площадь заштрихованной полоски.

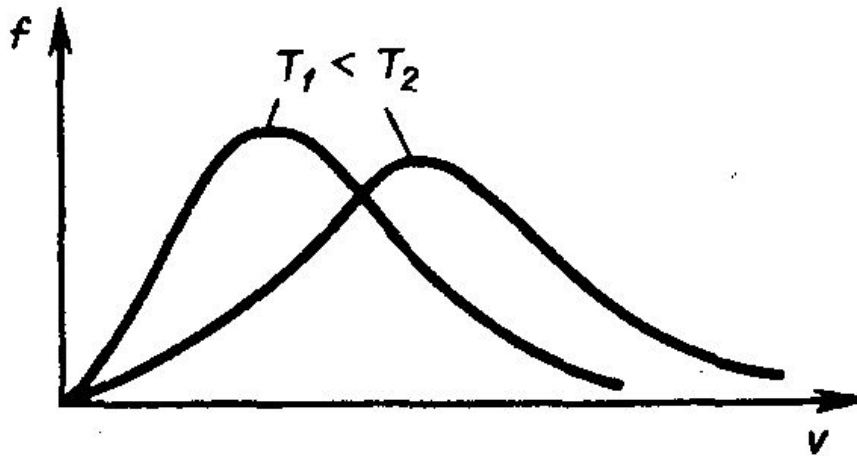
$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1.$$

Это означает, что функция $f(v)$ удовлетворяет условию нормировки.

Наиболее вероятная скорость молекулы.

Вероятной скоростью называется скорость, при которой функция распределения молекул идеального газа по скоростям максимальна.

$$\frac{df(v)}{dv} = 0, \quad v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.$$



При повышении температуры максимум функции распределения молекул по скоростям сместится вправо.

Средняя скорость молекулы $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN(v) = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}.$$

Средняя квадратичная скорость молекулы:

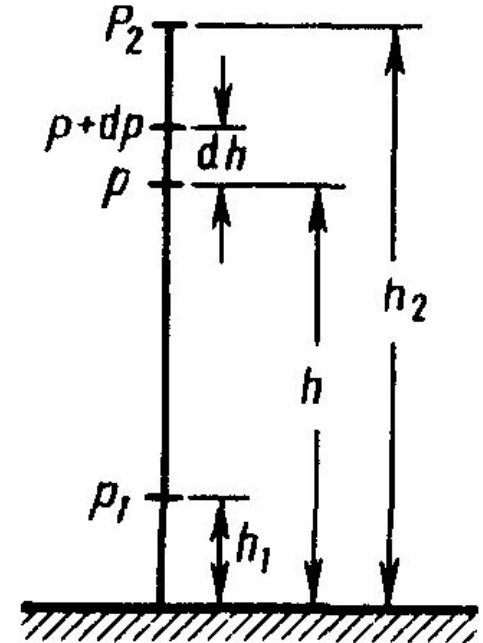
$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1,22 v_B.$$

7.6. Барометрическая формула

Барометрическая формула определяет закон изменения давления с высотой.

Если атмосферное давление на высоте h равно p , то на высоте $h+dh$ оно равно $p+dp$.

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}.$$



Барометрическая формула позволяет найти атмосферное давление в зависимости от высоты или, измерив давление, найти высоту.

Прибор для определения высоты над земной поверхностью называется высотомером (или альтиметром).

7.7. Распределение Больцмана

Поскольку $p = n k T$, то барометрическую формулу можно записать в виде:

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

где n – концентрация молекул на высоте h ,
 n_0 – то же, на высоте $h=0$.

Заменим: $\mu = m_0 N_A$; $R = k N_A$,

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}.$$

Обозначим: $\Pi = m_0 gh$ — потенциальная энергия молекулы, то:

$$n = n_0 e^{-\frac{\Pi}{kT}} \quad \text{– формула распределения Больцмана.}$$

7.8. Средняя длина свободного пробега молекул

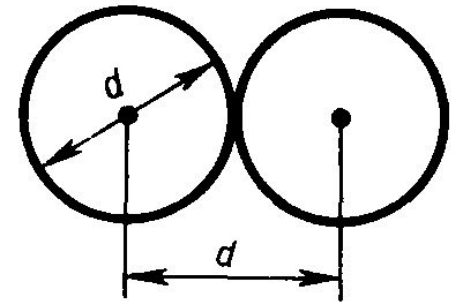
Между столкновениями молекулы проходят некоторый путь l , который называется длиной свободного пробега.

