

Термодинамика и молекулярная физика

Введение

Термодинамика и молекулярная физика изучают макроскопические процессы в телах, обусловленные движением колоссального количества содержащихся в телах атомов и молекул. Их отличают различные подходы к изучаемым явлениям.

В основе молекулярной физики лежат представления о том, что все тела состоят из огромного числа малых частиц – молекул, которые находятся в беспрестанном хаотическом движении. Другой подход – термодинамический – основан на нескольких общих, фундаментальных принципах, установленных в большой совокупности опытов. Термодинамика не вводит никаких специальных гипотез и конкретных представлений о строении вещества и физической природы теплоты. Теплота рассматривается как род какого-то внутреннего движения. С молекулярно-кинетической точки зрения теплота – беспорядочное, хаотическое движение атомов и молекул. Доказательством такого движения является броуновское движение.

В своих исследованиях молекулярная физика пользуется статистическими методами: рассматривается движение не отдельных частиц, а лишь средние величины, которые характеризуются движением огромной совокупности частиц.

Предположение о том, что все тела состоят из мельчайших частиц – атомов – высказывалось еще древними греками. Но даже к середине 19 века существование атомов и молекул, ставилось под сомнение. И все выводы, основанные на молекулярной теории, не принимались всерьез.

В то время в физике господствовали механические взгляды. Лаплас восклицал, что если ему дать уравнения движения всех атомов, то он определит, как будет мир вести себя в будущем, и какой он был в прошлом. В этом проступает некий фатализм, предопределенность развития мира. И пусть мы еще не познали все законы, все равно события развиваются запрограммированным ранее образом. Это так называемый механический детерминизм. Движение атомов четко определено начальными условиями и действующими на них силами. Все развивается закономерно, случайностям места нет, они исключены.

Отсутствие прямых доказательств существования атомов и молекул, механический детерминизм сдерживали развитие молекулярной физики.

Возрождение атомистической гипотезы связано с открытием Дальтоном в 1801г. закона парциальных давлений. В 1808г. Гей-Люссак открывает закон, что газы соединяются всегда в кратных отношениях. В 1811 г. Авогадро, введя понятие молекулы, дал объяснение закону Гей-Люссака. Он предположил, что в новое число атомов, а одинаковое число молекул, что частицы газов бывают сложными, их молекулы могут состоять из двух и более атомов. Дальнейшее развитие кинетической теории газов начинается с середины 19 века в работах Джоуля, Клаузиум, Максвелла и Больцмана.

В настоящее время установлено, что вещество состоит из молекул и атомов. По результатам измерений в 1 см^3 вещества при НУ (нормальных условиях) находится $\sim 2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. Средняя скорость молекул воздуха при НУ, например, составляет $\sim 500 \text{ м/с}$. За 1 с молекула испытывает ~ 5 млрд. столкновений. В результате возникает вполне беспорядочное движение, в котором с равными вероятностями представлены все направления скоростей молекул.

1. Раздел. Основы молекулярно-кинетической теории

1.1. Термодинамическая система

Под системой мы будем понимать совокупность рассматриваемых тел, например, жидкость и пар, газ, твердое тело и т.д., находящихся в тепловом и механическом взаимодействии. Всякая система может находиться в различных состояниях, отличающихся температурой, давлением, концентрацией, объемом и т.д. Эти параметры называются макропараметрами системы или параметрами состояния.

Рассмотрим замкнутую систему (ее еще называют изолированной или адиабатической, если она теплоизолирована). В действительности таких систем нет, это идеализация. Пример: сосуд Дюара, термос, калориметр и т.д. Надо отличать тепловую изоляцию от механической, химической и т.д.

Нулевое начало термодинамики. Каково бы ни было начальное состояние тел изолированной системы, в ней в конце концов устанавливается термодинамическое равновесие, при котором прекращаются все макропроцессы. Экспериментально установлено, что в состоянии термодинамического равновесия внутренние параметры системы являются функциями внешних параметров.

Примеры: выравнивание температуры различных тел системы, испарение жидкости в замкнутом объеме, растворение твердых тел в жидкости и т.д.

В равновесном состоянии параметры системы имеют вполне определенные значения (например, ее температура T станет одинаковой везде). Особо следует рассмотреть тепловое равновесие. С понятием температуры мы сталкиваемся сплошь и рядом. На ощупь мы можем качественно определить, что одно тело теплее, а другое холоднее. Но эта оценка очень субъективная и не дает количественной характеристики температуры.

