

Лекция 13

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Термины и понятия

| | |
|--------------------------|----------------------|
| Беспорядочность | Неопределенный |
| Броуновское движение | Несостоятельность |
| Вечный | Опытные обоснования |
| Глубокая древность | Основное уравнение |
| Догадка | Отскочить |
| Задний | Окружен |
| Заштрихованный | Постоянная Больцмана |
| Импульс силы | Преимущественный |
| Канифоль | Преимущество |
| Мельчайшие частицы | Реальность |
| Молекулярно-кинетической | Число Авогадро |
| Научная атомистика | Эмульсия |

13.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Мысль о том, что все тела состоят из мельчайших частиц, высказывалась ещё в глубокой древности. Древнегреческий философ Демокрит учил, что окружающий мир состоит из мельчайших частиц, которые дальше уже нельзя разделить и которые он назвал атомами. Однако учение Демокрита об атомах являлось только гениальной догадкой. В средневековье учение об атомах было забыто. И только в 17-18 вв. мельчайшие частички снова стали упоминаться в трудах Ньютона, Бойля и некоторых других учёных.

Подлинным основателем научной атомистики 18 в. явился русский учёный М.В. Ломоносов. Им были написаны научные труды «Элементы математической химии», «О нечувствительных физических частичках», «Размышление о причине теплоты и холода». М.В. Ломоносов первым высказал мысль о том, что теплота есть результат движения мельчайших частичек, из которых состоят тела.

Большой вклад в развитие теории о строении вещества внесли английские учёные Джоуль, Дальтон, Максвелл, русские химики Мен-

делеев и Бутлеров, немец Клаузиус, австрийский физик Больцман, польский учёный Смолуховский, француз Перрен и т.д.

Размеры отдельных молекул и атомов крайне малы и крайне малы их массы. Например, масса атома водорода равна $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. Мы как будто лишены возможности непосредственно, с помощью наших органов чувств, убедиться в реальности существования атомов и молекул и их теплового движения. И всё-таки опытные обоснования молекулярно-кинетической теории есть. Одним из них является броуновское движение. Под микроскопом рассматриваются частицы эмульсии. Эмульсия – это смесь измельчённого вещества с жидкостью, в которой это вещество практически не растворяется, пример эмульсии – измельчённая канифоль, смешанная с водой. В воде канифоль практически не растворяется.

В микроскоп видно, что частицы находятся в непрерывном хаотическом движении. Это и есть броуновское движение.

Сначала броуновское движение пытались объяснить сотрясениями фундамента здания, неравномерным нагревом жидкости и т.п. Однако опытная проверка показала несостоятельность всех этих объяснений. И только примерно через 50 лет после открытия броуновского движения было высказано предположение, что движение частиц вызвано тепловым (беспорядочным, хаотическим) движением молекул жидкости.

Частицы канифоли со всех сторон окружены молекулами воды. Молекулы воды находятся в состоянии теплового движения, они с разных сторон ударяют частицы канифоли.

В данный момент времени частица движется в ту сторону, в которую направлена результирующая сила, действующая на частицу со стороны молекул жидкости. В следующий момент времени частица может двигаться в другом направлении, поскольку молекулы воды движутся хаотично. Движение самих молекул воды мы не видим, но мы видим результат этого движения.

Броуновское движение может считаться прямым доказательством реальности существования теплового движения молекул той жидкости, в которой находятся частицы измельчённого вещества.

При изучении физических явлений происходящих с макроскопическими системами используется статистический метод. Теория, основанная на статистическом методе исследования физических свойств макросистем и учитывающая систему, как совокупность беспорядочно движущихся молекул называется кинетической (молекулярно-кинетической) теорией.

Кинетическая теория газов основана на общих положениях классической статистической физики:

1. в системе частиц выполняются законы сохранения импульса, момента импульса, энергии и числа частиц;
2. все частицы системы считаются «мечеными», то есть предполагается возможность отличать друг от друга тождественные частицы;
3. все физические процессы протекают в пространстве и во времени непрерывно;
4. каждая частица системы имеет совершенно произвольные значения координат и компонент скорости независимо от того, каковы эти характеристики у других частиц системы.