Под длиной пробега понимают среднюю длину свободного пробега молекул $\langle l \rangle$.

Если $\langle z \rangle$ — среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой газа за 1 с, то средняя длина свободного пробега:

$$\langle l \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle}$$

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется эффективным диаметром молекулы d :



Среднее число столкновений за 1 с равно:

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

n — концентрация молекул, $V = \pi d^2 \langle v \rangle$, откуда:

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

Расчеты показывают, что при учете движения других молекул:

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

Средняя длина свободного пробега молекул:

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

7.9. Эксперименты, подтверждающие молекулярно-кинетическую теорию

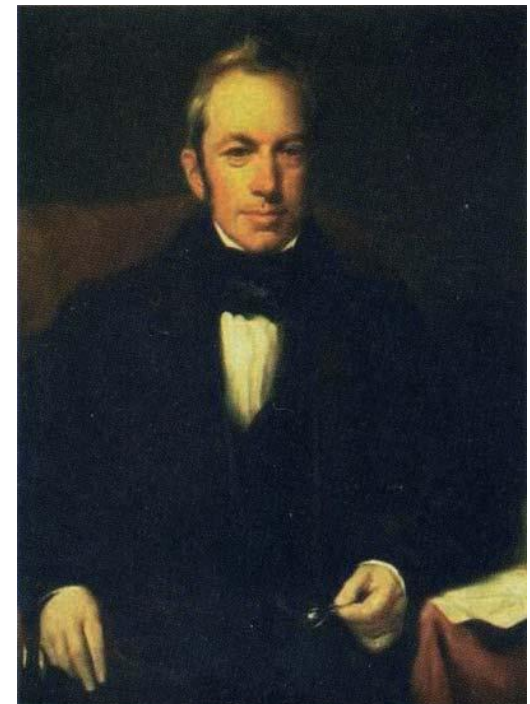
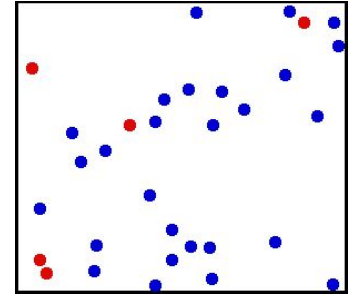
1. Броуновское движение.

Броуновское движение — беспорядочное движение микроскопических видимых, взвешенных в жидкости или газе частиц твердого вещества, вызываемое тепловым движением частиц жидкости или газа.

Броуновское движение взвешенных частиц вызывается ударами молекул среды, в которой частицы взвешены.

Интенсивность этого движения, называемого броуновским, повышается с ростом температуры среды, с уменьшением вязкости и размеров частиц.

Шотландский ботаник Роберт Броун (1773—1858).



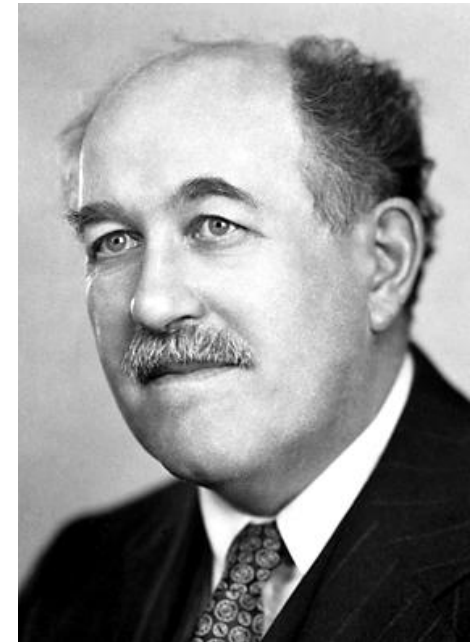
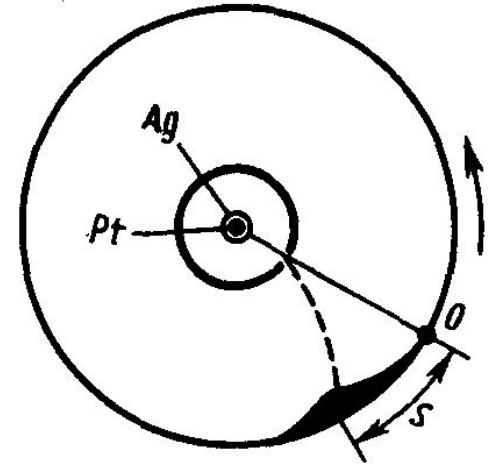
2. Опыт Штерна.