Для количественного определения температуры служат термометры. В этих приборах регистрируется изменение какого либо физического параметра, изменяющегося с изменением температуры: сопротивление, ЭДС, объем, давление и т.д. Шкала термометра строится по нескольким непарным (базисным) точкам, легко воспроизводимым. В настоящее время распространены следующие шкалы.

Шкала Фаренгейта (1724).

0 – 1-я точка – смесь льда, поваренной соли и нашатыря.

32⁰ – 2-я точка – смесь льда и воды

98⁰ – 3-я точка – температура тела человека.

4 - я т точка Температура кипения воды – 212° .

Шкала Фаренгейта распространена в США и Англии.

Шкала Реомюра (1740).

Две контрольные точки: замерзания (0°) и кипения воды (80°).

Шкала Цельсия (1742). Две контрольные точки: 100° – таяние льда, 0° – кипения воды.

1.2. Атомное строение вещества

Идея атомного строения вещества возникла в глубокой древности. Однако до начала 20 века атомная гипотеза оставалась лишь гениальной догадкой. До середины 19 в. Конкретные представления об атомах и молекулах носили скорее характер фантазии, чем реальности. Аналог, например, представлялись как шарики с крючками, которыми они сцеплялись.

В начале 19 в. В химии был открыт закон постоянства состава и закон кратных отношений. Согласно первому закону весовые количества химических элементов, из которых состоит химические соединения, находятся во вполне определенном количестве. Так 1 весовая часть водорода чтобы обра-

зовать воду должна вступить в реакцию с 8 частями кислорода. Избыток одного из компонентов в реакцию не вступает.

Закон кратных отношений относится к реакциям, в которых элементы А и В могут образовывать несколько химических соединений: весовые количества элемента В, вступающего в химические реакции с одним и тем же количеством элемента А находятся в отношении небольших целых чисел. Например,

7 грамм азота, соединяясь с

4 г кислорода дают	11 г N_2O (закись азота)
8 г	15 г NO (оксид азота)
12 г	19 г N_2O_3 (триоксид азота)
16 г	23 г NO_2 (диоксид азота)

Массы кислорода для разных соединений относятся как простые числа

$$4:8:12:16 = 1:2:3:4.$$

Дальтон дал такое объяснение этому явлению: вступая в химическую реакцию атомы образуют молекулы, причем все молекулы построены совершенно одинаково.

В это же время Авогадро выдвинул гипотезу, что равные объемы различных газов при одинаковых давлениях и температурах содержат одно и то же число молекул.

Строго научные развития молекулярной физики началось благодаря трудам Клаузиуса, Максвелла и Больцмана.

О строении молекул, характере их взаимодействия в то время ничего не было известно. Молекулы и атомы рассматривались как идеально твердые шарики, взаимодействующие посредством центральных сил. Успехи теории объясняются тем, что она строилась на общих принципах механики: законах сохранения импульса, энергии.

Для характеристики массы атомов и молекул вводится относительная атомная масса. Относительной атомной массой A_r или молекулярной массой M_r вещества называется отношение массы атома или молекулы этого вещества к $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C с массовым числом 12.

Количество вещества, в котором содержится столько же частиц (атомов или молекул), сколько атомов в 0,012 кг углерода ^{12}C называется молем.

Число частиц в 1 моле вещества называется числом Авогадро N_A . Из опытов найдено

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ моль}^{-1}.$$

Массу одного моля называют молярной массой и обозначают M или μ .

Авогадро (1811), обработав многочисленные экспериментальные данные, установил, закон, который гласит, что в равных объёмах различных газов, взятых при одинаковых температурах и давлениях, содержится одно и то же число молекул. Из закона Авогадро следует, что при нормальных условиях, т. е. при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273K) и $101,3\text{ кПа}$, объём 1 моля газа равен $22,413\text{ л}$. Этот объём называют молярным объёмом газа.

1.3. Давление газа на стенку

Молекулы взаимодействуют между собой посредством молекулярных сил. На больших расстояниях это силы притяжения, на малых – отталкивания. Сила отталкивания действует на расстояниях порядка диаметра молекул и быстро убывает с расстоянием. В газах при нормальных условиях расстояния между молекулами намного больше их размеров и силы взаимодействия пренебрежимо малы. Они проявляются только на расстояниях порядка диаметров молекул. Процесс взаимодействия молекул называется столкновением. Между столкновениями молекул движется практически прямолинейно с

постоянной скоростью. При каждом столкновении ее скорость молекул практически мгновенно.

Если газ в целом покоится, находится в равновесии, то установится хаотическое беспорядочное движение, в котором ее направление движения равновероятны. Такое движение называется тепловым. При этом движении нет какого-либо преимущественного направления, все направления равноправны.