Идеальный газ можно рассматривать как совокупность беспорядочно движущихся молекул-шариков, имеющих пренебрежимо малый собственный объём и не взаимодействующих друг с другом на расстоянии. Молекулы непрерывно сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда, производя на них давление. Таким образом, давление – макроскопическое проявление теплового движения молекул газа.

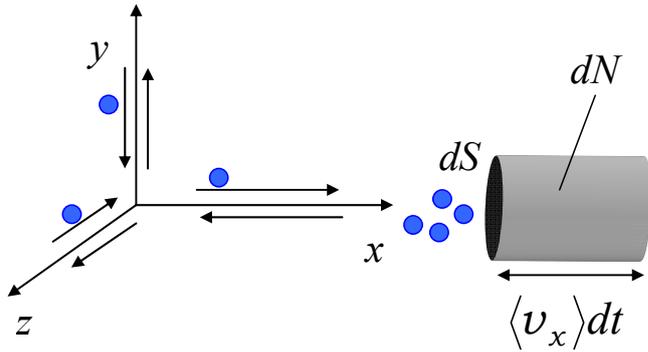
Важнейшей задачей кинетической теории газов является вычисление давления идеального газа на основе молекулярно-кинетических представлений.

Основные положения молекулярно-кинетической теории таковы:

1. Все тела состоят из атомов или молекул.
2. Между атомами и молекулами идеального газа нет сил взаимодействия.
3. Атомы и молекулы находятся в вечном хаотическом движении. Это непрерывное хаотическое движение называется тепловым движением атомов и молекул. Интенсивность этого движения определяет температуру газа.

Исходя из основных положений молекулярно-кинетической теории, рассчитаем поток частиц, прошедших в единицу времени через площадку dS , если площадка ориентирована перпендикулярно направлению движения молекул.

Пусть в объёме dV находится dN молекул, которые непрерывно и хаотично движутся. Будем считать, что все молекулы имеют одинаковую скорость $\langle v \rangle$.



Для упрощения хаотичное движение молекул заменим движением по 3-м осям x, y, z . Обозначим среднюю скорость в направлении оси x через $\langle v_x \rangle$.

Число частиц в объёме dV можно определить, если известна концентрация частиц в единице объёма n : $dN = n \langle v_x \rangle dt dS$. Так как движение молекул хаотичное, все направления движения равновероятны, то можно считать, что вдоль каждой из осей могут двигаться $1/3$ всех молекул, находящихся в объёме. Вдоль каждой из осей могут двигаться $1/3$ всех молекул, находящихся в объёме. А, например, в положительном направлении оси x только $1/6$ часть молекул.

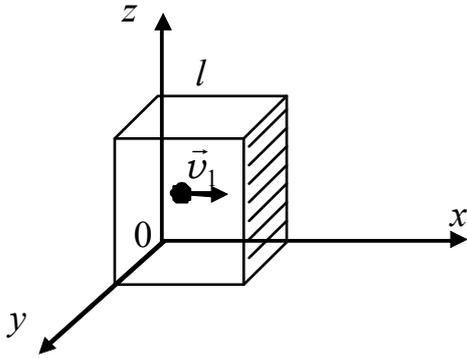
Тогда поток частиц, прошедших через площадку dS перпендикулярную оси x за время dt пройдет $dN' = \frac{1}{6} dN = \frac{1}{6} n \langle v_x \rangle dt dS$. Можно ввести понятие плотности потока частиц – число молекул, прошедших через единичную площадку, расположенную перпендикулярно направлению движения молекул, за единицу времени: $j = \frac{dN'}{dS \cdot dt} = \frac{1}{6} n \langle v_x \rangle$.

13.2. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ

Важнейшей задачей молекулярно-кинетической теории газов является установление связи между макроскопическими параметрами (давлением P и температурой T) и характеристиками составляющих газ частиц (молекул) – массой частиц, их скоростью, концентрацией и т.д.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов связывает давление P газа с микроскопическими характеристиками газа, то есть с величинами, характеризующими движение молекул, составляющих этот газ.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории будем выводить для идеального газа. Рассмотрим газ, находящийся в сосуде, имеющем форму куба.



l – длина ребра куба, N – общее число молекул газа, находящегося в данном сосуде.

