

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Физический факультет
Кафедра общей физики

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ и ГОРЕНИЯ
им. В. В. Воеводского СО РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ МЕХАНИКИ
им. С. А. Христиановича СО РАН

С. А. Дзюба, В. П. Замураев, А. П. Калинина

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Ч. 1. Молекулярно-кинетическая теория

Учебное пособие

Новосибирск
2012

УДК 536.7
ББК В36я73-1
З 266

Дзюба С. А., Замураев В. П., Калинина А. П. Молекулярная физика: Учебное пособие: в 2 ч. / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2012. Ч. 1. Молекулярно-кинетическая теория. 94 с.

ISBN 978-5-4437-0119-6

В учебном пособии изложены материалы по разделу «Молекулярно-кинетическая теория» курса «Молекулярная физика», читаемого на первом курсе физического факультета НГУ. Рассмотрены распределения Максвелла, Больцмана, Максвелла – Больцмана, Гиббса. На их основе изложены теория теплоемкости и основы явлений переноса в плотных и ультраразреженных газах.

Предназначено для преподавателей и студентов вузов.

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 гг.

Учебное пособие рекомендовано к изданию ученым советом ИТПМ СО РАН.

Рецензент

д-р физ.-мат. наук, проф. С. С. Кацнельсон

© Новосибирский государственный университет, 2012

ISBN 978-5-4437-0119-6

© Дзюба С. А., Замураев В. П.,
Калинина А. П., 2012

Глава 1. Идеальный газ

1.1. Понятие идеального газа

Идеальный газ – это теоретическая модель газа, в которой пренебрегается взаимодействием между молекулами (за исключением взаимодействий в краткие моменты столкновений). В воздухе, например, среднее расстояние между молекулами примерно в 10^3 раз больше их размера, поэтому действительно при рассмотрении многих явлений взаимодействием молекул можно пренебречь. Хорошим приближением к модели идеального газа является любой разреженный в достаточной степени реальный газ. Молекулы идеального газа в основном находятся в состоянии равномерного и прямолинейного движения. Все направления движения в отсутствие внешнего поля (или при его малости) равновероятны. Движение имеет хаотический характер, так как после каждого столкновения скорости и направления движения существенным образом меняются. Важно также подчеркнуть, что количество молекул в макроскопическом объеме газа огромное (порядка $3 \cdot 10^{19}$ в см^{-3} при обычных условиях).

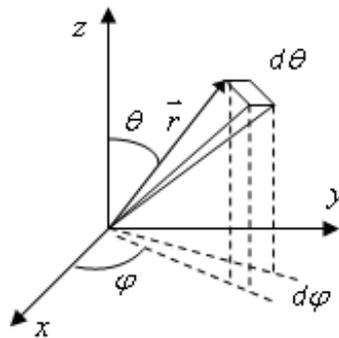


Рис. 1.1

Внутри изучаемого объема газа выберем некоторое направление, характеризуемое углами θ и φ сферической системы координат

(рис. 1.1). Пусть нас интересует доля молекул, движущихся именно в этом направлении. Вообще говоря, несмотря на огромное количество молекул вероятность найти молекулу, движущуюся строго в данном направлении, равна нулю, так как направление задается бесконечно узкой линией, а число молекул все-таки конечно. Можно говорить только о вероятности иметь направление в малых интервалах углов от θ до $\theta + d\theta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$. Эти углы задают в пространстве четыре направления (см. рис. 1.1). На единичной сфере задаваемые этими направлениями линии определяют вершины криволинейного четырехугольника малой площади $dS = \sin\theta d\theta d\varphi = d\Omega$, где $d\Omega$ – элемент так называемого телесного угла. Вероятность попадания единичного вектора, направленного вдоль движения молекулы, именно в данный элемент поверхности есть отношение этой площади к полной площади поверхности единичной сферы (равной 4π):

$$dW(\theta, \varphi) = \frac{dS}{4\pi} = \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi}. \quad (1.1)$$

Отметим, что для краткости можно говорить о вероятности иметь направление, характеризуемое углами θ и φ (т. е. опуская упоминание об интервалах от θ до $\theta + d\theta$ и от φ до $\varphi + d\varphi$). Следует, однако, всегда помнить об условности такого словопотребления.