Чем сильнее разрежен газ, тем меньше столкновений испытывают молекулы. Для достаточно разреженного газа, находящегося в сосуде, можно в первом приближении не учитывать взаимодействие между молекулами. Надо только учесть столкновение молекул со стенками сосуда. Такая простейшая модель приводит к законам идеального газа.

Давление газа на стенку есть результат ударов молекул. При каждом ударе молекула действует на стенку с определенной очень малой силой. Если число молекул в сосуде велико, велико и число ударов. Одновременно о стенку будет ударяться огромное число молекул. Силы удара каждой молекулы будут складываться и дадут некоторую, почти постоянную величину. Усредненная по времени сила и есть давление газа, с которым мы имеем дело в макрофизике.

Пусть газ заключен в сосуд и все молекулы одинаковы. Вообще молекулы движутся с разными скоростями по величине и направлению. Разделим все молекулы на группы так, чтобы в каждой группе скорости были примерно одинаковы по величине и направлению. Пусть \vec{v}_i - скорость i -й группы, концентрация молекул в этой группе n_i . Возьмем на стенке сосуда малую площадку dS , ось x направим перпендикулярно площадке (рис. 1.3). Если молекулы движутся к площадке, то они могут столкнуться с ней, если от площадки, то столкновения не будет. Пусть молекулы движутся к площадке. Тогда за время dt к площадке долетят все молекулы, находящиеся в косом цилиндре со стороной $v_i dt$ и основанием dS .

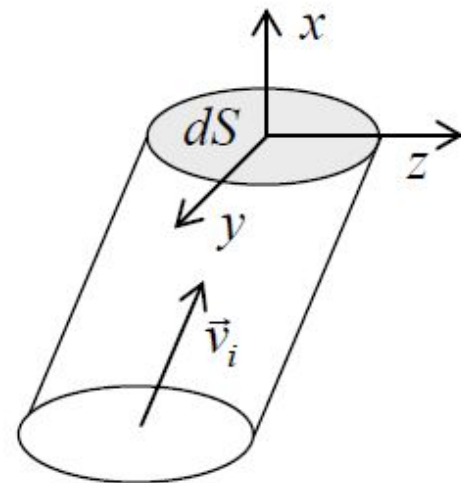


Рис. 1.3. Давление газа на стенку

Объем этого цилиндра $dV = v_{ix} dt dS$, где v_{ix} - проекция скорости v_i на нормаль к площадке. Число молекул, долетевших к площадке, будет

$$z_i = n_i v_{ix} dt dS.$$

Взаимодействие молекул со стенкой носит сложный характер. После удара молекула может полететь в любом направлении от площадки, т.к. пло-

щадка сама состоит из молекул. Мы не будем накладывать никаких ограничений на удар. Главное, чтобы удар был упругим, т.е. чтобы средняя энергия падающих и отскакивающих молекул была одинакова.

Молекулы i – й группы, ударяющиеся о площадку, несут импульс $n_i v_{ix} \vec{p}_i dt dS$. Изменение импульса этих молекул равно импульсу действующей силы со стороны площадки. Значит, молекулы действуют на площадку с такой же по величине и обратной по направлению силой

$$\vec{f}_{i1} = n_i v_{ix} \vec{p}_i dS.$$

Сила, действующая со стороны всех падающих на площадку dS молекул, будет равна сумме по всем скоростным группам, у которых $v_{ix} > 0$.

$$\vec{F}_1 = \sum_{v_{ix} > 0} n_i v_{ix} \vec{p}_i dS.$$

Молекулы, отлетающие от стенки, действуют на нее с силой \vec{F}_2 , аналогичной силе отдачи при выстреле. Очевидно

$$\vec{F}_2 = \sum_{v_{ix} < 0} n_i v_{ix} \vec{p}_i ds.$$

Результирующая сила будет равна

$$\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 = \sum n_i v_{ix} \vec{p}_i dS.$$

Сила \vec{F} направлена перпендикулярно к площадке. Это является следствием хаотичного движения. Действительно, для составляющей F_y мы получим

$$F_y = \sum n_i v_{ix} p_{iy} dS.$$

В этой сумме встретятся одинаково чисто положительные и отрицательные слагаемые, и сумма будет равна нулю. Аналогично $F_z = 0$. Для $F_x = \sum n_i v_{ix} p_{ix} dS \neq 0$, т.к. v_{ix} и p_{ix} имеют одинаковое направление, поэтому $v_{ix} p_{ix} > 0$ и $F_x > 0$. Разделив силу на величину площадки dS , получим давление

$$p = \sum n_i v_{ix} p_{ix}.$$

Введем среднее значение произведения

$$\langle v_x p_x \rangle = \frac{1}{n} \sum n_i v_{ix} p_{ix}.$$

Тогда

$$p = n \langle v_x p_x \rangle.$$

По определению скалярного произведения получим

$$\vec{v} \vec{p} = v_x p_x + v_y p_y + v_z p_z.$$

Изучим это соотношение. Так как движение хаотическое, то средние значения слагаемых будут одинаковы

$$\langle v_x p_x \rangle = \langle v_y p_y \rangle = \langle v_z p_z \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{v} \vec{p} \rangle.$$