Молекулы газа находятся в непрерывном хаотическом движении. Никакого преимущественного направления движения нет.

Рассмотрим какую-нибудь молекулу в сосуде. Скорость этой молекулы в данный момент времени может быть направлена куда угодно, но эту скорость \vec{v} всегда можно разложить на три составляющие v_x, v_y, v_z . Точно также можно поступить со скоростью любой другой молекулы. Поэтому, учитывая полную беспорядочность движения молекул по разным направлениям, можно считать, что по любому из трех возможных направлений движется одна треть всех молекул.

Найдем давление P газа на заштрихованную стенку кубического сосуда. Между левой и правой стенками движется, как уже было сказано, одна третья часть всех молекул

$$N' = \frac{1}{3} N,$$

N' – число молекул, движущихся между правой и левой стенками.

Молекулы идеального газа друг с другом не взаимодействуют, следовательно, все они движутся равномерно и прямолинейно. Рассмотрим отдельную молекулу. Обозначим m_0 – масса молекулы. Пусть молекула движется со скоростью \vec{v}_1 к заштрихованной стенке.

\vec{v}_1 – скорость молекулы до удара. Молекула ударилась о стенку сосуда и отскочила.

$-\vec{v}_1$ – скорость молекулы после удара. Скорость молекулы изменила своё направление, но по величине осталась той же самой, так как удар молекулы о стенку – это абсолютно упругий удар.

Изменение импульса молекулы, т.е. изменение её количества движения, равно:

$$\Delta(m_0\vec{v}_1) = -m_0\vec{v}_1 - m_0\vec{v}_1 = -2m_0\vec{v}_1.$$

Согласно второму закону Ньютона это изменение должно равняться импульсу силы: $\vec{f}_1\delta t = \Delta(m_0\vec{v}_1)$, где δt – продолжительность удара, \vec{f}_1 – сила, с которой стенка сосуда действует на молекулу за время δt . Отметим, что, согласно третьему закону Ньютона, с такой же силой молекула будет действовать на стенку.

Отскочив от заштрихованной (правой) стенки молекула полетит к левой стенке и через время Δt снова вернётся к правой стенке сосуда. Δt – время от начала одного удара до другого. $\Delta t > \delta t$. Время δt , характеризующее продолжительность удара, есть время довольно неопределённое. А вот время Δt определить можно. За время Δt молекула проходит расстояние $2l$.

$$2l = v_1 \Delta t \text{ и } \Delta t = \frac{2l}{v_1}.$$

Так как время Δt найдено, то лучше вместо отдельных ударов молекулы о стенку ввести в рассмотрение силу \vec{F}_1 , постоянно действующую на стенку за время Δt . Величина этой силы должна определяться из условия:

$$\vec{F}_1 \Delta t = -\vec{f}_1 \delta t.$$

Тогда

$$\vec{F}_1 \Delta t = -\Delta(m_0 \vec{v}_1) = 2m_0 \vec{v}_1.$$

\vec{F}_1 – сила, действующая на стенку за время Δt со стороны первой рассматриваемой молекулы. Величина силы, с которой молекула действует на стенку перпендикулярную направлению движения молекулы за один удар:

$$F_1 \frac{2l}{v_1} = 2m_0 v_1 \text{ или } F_1 = \frac{m_0 v_1^2}{l}.$$

Однако молекулы газа движутся с самыми разными скоростями. Если рассматриваемая молекула движется со скоростью v_1 , то другая будет двигаться со скоростью v_2 , третья со скоростью v_3 и т.д. Молекула с номером N' будет двигаться со скоростью $v_{N'}$, где N' – число молекул, движущихся в направлении оси x (между левой и правой стенками). Силы, с которыми другие молекулы действуют на эту же стенку сосуда, равны:

$$F_1 = \frac{m_0 v_1^2}{l}, F_2 = \frac{m_0 v_2^2}{l}, F_3 = \frac{m_0 v_3^2}{l}, \dots, F_{N'} = \frac{m_0 v_{N'}^2}{l}.$$

Результирующая сила, с которой молекулы действуют на заштрихованную стенку:

$$\begin{aligned} F &= F_1 + F_2 + F_3 + \dots + F_{N'} = \frac{m_0 v_1^2}{l} + \frac{m_0 v_2^2}{l} + \frac{m_0 v_3^2}{l} + \dots + \frac{m_0 v_{N'}^2}{l} = \\ &= \frac{m_0 N'}{l} \left(\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_{N'}^2}{N'} \right). \end{aligned}$$

Выражение $\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_{N'}^2}{N'}$ является средним значением квадратов скоростей молекул или квадратом средней квадратичной скорости молекул газа.