При аксиальной симметрии от угла φ ничего не зависит. В таком случае вероятность (1.1) можно проинтегрировать по углам φ и получить $dW(\theta) = \frac{1}{2} \sin\theta d\theta$. При полном же интегрировании по всей единичной сфере суммарная вероятность иметь все возможные направления равна единице:

$$\int dW(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1.$$

Скорости молекул в газе у всех разные. Абсолютная величина скорости меняется от нуля до бесконечности (можно говорить именно о бесконечности, потому что околосветовые скорости для молекул в обычных газах практически недостижимы). Будем говорить о вероятности $dW(v)$ иметь скорость в интервале от v до $v + dv$. Данная вероятность означает долю частиц, имеющих скорость в этом интервале, а суммарная вероятность иметь всевозможные скорости, как и в предыдущем случае распределения по углам, определяется равным единице интегралом:

$$\int dW(v) \equiv 1. \quad (1.2)$$

Здесь также для краткости можно говорить о вероятности иметь скорость v (т. е. опуская упоминание об интервале от v до $v + dv$).

Введем плотность частиц (число молекул в единице объема):

$$n = \frac{N}{V}, \quad (1.3)$$

где N – полное число молекул в сосуде, V – объем сосуда.

Среднее значение скорости молекулы есть

$$\bar{v} = \int v dW(v). \quad (1.4)$$

Аналогично для среднего значения квадрата скорости

$$\overline{v^2} = \int v^2 dW(v). \quad (1.5a)$$

Можно также говорить о вероятности $dW(v_x)$ иметь скорость v_x вдоль направления x , о вероятности $dW(v_y)$ иметь скорость v_y вдоль направления y , о вероятности $dW(v_z)$ иметь скорость v_z вдоль направления z . Эти проекции скоростей могут быть как положительными, так и отрицательными и меняются в бесконечных пределах.

Для них также справедливы соотношения, аналогичные (1.2), (1.4), (1.5а). Например, среднеквадратичная скорость $\overline{v_x^2}$ дается выражением

$$\overline{v_x^2} = \int v_x^2 dW(v_x). \quad (1.5б)$$

1.2. Давление идеального газа

Давление в сосуде с газом создается ударами молекул о его стенку. Будем считать удары абсолютно упругими. Сначала рассмотрим удар одной молекулы (рис. 1.2). Ось, перпендикулярную стенке, обозначим за x .

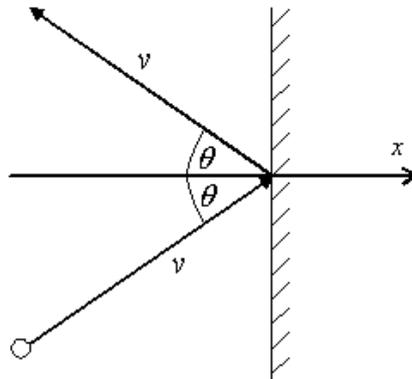


Рис. 1.2

Стенка при ударе о нее молекулы испытывает зависящую от времени силу в направлении оси x , $F_x(t)$, которая изменяется от нуля до некоторой максимальной величины в момент наиболее сильного контакта молекулы со стенкой и спадает опять до нуля после столкновения (рис. 1.3). Выберем некоторый интервал времени T , который существенно превышает длительность столкновения, и рассчитаем среднюю действующую в интервале от 0 до T силу. Эта средняя сила определяется интегралом

$$\bar{F}_x = \frac{1}{T} \int_0^T F_x(t) dt.$$

Записав второй закон Ньютона в виде $\vec{F}(t)dt = d\vec{p}(t)$, для среднего значения $\overline{F_x(t)}$ получим выражение

$$\begin{aligned} \bar{F}_x &= \frac{1}{T} \int_0^T F_x(t) dt = \\ &= \frac{1}{T} \int_0^T dp_x = \frac{1}{T} (p_x(\text{до удара}) - p_x(\text{после удара})) = 2 \frac{mv_x}{T}. \end{aligned}$$

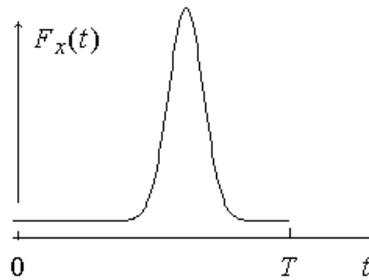


Рис. 1.3

Выберем теперь на стенке сосуда некоторую площадку S и учтем, что молекул много. Тогда имеем сумму

$$\bar{F} = \frac{2m}{T} \sum_i v_{ix}, \quad (1.6)$$

где индекс i нумерует все молекулы, налетающие за время T на площадку S .

Проблема вычисления суммы (1.6) состоит в том, что от молекулы к молекуле проекции скорости v_x хаотически меняются. Эту трудность можно преодолеть, если разбить все молекулы на так на-

зываются подансамбли – группы молекул, обладающие близкими значениями проекций скорости v_x . Иными словами, из всех молекул, налетающих за время T на площадь S , выберем только те, которые имеют скорость в интервале от v_x до $v_x + dv_x$. Число таких молекул обозначим через $dN(v_x, T, S)$. Так как молекулы данного подансамбля подлетают к стенке из примыкающего к ней объема величины $v_x TS$, то для $dN(v_x, T, S)$ имеем:

$$dN(v_x, T, S) = v_x TS n dW(v_x), \quad (1.7)$$

где n – введенная в (1.3) плотность.