Таким образом, получаем выражение для давления

$$p = \frac{1}{3} n \langle \vec{v} \vec{p} \rangle. \quad (1.1)$$

Учтем, что концентрация $n = N/V$, где N - число молекул в объеме V . Подставляя это выражение, получим

$$pV = \frac{1}{3} N \langle \vec{v} \vec{p} \rangle.$$

При выводе мы не учитываем столкновения между молекулами. Для не слишком плотных газов столкновения не влияют на окончательный результат. При столкновениях молекулы лишь переходят из одной скоростной группы в другую. Среднее же число молекул в скоростной группе сохраняется.

Можно дать упрощенный вывод формулы для давления. Движение молекул хаотическое. Значит в среднем вдоль одной из координат движется

$\frac{1}{3}N$ всех молекул. Из них $1/2$ движется в положительном направлении оси. Значит площадке ΔS , перпендикулярно оси x за время Δt , будет передаваться импульс

$$\Delta p = \frac{2}{3} nm \langle v^2 \rangle \Delta S \Delta t.$$

С другой стороны импульс силы равен изменению импульса. Окончательно после деления на $\Delta S \Delta t$ получаем давление

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle, \quad (1.2)$$

где $\langle \varepsilon \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}$ - средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул. Выражение (1.2) называют основным уравнением МКТ. Оно показывает, что давление газа на стенку сосуда пропорционально средней кинетической энергии поступательного движения молекул.

При выводе соотношений структура молекул не рассматривалась. При столкновении молекула может прийти во вращательное движение, возбу-

даться. Однако на давлении это не отразится, т.к. давление определяется только поступательным движением молекул.

1.4. Закон Дальтона

Из уравнения для давления p следует, что если газ состоит из смеси газов, то компоненты газа равномерно распределяются по всему объему и давление каждой компоненты будет

$$p_i = \frac{1}{3} n_i m_i \langle v_i^2 \rangle .$$

Здесь индексом i отмечены параметры компоненты смеси. Очевидно, $\sum n_i = n$ - концентрация всех молекул.

Просуммировав по всем компонентам смеси, получим закон Дальтона

$$p = \sum p_i , \tag{1.3}$$

который гласит, что давление смеси газов будет равно сумме давлений отдельных компонент смеси (парциальных давлений). В смеси газов парциальные давления разные, а средние кинетические энергии молекул одинаковые $\langle \varepsilon_i \rangle = const$.

1.5. Скорости теплового движения молекул

Опираясь на полученные соотношения можно составить представления о скоростях теплового двигателя. Не все молекулы движутся одинаково. Есть очень медленные, есть очень быстрые, скорости которых значительно превышают среднюю скорость движения. Рассмотрим среднюю квадратичную скорость

$$v_{кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle};$$

Из уравнения $pV = \frac{1}{3}Nm\langle v^2 \rangle$ следует

$$v_{кв} = \sqrt{3\frac{p}{\rho}},$$

где $\rho = \frac{Nm}{V}$ - плотность газа. Подставляя в это выражение значения давления и плотности при заданной температуре, получим скорость теплового движения молекул. Например, для воздуха при НУ (температура 0 °С, давление 101,3 кПа, плотность 1,292 кг/м³) получаем $v_{кв} = 485$ м/с.

Для идеального газа из уравнения Менделеева-Клапейрона $pV = \frac{m}{\mu}RT$ и

$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{\mu}$, откуда получаем для средней квадратичной скорости

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 484 \text{ м/с}.$$

1.6. Молекулярно-кинетический смысл температуры

Рассмотрим цилиндр с двумя газами, разделенный поршнем. Поршень массой M может перемещаться без трения вдоль оси цилиндра x . Для механического равновесия системы необходимо, чтобы давление газов по разные стороны поршня было одинаковое: $p_1 = p_2$. Отсюда получаем

$$\frac{1}{3}n_1m_1\langle v_1 \rangle^2 = \frac{1}{3}n_2m_2\langle v_2 \rangle^2.$$

Но чтобы равновесие сохранилось длительно, необходимо, чтобы температура газов по разные стороны поршня так же была одинаковая: $T_1 = T_2$. Если $T_1 > T_2$, то за счет теплообмена газ 1 начнет охлаждаться, а 2 – нагреваться. Равновесие нарушится.