Итак, средняя квадратичная скорость молекул газа:

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_{N'}^2}{N'}}.$$

Вспоминая, что $N' = \frac{1}{3} N$, имеем:

$$F = \frac{m_0 N'}{l} \langle v_{кв} \rangle^2 = \frac{1}{3} \frac{m_0 N}{l} \langle v_{кв} \rangle^2.$$

Площадь стенки сосуда равна l^2 . Давление – это сила, приходящаяся на единицу площади. Следовательно, $P = \frac{F}{l^2}$ и $P = \frac{1}{3} m_0 \frac{N}{l^3} \langle v_{кв} \rangle^2$; $\frac{N}{l^3} = n_0$, n_0 – концентрация молекул, т.е. число молекул, находящихся в

единице объёма газа. Тогда: $P = \frac{1}{3} n_0 m_0 \langle v_{кв} \rangle^2$ – это выражение называется основным **уравнением молекулярно-кинетической теории газов**.

Это уравнение связывает между собой макроскопический параметр – давление P с микроскопическими характеристиками составляющих газ частиц – массой молекулы, их концентрацией, средним значением квадрата скорости.

Уравнение можно записать в другой форме, если выразить концентрацию молекул через полное число N всех молекул газа в сосуде объёмом V :

$$n_0 = \frac{N}{V}, \text{ тогда } PV = \frac{1}{3} N m_0 \langle v_{кв} \rangle^2 \text{ – это уравнение носит название}$$

основного уравнения кинетической теории газов.

Рассмотрим некоторые **следствия из основного уравнения молекулярно-кинетической теории:**

1. Записываем уравнение $P = \frac{1}{3} n_0 m_0 \langle v_{кв} \rangle^2$. Умножим и поделим правую часть уравнения на 2, получим:

$$P = \frac{2}{3} n_0 \frac{m_0 \langle v_{кв} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} n_0 \bar{E}_k,$$

где \bar{E}_k – средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы газа. **Давление газа определяется средней кинетической энергией поступательного движения молекул.**

2. Теперь умножим левую и правую части уравнения $P = \frac{2}{3} n_0 \bar{E}_k$ на V_0 , где V_0 – объём одного моля идеального газа. Получим:

$$PV_0 = \frac{2}{3} n_0 V_0 \bar{E}_k.$$

Но $PV_0 = RT$, а $n_0 V_0 = N_A$, где N_A – число Авогадро, равное числу молекул в одном моле. Тогда

$$RT = \frac{2}{3} N_A \bar{E}_k.$$

Отсюда

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T.$$

Отношение $\frac{R}{N_A} = k$, k – постоянная Больцмана. Окончательно:

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT.$$

Напоминаем, что при выводе этой формулы молекула газа рассматривалась, как материальная точка. Из формулы видно, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул идеального газа прямо пропорциональна абсолютной температуре этого газа и зависит только от температуры. Температура газа есть количественная мера интенсивности теплового движения молекул газа. Следовательно, **молекулярно-кинетический смысл абсолютной температуры T состоит в том, что она служит мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул.**

3. Найдем среднюю квадратичную скорость молекул $\langle v_{кв} \rangle$.

$$\text{Так как } \bar{E}_k = \frac{3}{2} kT, \text{ или } \frac{m_0 \langle v_{кв} \rangle^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

или

$$m_0 \langle v_{кв} \rangle^2 = 3kT.$$

Отсюда

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}.$$

Так как $k = \frac{R}{N_A}$, то

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{m_0 N_A}},$$

но $m_0 N_A = \mu$, μ – масса 1 моля газа. Тогда

$$\langle v_{в} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

4. Записываем основное уравнение $P = \frac{1}{3} n_0 m_0 \langle v_{кв} \rangle^2$. Умножим и делим на 2 правую часть уравнения.

$$P = \frac{2}{3} n_0 \frac{m_0 \langle v_{кв} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} n_0 \bar{E}_к.$$

Но $\bar{E}_к = \frac{3}{2} kT$. Тогда

$$P = \frac{2}{3} n_0 \frac{3}{2} kT = n_0 kT.$$

Выражение $P = n_0 kT$ тоже является основным уравнением молекулярно-кинетической теории газов.