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 .

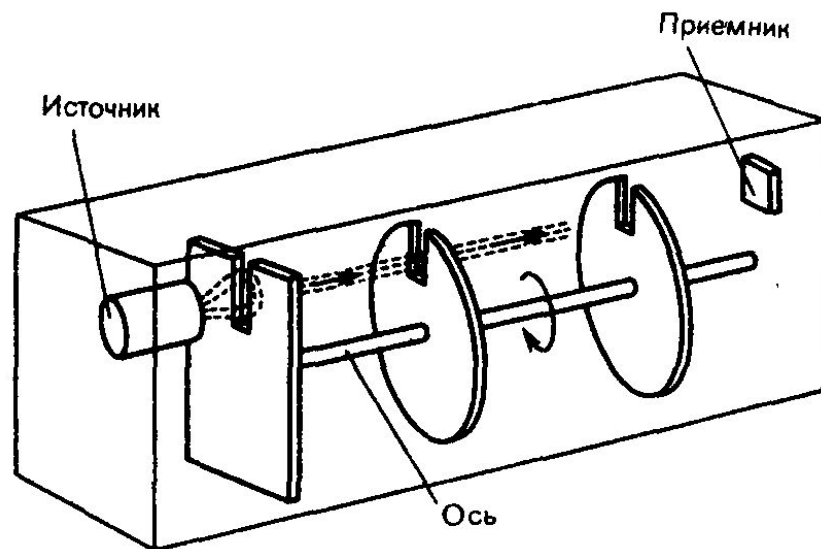
Исследуя толщину осажденного слоя, можно оценить распределение молекул по скоростям, которое соответствует максвелловскому распределению.

О. Штерн – немецкий физик (1888—1970).



3. Опыт Ламмерта.

Молекулярный пучок, сформированный источником, проходя через щель, попадает в приемник.



При вращении приемника достигнут только те молекулы, которые затрачивают для пробега между дисками время, равное или кратное времени оборота диска.

Меняя угловую скорость вращения дисков и измеряя число молекул, попадающих в приемник, можно выявить закон распределения молекул по скоростям.

7.10. Явления переноса в термодинамических неравновесных системах

Явлениями переноса называют такие *необратимые* процессы в термодинамически неравновесных системах, в результате которых происходит пространственный перенос энергии, массы или импульса.

К явлениям переноса относятся:

- теплопроводность (обусловлена *переносом энергии*),
- диффузия (обусловлена *переносом массы*),
- внутреннее трение (обусловлено *переносом импульса*).

Для простоты ограничимся рассмотрением *одномерных* явлений переноса.

1. Теплопроводность.

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

Перенос энергии в форме теплоты подчиняется закону Фурье:

$$j_E = -\lambda \frac{dT}{dx}.$$

j_E — плотность теплового потока, величина, определяемая энергией, переносимой в форме теплоты в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси X ,

λ — теплопроводность,

$\frac{dT}{dx}$ — градиент температуры, равный скорости изменения температуры на единицу длины X в направлении нормали к этой площадке.

$$\lambda = \frac{1}{3} c_v \rho \langle v \rangle \langle l \rangle.$$

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.

Диффузия – самопроизвольное проникновение и перемешивание частиц двух соприкасающихся газов, жидкостей или твердых тел.

Явление диффузии для химически однородного газа подчиняется закону Фука:

$$j_m = -D \frac{d\rho}{dx},$$

j_m — плотность потока массы — величина, определяемая массой вещества, диффундирующего в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси X ,

D — диффузия (коэффициент диффузии),

$d\rho/dx$ — градиент плотности, равный скорости изменения плотности на единицу длины X в направлении нормали к этой площадке.

Диффузия D численно равна плотности потока массы при градиенте плотности, равном единице.

Согласно кинетической теории газов:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle.$$

3. Внутреннее трение (вязкость).

Из-за хаотического теплового движения происходит обмен молекулами между слоями, в результате чего импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, движущегося медленнее — увеличивается.