Молекулы, сталкиваясь с поршнем, передают ему свою энергию. При абсолютно упругом ударе сохраняются импульс и энергия

$$m_1 v_{1x} + Mu = mv'_1 + Mu',$$
$$\frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{Mu^2}{2} = m_1 \frac{v_1'^2}{2} + \frac{Mu'^2}{2}.$$

При столкновении изменяется только составляющая скорости v_x и уравнение энергии преобразуется к виду

$$m_1 \frac{v_{1x}^2}{2} + M \frac{u^2}{2} = m_1 \frac{v_{1x}'^2}{2} + M \frac{u'^2}{2}.$$

Чтобы равновесие не нарушилось, необходимо, чтобы при столкновении с поршнем энергия молекул в среднем не изменялась. Отсюда следует

$$\frac{1}{2} m_1 \langle v_{1x}^2 \rangle = \frac{1}{2} M \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} m_2 \langle v_{2x}^2 \rangle.$$

А так как движение хаотическое, то

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle.$$

И мы получаем условие теплового равновесия

$$\frac{1}{2} m_1 \langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{2} m_2 \langle v_2^2 \rangle \text{ или } \langle \varepsilon_1 \rangle = \langle \varepsilon_2 \rangle$$

Т.е. при равновесии газа средние кинетические энергии поступательного движения одинаковы. Эта величина может служить мерой температуры. Такую температуру называют энергетической или кинетической. Ее можно связать с энергией соотношением $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} \theta$. Коэффициент $3/2$ взят исключительно для удобства сопоставления с термодинамической температурой $\theta = kT$, т.е. $\theta \sim T$. Коэффициент пропорциональности является постоянной Больцмана, которая равна $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Тогда уравнение идеального газа можно записать в виде

$$p = nkT. \quad (1.4)$$

Для 1 моля $pV = N_A kT$. Сравнивая с $pV = RT$, находим $R = kN_A$.

1.7. Средняя энергия молекул

Рассмотрим поступательное движение молекул, отвлекаясь от их строения. Средняя кинетическая энергия движения молекулы будет

$$\langle \varepsilon_{\text{кин}} \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT .$$

Для описания поступательного движения молекулы нужно 3 координаты. Число координат, которыми однозначно описывается положение точки, в механике называют числом степеней свободы. Поступательное движение тела имеет 3 степени свободы. Вращательное движение тела так же имеет 3 степени свободы, например, 3 эйлеровых угла. При поступательном движении молекула обладает 3-мя степенями свободы. Все они равноправны. Поэтому на одну поступательную степень свободы приходится энергия $1/2 kT$, равная $1/3$ полной энергии.

Однако наряду с поступательным движением возможны так же вращение молекулы и колебания атомов, входящих в состав молекулы. Эти виды движения связаны с запасом энергии, определить которую позволяет гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекулы.

В состоянии теплового равновесия на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одна и та же тепловая энергия, равная $1/2 kT$. Среднее значение энергии одной молекулы будет тем больше, чем сложнее строение молекулы.

Вычислим среднюю энергию некоторых молекул. Одноатомная молекула. Число степеней свободы $i = 3$. Средняя энергия

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT .$$

Двухатомная молекула в виде гантели с жесткой связью. Число степеней свободы $i = 5$. Средняя энергия

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{5}{2} kT .$$

Трехатомная и многоатомная молекула с жесткой связью. Число степеней свободы $i = 6$. Средняя энергия

$$\langle \varepsilon \rangle = 3kT .$$

Рассмотрим двухатомную молекулу с упругой связью. Кроме поступательного и вращательного движения как целого атомы в молекуле будут совершать и колебательное движение. Если сила квазиупругая, то колебания гармонические и закон движения имеет вид

$$x = x_0 \cos(\omega t + \alpha).$$

Как известно, средняя за период потенциальная и кинетическая энергии при колебаниях равны. Поэтому на колебательную степень свободы приходится $2 \frac{1}{2} kT = kT$ - одна половина на кинетическую энергию, другая - на потенциальную.

Подытоживая, можно написать для средней энергии молекул выражение

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

где $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}$ - сумма поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекулы.

1.8. Уравнение состояния идеального газа

Состояние газа определяется заданием 3-х параметров p , V и T . Они связаны между собой уравнением вида $F(p, V, T) = 0$, которое называется уравнением состояния.