С другой стороны, $P = \frac{2}{3} n_0 \bar{E}_к = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{E}_к$ или $PV = \frac{2}{3} \bar{W}_к^{nocm}$, где

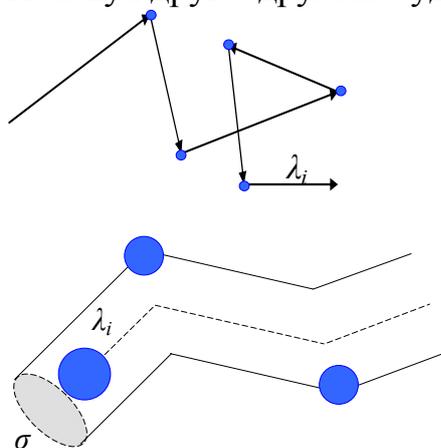
$\bar{W}_к^{nocm} = N \cdot \bar{E}_к$ – суммарная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа. Таким образом, **произведение давления идеального газа на его объём равно 2/3 кинетической энергии поступательного движения всех его молекул.**

Суммарная кинетическая энергия молекул идеального газа называется **внутренней энергией** газа (потенциальной энергией молекулы идеального газа не имеют, так как они между собой не взаимодействуют). Внутренняя энергия тогда равна $U = \bar{W}_к^{nocm} = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} RT$; внутренняя энергия идеального газа определяется его температурой.

13.3. СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА МОЛЕКУЛ ГАЗА

Длина свободного пробега – это расстояние, которое проходит молекула от одного столкновения до другого.

Рассмотрим идеальный газ, в котором все молекулы движутся хаотично. Траектория движения отдельной молекулы – это ломаная линия. Выделим из большого числа молекул одну и будем за ней следить, считая, что остальные молекулы в это время неподвижны. Взаимодействие молекул друг с другом – удар.



Считаем, что все молекулы, кроме одной, неподвижны. Взаимодействие молекул происходит в результате удара. Следовательно, центр «подвижной» молекулы будет двигаться по ломаной линии.

От удара до удара будет прямая линия, длина которой называется *длина свободного пробега* λ_i .

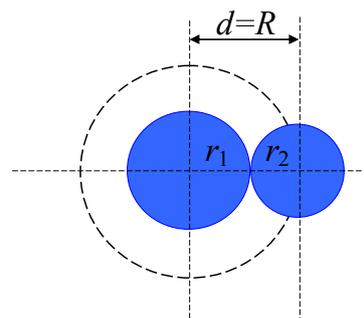
$\bar{\lambda} = \frac{\sum \lambda_i}{z}$ – средняя длина свободного пробега,

z – число столкновений.

Молекула на своём пути будет сталкиваться со всеми молекулами, расстояние между центрами которых и центром движущейся молекулы $\leq d$, $d = r_1 + r_2 = R$;

r_1 – радиус движущейся молекулы,

r_2 – радиус покоящейся молекулы.



Если $r_1 = r_2$, то $2r = d$ – диаметр молекулы, т.е. столкновения между двумя молекулами будут происходить, если центры неподвижных молекул окажутся внутри объёма с площадью сечения $S = \pi R^2 = \pi d^2 = \pi(2r)^2$, длиной $l = \lambda_i$, S – полное поперечное сечение взаимодействия. r называется эффективным радиусом молекулы. Величина $\sigma = d = 2r$ называется эффективным диаметром молекулы.