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.

$$j_p = -\eta \frac{dv}{dx}.$$

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

$\frac{dv}{dx}$ — градиент скорости. Знак минус указывает, что импульс переносится в направлении убывания скорости

Динамическая вязкость η численно равна плотности потока импульса при градиенте скорости, равном единице; она вычисляется по формуле:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle.$$

Из записанных выше формул вытекают простые зависимости между λ , D и η :

$$\eta = \rho D, \quad \frac{\lambda}{\eta C_v} = 1.$$

8. Основы термодинамики

Термодина́мика — раздел физики, изучающий соотношения и превращения теплоты и других форм энергии.

8.1. Внутренняя энергия и число степеней свободы

Любая термодинамическая система обладает определенной внутренней энергией.

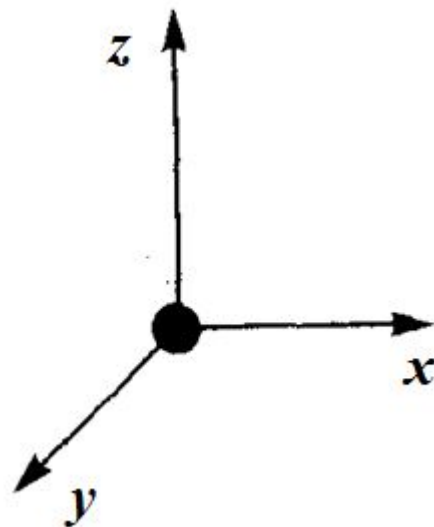
Внутренняя энергия — энергия хаотического (теплого) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.) и энергия взаимодействия этих частиц.

При переходе системы из одного состояния в другое изменение внутренней энергии определяется только разностью значений внутренней энергии этих состояний и не зависит от пути перехода.

Число степеней свободы молекулы

Числа степеней свободы – это число независимых координат, полностью определяющих положение системы в пространстве.

Молекулу одноатомного газа можно рассматривать как материальную точку, имеющую три степени свободы поступательного движения.

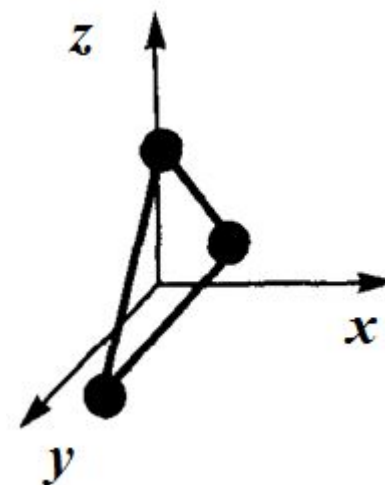
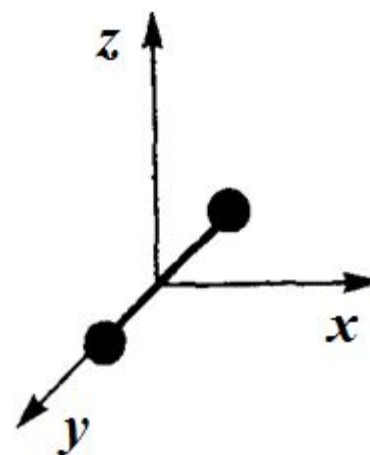


Молекула двухатомного газа рассматривается как совокупность двух материальных точек.

Эта система кроме трех степеней свободы поступательного движения имеет еще две степени свободы вращательного движения.

Трехатомные молекулы имеют шесть степеней свободы: три поступательных и три вращательных.

Жесткой связи между атомами не существует. Поэтому для реальных молекул необходимо учитывать также степени свободы колебательного движения.



Независимо от общего числа степеней свободы молекул три степени свободы всегда поступательные.

На каждую из них приходится в среднем одинаковая энергия, равная $1/3$ значения $\langle \epsilon_0 \rangle$:

$$\langle \epsilon_1 \rangle = \frac{\langle \epsilon_0 \rangle}{3} = \frac{1}{2} kT.$$

8.2. Закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул

На каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится кинетическая энергия:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{kT}{2}.$$

На каждую колебательную степень свободы энергия:

$$\langle \varepsilon \rangle = kT.$$

Средняя энергия молекулы равна:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT,$$

i — сумма числа поступательных, числа вращательных в удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}.$$

Внутренняя энергия, отнесенная к одному молю газа, будет равна сумме кинетических энергий N_A молекул:

$$U_m = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T.$$

Внутренняя энергия для произвольной массы m газа:

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R T = \nu \frac{i}{2} R T,$$

M — молярная масса, ν — количество вещества.