Идеальным газом называется газ с уравнением состояния

$$\frac{pV}{T} = const.$$

Авагадро установил, что 1 кмоль любого газа при НУ ($t = 0^{\circ}\text{C}$, $p = 1,01 \cdot 10^5 \text{Па}$) занимает объем $V_K = 22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. ($V_K = 22,4 \text{ л/моль}$).

Тогда $\frac{p_0 V_{k_0}}{T_0} = R$ - обозначим и назовем универсальной газовой постоянной, $R = 8,31 \text{ Дж/моль}$.

Тогда $pV_K = RT$, где V_K - объем 1 киломоля. Если масса газа m , то число молей $\nu = \frac{m}{\mu}$. Тогда уравнение для произвольной массы газа будет

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

Это уравнение Менделеева-Клайперона для идеального газа

Уравнение состояния можно записать и в другом виде. Введем постоянную Больцмана $k = R/N_A$. Тогда

$$pV = \frac{m}{\mu} N_A RT \Rightarrow \frac{m}{\mu} N_A = N - \text{число молекул в } \nu \text{ молях} \Rightarrow$$

$$p = nkT, \text{ где } n = \frac{N}{V} - \text{плотность молекул, } k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} - \text{постоянная}$$

Больцмана.

Вспоминая понятие плотности из уравнения Менделеева-Клайперона находим

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT}.$$

Уравнение Менделеева-Клайперона включает в себя частные случаи: законы Гей-Люссака, Бойля-Мориотта, Шарля.

1.9. Изопроцессы

Состояние газа характеризуется 3-мя параметрами: p , V и T , которые связаны уравнением $\frac{pV}{T} = \text{const}$. Процессы, в которых один из параметров

остаётся постоянным называются для идеального газа изопроцессами. Их три: изотермический, изобарный, изохорный.

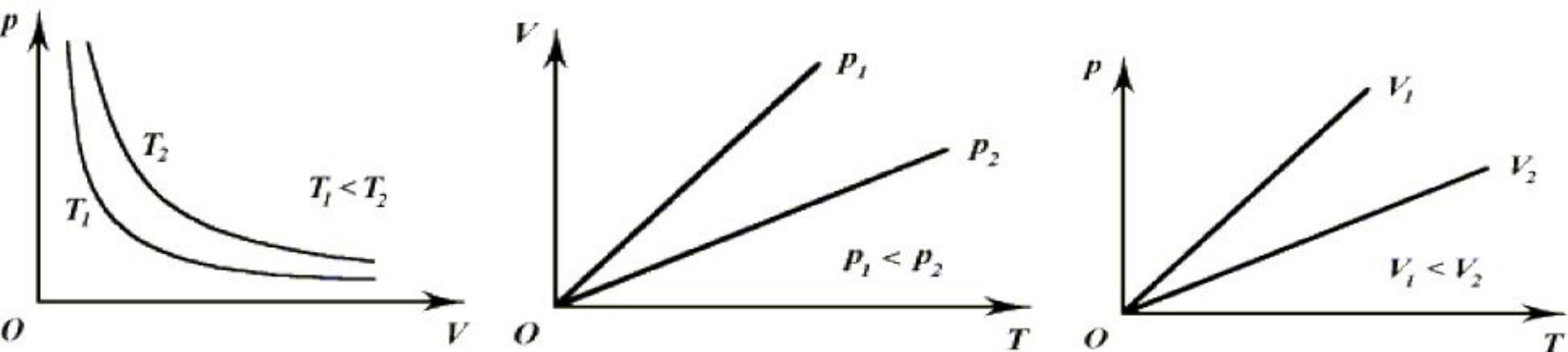
Рассмотрим каждый из процессов в отдельности.

1) Изотермический процесс $T = \text{const}$, $p = \frac{c}{V}$. Известен ещё как закон

Бойля-Мариотта. В этом процессе давление обратно пропорционально объёму и графически изображается гиперболой (рис. 1.9)

2) Изобарный процесс $P = \text{const}$, $V = cT$. Ещё называется закон Гей-Люсака.

3) Изохорный процесс $V = \text{const}$, $p = cT$. Ещё называется закон Шарля.