Выпрямим ломаную траекторию движения молекулы в прямую. В этом случае z (число ударов молекулы о другие молекулы) равно числу молекул в объёме с длиной l ($l = \sum \lambda_i$), равном пути, пройденному движущейся молекулой за время t , например, за единицу времени (в 1 сек). Тогда, среднее расстояние, которое пролетела молекула от одного удара до другого, равна $\bar{\lambda} = \frac{l}{z}$, где z – число столкновений за время t . Найдём z .

Объём V цилиндра, в котором движется молекула можно определить по формуле: $V = \pi(2r)^2 l = 4\pi r^2 l$.

Если n_0 – концентрация молекул, то число молекул в объёме V равно $4\pi r^2 l n_0$, это число будет равно числу столкновений z , т.к. движущаяся молекула столкнётся со всеми молекулами, центры которых заключены в ломаном цилиндре. Итак, $z = 4\pi r^2 l n_0$. Если учесть, что все молекулы движутся одновременно, то расчёты дают формулу: $z = 4\sqrt{2}\pi r^2 l n_0 = \sqrt{2}\pi\sigma^2 l n_0$.

$$\text{Тогда: } \bar{\lambda} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n_0} \text{ или } \bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n_0}.$$

Из формулы видно, что длина свободного пробега молекул обратно пропорциональна концентрации молекул: $\bar{\lambda} \sim \frac{1}{n_0}$, так как давление

$$P = n_0 kT, \text{ то, следовательно, } \bar{\lambda} \sim \frac{1}{P}.$$

Если уменьшать давление P , то средняя длина свободного пробега $\bar{\lambda}$ увеличивается.

Можно откачать газ из сосуда так, что линейные размеры сосуда $L < \bar{\lambda}$. Тогда молекулы будут летать от стенки к стенке, не испытывая столкновений. В этом случае говорят, что в сосуде вакуум.

13.3. ВАКУУМ. РАЗРЕЖЕННЫЕ ГАЗЫ

Газ считается разреженным, если длина свободного пробега его молекул соизмерима с линейными размерами сосуда, в котором находится этот газ. Если длина свободного пробега молекул больше линейных размеров сосуда, то такой газ называется ультраразреженным. Если взять сосуд с размерами около 10 см, то уже при давлении $P = 10^{-4}$ мм рт. ст. в этом сосуде будет ультраразреженный газ, или иными словами, вакуум.

Под словом «вакуум» нельзя понимать «абсолютную пустоту», т.е. полное отсутствие молекул. Например, при давлении $P = 10^{-4}$ мм рт. ст. в каждом кубическом сантиметре газа находится тысячи млрд. молекул.

Свойства ультраразреженного газа отличаются от свойств газа при обычных давлениях. Молекулы газа перестают сталкиваться друг с дру-

гом, молекулы сталкиваются только со стенками сосуда. Ряд понятий теряет смысл.

Нельзя говорить о вязкости (внутреннем трении) газа, так как в таком газе не могут возникнуть слои из молекул, обменивающихся скоростями. Нельзя говорить о теплопроводности между частями газа; если молекулы не сталкиваются друг с другом, значит, они не обмениваются кинетическими энергиями. Явления переноса неприменимы к газам, находящимся в состоянии ультраразрежения.

Условиям получения вакуума и способам измерения низких давлений посвящена целая область техники – вакуумная техника.

Для получения высокого вакуума применяют вакуумные установки. Вакуумная установка состоит не менее чем из двух последовательно работающих насосов.

Первый насос создаёт предварительное разрежение (форвакуум), давление газа при форвакууме порядка ($10^{-3} - 10^{-4}$) мм рт. ст. Форвакуумный насос удаляет откачиваемый газ в атмосферу. Второй насос является высоковакуумным. Этот насос создаёт в откачиваемом сосуде вакуум, давление при котором порядка ($10^{-7} - 10^{-8}$) мм рт. ст.; откачиваемый газ удаляется высоковакуумным насосом в форвакуум, т.е. в пространство с уже пониженным давлением. Таким образом, высоковакуумный насос работает в паре с форвакуумным насосом.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы основные положения молекулярно-кинетической теории?
2. Приведите пример опытного обоснования молекулярно-кинетической теории.
3. Напишите выражение для средней квадратичной скорости молекул газа.
4. Напишите основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов. Какие физические величины входят в это уравнение?