8.3. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики: теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил.

Первое начало термодинамики характеризует закон сохранения энергии при изменении состояния системы.

Существует две формы изменения внутренней энергии системы: передача теплоты и работа против внешних.

$$\Delta U = Q - A.$$

Q - количество теплоты, полученным системой,

A - работа, совершаемая системой против внешних сил.

$$Q = \Delta U + A$$

Первое начало термодинамики в дифференциальной форме:

$$dQ = dU + dA;$$

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

dU — бесконечно малое изменение внутренней энергии системы,

δA — элементарная работа,

δQ — бесконечно малое количество теплоты.

В этом выражении dU является полным дифференциалом, а δA и δQ таковыми не являются.

Т. е., если система вернулась в исходное состояние, то изменение внутренней энергии равно нулю, а работа при этом нулю не равна:

$$\oint dU = 0.$$

Другая формулировка первого начала термодинамики

Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение ее внутренней энергии равно нулю:

$$\Delta U = 0,$$

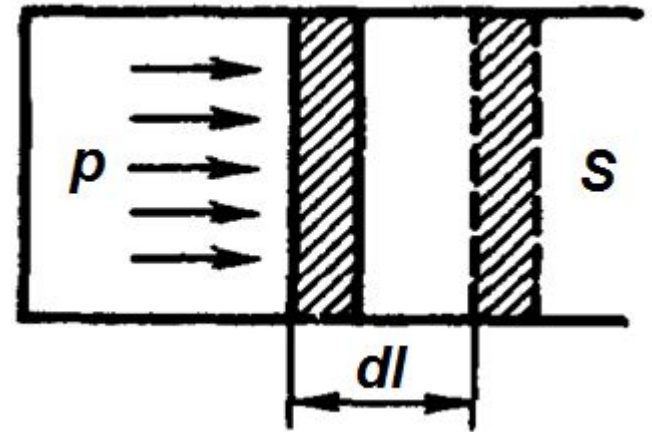
тогда, согласно первому началу термодинамики:

$$A = Q,$$

т. е. «вечный двигатель первого рода — периодически действующий двигатель, который совершал бы большую работу, чем сообщенная ему извне энергия, — невозможен».

8.4. Работа газа при изменении его объема

Газ, находящийся под поршнем в цилиндрическом сосуде, расширяясь, передвигает поршень на бесконечно малое расстояние dl и производит работу:



$$\delta A = Fdl = pSdl = pdV,$$

S — площадь поршня, $Sdl=dV$ — изменение объема системы.

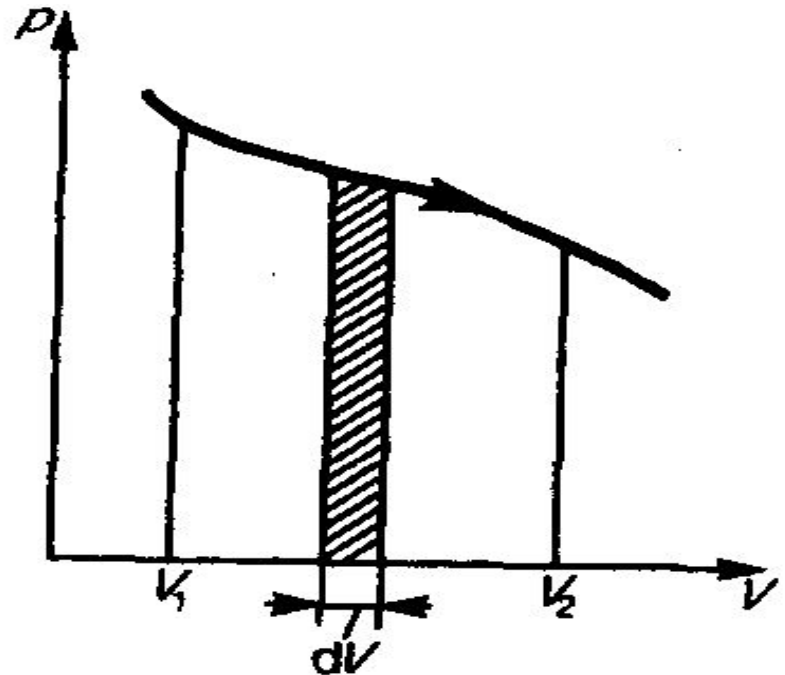
В результате элементарная работа газа равна:

$$\delta A = pdV.$$

Полная работа газа A , совершаемая при изменении его объема от V_1 до V_2 , равна:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Полная работа, совершаемая газом при расширении от объема V_1 до объема V_2 , определяется площадью, ограниченной осью абсцисс, кривой $p=f(V)$ и прямыми V_1 и V_2 .



8.5. Теплоемкость

Удельная теплоемкость вещества — величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К:

$$C = \frac{\delta Q}{m dT}.$$

[Дж/(кг · К)]

Молярная теплоемкость — величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моль вещества на 1 К:

$$C_m = \frac{\delta Q}{\nu dT}.$$

$$\nu = \frac{m}{M} \quad \text{— количество вещества.}$$

[Дж/(моль · К)]

Удельная теплоемкость c связана с молярной C_m , соотношением:

$$C_m = c M.$$

M — молярная масса вещества.

Теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении различны.

Если газ нагревается при постоянном объеме, то работа внешних сил равна нулю и сообщаемая газу извне теплота идет только на увеличение его внутренней энергии:

$$C_V = \frac{dU_m}{dT}.$$

Молярная теплоемкость газа при постоянном объеме C_V равна изменению внутренней энергии 1 моль газа при повышении его температуры на 1 К.

Если: $dU_m = \frac{i}{2} R dT,$ то: $C_V = \frac{iR}{2}.$

Если газ нагревается при постоянном давлении, то:

$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + \frac{p dV_m}{dT}.$$

Дифференцируя уравнение Клапейрона — Менделеева $pV_m = RT$ по T ($p = \text{const}$), получим:

$$C_p = C_v + R \quad \text{— уравнение Майера.}$$

Оно показывает, что C_p всегда больше C_v на величину молярной газовой постоянной.

Это объясняется тем, что при нагревании газа при постоянном давлении требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объема газа.

Теплоемкость при постоянном давлении можно записать в виде:

$$C_p = \frac{i + 2}{2} R.$$

При рассмотрении термодинамических процессов важную роль играет отношение C_p к C_v :

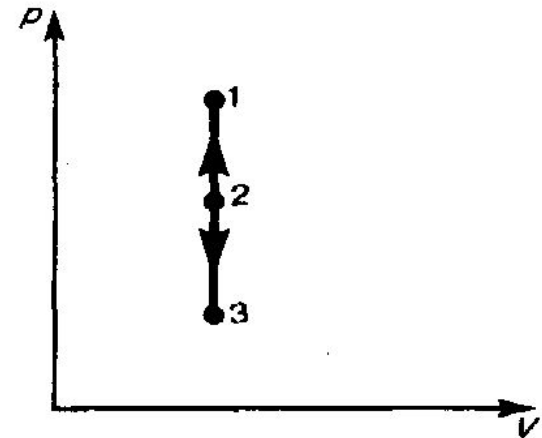
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i + 2}{i} \quad \text{— коэффициент Пуассона.}$$

8.6. Изопроцессы

Изопроцессы – это равновесные процессы, при которых один из основных параметров состояния сохраняется постоянным.

Изохорный процесс – процесс при постоянном объеме.
($V = \text{const}$).

Диаграмма этого процесса (изохора) в координатах p, V изображается прямой, параллельной оси ординат.



При изохорном процессе газ не совершает работы над внешними телами, т. е.:

$$\delta A = p dV = 0.$$

Из первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dU + p dV$$

Для изохорного процесса следует, что вся теплота, сообщаемая газу, идет на увеличение его внутренней энергии:

$$\delta Q = dU; \quad p dV = 0.$$

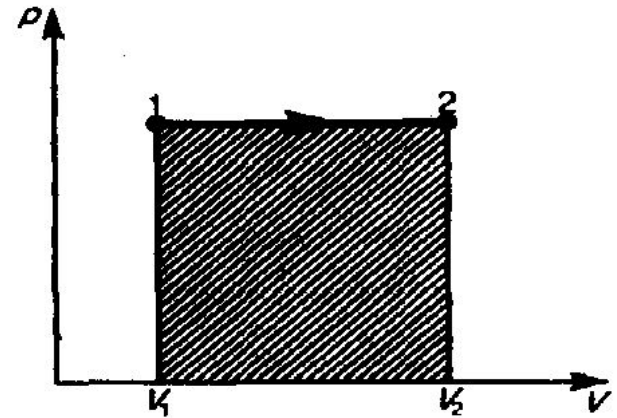
Поскольку $dU_m = C_V dT,$

то для произвольной массы газа получим:

$$\delta Q = dU = \frac{m}{M} C_V dT.$$

Изобарный процесс – процесс при постоянном давлении ($p = \text{const}$).

Диаграмма этого процесса (изобара) в координатах p, V изображается прямой, параллельной оси V .



При изобарном процессе работа газа при увеличении объема от V_1 до V_2 равна:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1).$$

(определяется площадью заштрихованного прямоугольника).

Если использовать уравнение Клапейрона — Менделеева для выбранных нами двух состояний, то:

$$pV_1 = \frac{m}{M}RT_1, \quad pV_2 = \frac{m}{M}RT_2,$$

откуда:

$$V_2 - V_1 = \frac{m}{M} \frac{R}{p} (T_2 - T_1).$$

Тогда выражение для работы изобарного расширения примет вид:

$$A = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1).$$

Из предыдущего выражения вытекает физический смысл молярной газовой постоянной R :

«если $T_2 - T_1 = 1$ К, то для 1 моль газа $R=A$, т. е. R численно равна работе изобарного расширения 1 моль идеального газа при нагревании его на 1 К».

В изобарном процессе при сообщении газу массой m количества теплоты:

$$\delta Q = \frac{m}{M} C_p dT$$

его внутренняя энергия возрастает на величину:

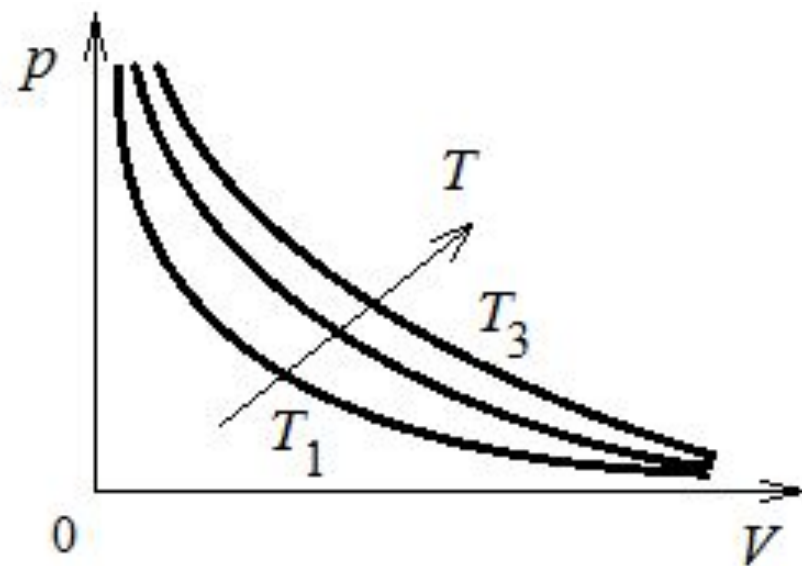
$$dU = \frac{m}{M} C_v dT.$$

Изотермический процесс ($T=\text{const}$) описывается законом Бойля—Мариотта:

$$pV = \text{const.}$$

Диаграмма этого процесса (изотерма) в координатах p , V представляет собой гиперболу, расположенную на диаграмме тем выше, чем выше температура, при которой происходит процесс.