1.10. Броуновское движение

Броуновским движением называют хаотическое движение взвешенных в жидкости или газе микроскопических частиц (Броун, 1827). Оно возникает вследствие непрерывных неупорядоченных ударов молекул о частицу. Ин-

тенсивность броуновского движения возрастает с уменьшением размеров частиц и температуры жидкости. Броуновское движение подтверждает основные положения МКТ. Теоретически броуновское движение исследовал А. Эйнштейн и Я. Смолуховский. Траектории дви-

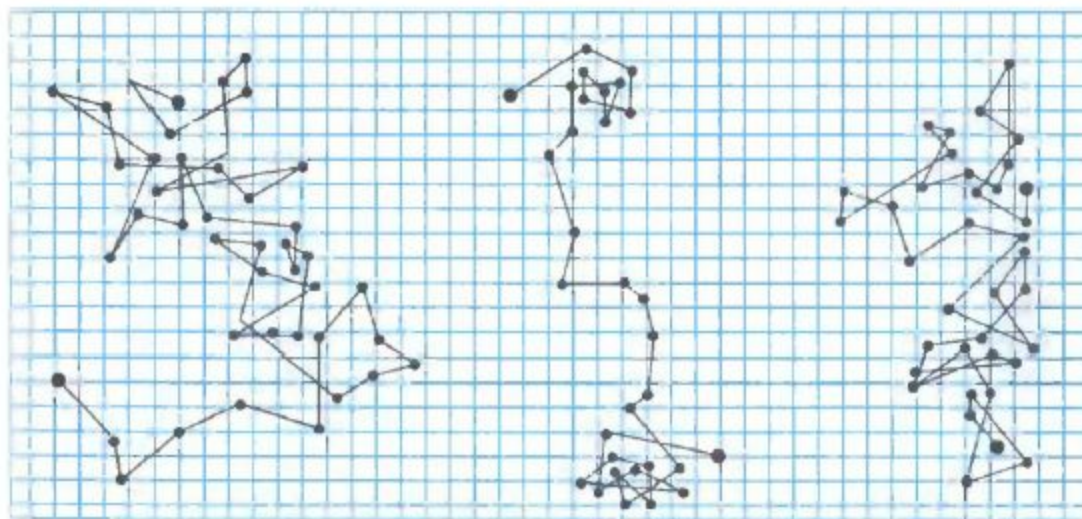


Рис. 8.3

жения трех броуновских частиц размером 3 мкм приведены на рис.

На броуновскую частицу действует случайная сила удара молекул $F(t)$ и сила вязкого трения. Сила тяжести компенсируется Архимедовой выталкивающей силой путем подбора плотности частиц, чтобы они плавали в жидкости. Сила сопротивления при небольших скоростях частиц пропорциональна

скорости $F_c = bv$. В проекции на ось x уравнение движения частицы запишется в виде

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -b \frac{dx}{dt} + F_x, \quad (1.10)$$

где m - масса частицы, b - коэффициент сопротивления.

В силу хаотичности движения частиц все направления равновероятны и среднее смещение частицы $\bar{x} = 0$. Однако среднее значение квадрата смещения $\overline{x^2}$ не равно нулю, т.к. всегда положительное. Преобразуем уравнение (1.10), введя $\overline{x^2}$. Для этого умножим (1.10) на x

$$m x \frac{d^2 x}{dt^2} = -b x \frac{dx}{dt} + x F_x$$

и с учетом соотношений

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt}, \quad x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2 x}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt} \right)^2.$$

получим

$$\frac{1}{2}m \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2}b \frac{d(x^2)}{dt} = xF_x. \quad (1.11)$$

Усредним это уравнение по всем частицам. При усреднении величина $\overline{xF_x} = 0$ в силу хаотичности движения. Величина $\overline{(dx/dt)^2} = \overline{v_x^2}$ есть среднее значение квадрата скорости частицы по оси x . В силу хаотичности движения

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}.$$

Величина

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT,$$

поскольку частицы находятся в тепловом равновесии с молекулами жидкости. Для компоненты скорости $\overline{v_x^2}$ получим

$$m \overline{v_x^2} = kT.$$

Подставляя полученные выражения в усредненное уравнение (1.11), получим

$$\frac{1}{2}m \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} - kT + \frac{1}{2}b \frac{d(\overline{x^2})}{dt} = 0. \quad (1.12)$$

Сделаем замену переменных $\frac{d(\overline{x^2})}{dt} = X$ и преобразуем уравнение к виду

$$\frac{1}{2}m \frac{d^2 X}{dt^2} - kT + \frac{1}{2}b \frac{dX}{dt} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{dX}{X - (2kT/b)} = -\frac{b}{m} dt.$$

Второе уравнение легко интегрируется

$$\ln\left(X - \frac{2kT}{b}\right) = -\frac{b}{m}t + \ln C,$$

где C – постоянная интегрирования. Отсюда после потенцирования находим

$$X - \frac{2kT}{b} = C \exp\left(-\frac{b}{m}t\right) \quad \text{или} \quad X = \frac{2kT}{b} + C \exp\left(-\frac{b}{m}t\right).$$

Из начальных условий находим $C = -\frac{2kT}{b}$ и после подстановки прихо-

дим к уравнению

$$\frac{d(\overline{x^2})}{dt} = \frac{2kT}{b} \left(1 - e^{-\frac{b}{m}t} \right). \quad (1.13)$$

Коэффициент $\tau = m/b$ имеет размерность времени и при экспериментах он много меньше времени наблюдения $t \gg \tau$, поэтому экспонентой с отрицательным показателем можно пренебречь и получить уравнение

$$\frac{d(\overline{x^2})}{dt} = \frac{2kT}{b}$$

После интегрирования получаем зависимость среднеквадратичного смещения броуновской частицы от времени, которая называется формулой Эйнштейна.