Найдем работу изотермического расширения газа:



$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Так как при $T = \text{const}$ внутренняя энергия идеального газа не изменяется:

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT = 0.$$

то из первого начала термодинамики ($\delta Q = dU + \delta A$) следует, что для изотермического процесса:

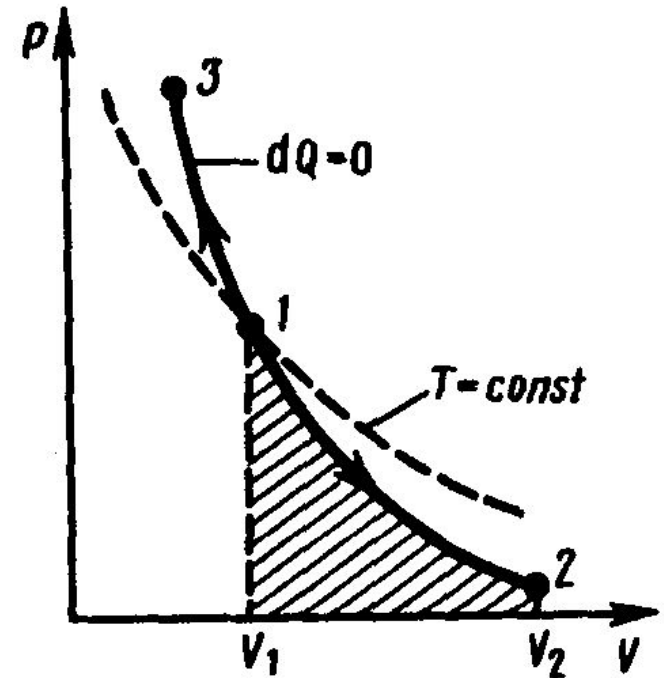
$$\delta Q = \delta A,$$

т. е. все количество теплоты, сообщаемое газу, расходуется на совершение им работы против внешних сил:

$$Q = A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Адиабатический процесс — процесс, при котором отсутствует теплообмен ($\delta Q = 0$) между системой и окружающей средой.

Диаграмма адиабатического процесса (адиабата) в координатах p , V изображается гиперболой.



Адиабата более крута, чем изотерма.

Это объясняется тем, что при адиабатическом сжатии 1—3 увеличение давления газа обусловлено не только уменьшением его объема, как при изотермическом сжатии, но и повышением температуры.

8.7. Уравнение адиабатического процесса (уравнение Пуассона)

Из первого начала термодинамики ($\delta Q = dU + \delta A$) для адиабатического процесса следует, что:

$$\delta A = -dU.$$

т. е. внешняя работа совершается за счет изменения внутренней энергии системы.

$$\delta A = p dV; \quad U = \frac{m}{M} C_V dT;$$

тогда:

$$p dV = -\frac{m}{M} C_V dT \quad (1)$$

Согласно другому выражению:

$$pV = \frac{m}{M}RT;$$

Дифференцируем, получаем:

$$pdV + Vdp = \frac{m}{M}RdT \quad (2)$$

Разделив (2) на (1), получим:

$$\frac{pdV + Vdp}{pdV} = -\frac{R}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V}.$$

Или:

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad (3).$$

Интегрируя уравнение (3), получим:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma, \quad p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = \text{const.}$$

$$pV^\gamma = \text{const}$$

- уравнение адиабатического процесса,
уравнение Пуассона.

Переходя к переменным T , V или p с помощью уравнения
Клапейрона

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

получим другие выражения адиабатического процесса:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}; \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const.}$$

Рассмотренные процессы происходят при постоянной теплоемкости.

В изобарном и изохорном процессах теплоемкости соответственно равны C_V и C_p ,

В изотермическом процессе ($dT = 0$) теплоемкость равна $\pm \infty$,

В адиабатическом ($\delta Q = 0$) теплоемкость равна нулю.

Процесс, в котором теплоемкость остается постоянной, называется политропным.

Исходя из первого начала термодинамики при условии постоянства теплоемкости ($C = \text{const}$) можно вывести уравнение политропы:

$$pV^n = \text{const.}$$

$n = (C - C_p) / (C - C_V)$ — показатель политропы.

При $C=0$, $n=\gamma$, получается уравнение адиабаты,
при $C = \infty$, $n = 1$ — уравнение изотермы,
при $C=C_p$, $n=0$ —уравнение изобары,
при $C=C_v$, $n= \pm\infty$ — уравнение изохоры.

Таким образом, все рассмотренные процессы являются частными случаями политропного процесса.

Работа, совершаемая газом в адиабатическом процессе:

$$\delta A = -\frac{m}{M} C_v dT.$$

Если газ адиабатически расширяется от объема V_1 до V_2 , то его температура уменьшается от T_1 до T_2 и работа расширения идеального газа:

$$A = -\frac{m}{M} C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{M} C_v (T_1 - T_2).$$