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{b}t. \quad (1.14)$$

Для сферических частиц при небольших числах Рейнольдса $Re \ll 1$ коэффициент сопротивления был рассчитан Стоксом $b = 6\pi\eta a$, где η - вязкость жидкости, a – радиус частицы. Из формулы Эйнштейна следует, что смещение частицы $\overline{x^2}$ пропорционально времени. Измеряя смещение броуновской частицы за равные промежутки времени можно по результатам эксперимен-

тов найти число Авогадро или постоянную Больцмана. Соответствующие опыты провел Перрен.

1.11. Число столкновений молекул о стенку

Найдем число столкновений молекул со стенкой сосуда. Выделим на поверхности сосуда элементарную площадку dS , ось X направим перпендикулярно площадке, а две другие – параллельно (рис. 1.11). Выделим из N молекул те dN_v , которые имеют величину скорости в интервале $(v, v + dv)$. Из числа этих молекул в направлении площадки dS будет лететь молекулы, скорости которых лежат в пределах телесного угла $d\Omega$:

$$dN_{v,\Omega} = dN_v \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad d\Omega = \frac{dS}{r^2} \cos \theta.$$

О площадку за время dt ударятся все молекулы, которые находятся в наклонном цилиндре объемом

$$dV = dS v_x dt = dS v \cos \theta dt.$$

Количество молекул равно

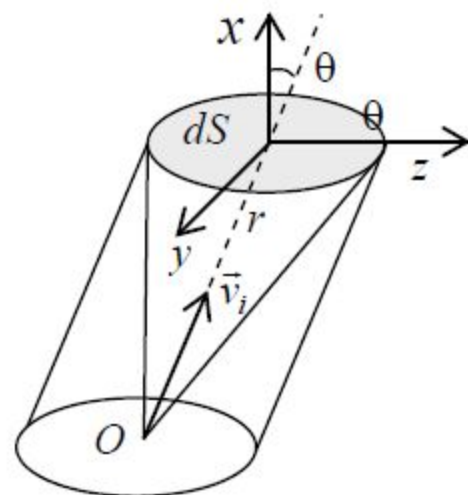


Рис. 1.11.

$$dZ_v = \frac{dN_v}{V} \frac{d\Omega}{4\pi} dS v \cos\theta dt,$$

где V - объем сосуда. Чтобы найти полное число ударов, надо проинтегрировать по возможным углам $0 < \theta < \pi/2$ и $0 < \varphi < 2\pi$. Первый угол дает направление движения молекул к стенке, а второй – учитывает все возможные углы вокруг оси x

$$dZ_v = \frac{dN_v dS v dt}{4\pi V} \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{dN_v v dS dt}{4V}.$$

Найдено количество ударов молекул о площадку dS за время dt , скорости которых лежат в интервале $(v, v + dv)$. Чтобы найти удары всех молекул, надо просуммировать по всем скоростям

$$dZ = \left(\int_0^{v_{\max}} v dN_v \right) \frac{dS dt}{4V}.$$

Выражение $\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{v_{\max}} v dN_v$ - дает среднюю величину скорости молекул. Поделив на dS и dt и введя концентрацию $n = N/V$, получим количество ударов молекул за единицу времени о единицу площади

$$Z = \frac{1}{4} n \langle v \rangle. \quad (1.11)$$

Как видно, количество ударов молекул пропорционально их концентрации и средней скорости.

Можно рассмотреть следующий упрощенный вывод количества ударов. В силу хаотичности движения молекул и трехмерности пространства следует, что вдоль любой координатной оси движется ровно $1/3$ молекул, находящихся в единице объема. В направлении стенки будет по нормали будет двигаться $1/2$ из этого количества, т.е. $(1/6)n$. Если принять, что скорости всех молекул равны средней $\langle v \rangle$, то количество ударов о стенку будет

$$Z = \frac{1}{6} n \langle v \rangle, \quad (1.12)$$

что отличается от точной формулы (1.11) числовым коэффициентом.