Разбиение на подансамбли позволяет рассматривать v_x как непрерывную переменную и перейти в (1.6) от суммирования к интегрированию. Одним словом, вместо (1.6) теперь записываем

$$\overline{F_x(t)} = \frac{2m}{T} STn \int_{v_x > 0} v_x^2 dW(v_x).$$

Из этого выражения, используя (1.5), получим:

$$\overline{F_x(t)} = mSn\overline{v_x^2} \quad (1.8)$$

(коэффициент 2 исчезает, потому что учитывается только половина молекул, имеющая положительные значения скорости v_x). Давление на стенку определяется средней силой, действующей на единицу площади. Из (1.8) получаем:

$$p = \frac{\overline{F}}{S} = mn\overline{v_x^2}. \quad (1.9)$$

Далее по теореме Пифагора имеем:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2, \quad (1.10)$$

а из условия равной вероятности всех направлений следует

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}. \quad (1.11)$$

Поэтому вместо (1.9) для давления можно написать

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m \overline{v^2}}{2}. \quad (1.12)$$

Таким образом, давление пропорционально плотности газа и средней кинетической энергии молекул.

1.3. Температура и кинетическая энергия

Рассмотрим сначала в качестве вспомогательной простую задачу упругого центрального столкновения двух шаров массами m_1 и m_2 , движущихся вдоль одной прямой со скоростями v_1 и v_2 (рис. 1.4).

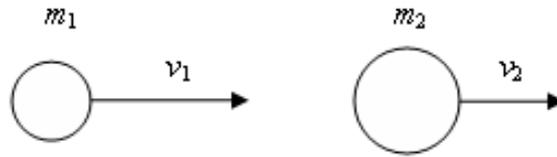


Рис. 1.4

Нас интересуют скорости после столкновения v'_1 и v'_2 . Эта задача, как известно, решается с помощью законов сохранения энергии и импульса:

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = m_1 v'_1 + m_2 v'_2, \quad (1.13)$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2.$$

Для решения этой системы уравнений удобно перейти в систему координат, связанную с движением центра масс. Скорость центра масс равна

$$V_{\text{цм}} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}. \quad (1.14)$$

Вводим скорости u_1, u_2, u'_1, u'_2 движения молекул в этой системе

$$v_1 = V_{\text{цм}} + u_1 \quad v'_1 = V_{\text{цм}} + u'_1, \quad (1.15)$$

$$v_2 = V_{\text{цм}} + u_2 \quad v'_2 = V_{\text{цм}} + u'_2.$$

В результате вместо (1.13) получим уравнения

$$m_1 u'_1 + m_2 u'_2 = 0, \quad (1.16)$$

$$\frac{1}{2} m_1 u_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 u_2'^2 = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} (v_1 - v_2)^2.$$

Решение системы (1.16) имеет вид

$$u'_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2} (v_1 - v_2), \quad (1.17)$$

$$u'_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} (v_1 - v_2).$$

Перейдем обратно в лабораторную систему. С использованием (1.15) получим^

$$v_1' = \frac{(m_1 - m_2)v_1 + 2m_2v_2}{m_1 + m_2}, \quad (1.18)$$

$$v_2' = \frac{2m_1v_1 - (m_1 - m_2)v_2}{m_1 + m_2}.$$

Теперь рассмотрим сосуд с газом, разделенный подвижной перегородкой (поршнем). Поршень способен без трения перемещаться в направлении x (рис. 1.5).

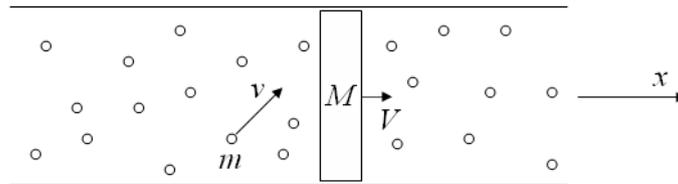


Рис. 1.5

Массу молекулы газа обозначим через m , массу поршня – через M , скорость вдоль направления x некоторой выбранной молекулы обозначим через v_x , скорость поршня – через V . Рассмотрим столкновение выбранной молекулы с поршнем. Скорости после соударения, как и в предыдущем случае, будем обозначать соответствующими величинами со штрихами. Так как эта задача одномерная, здесь можно воспользоваться результатами (1.18). Возведем обе части второго из уравнений (1.18) в квадрат и, используя новые обозначения, получим:

$$(m + M)^2 V'^2 = 4m^2 v_x'^2 + 4m(M - m)v_x V + (M - m)^2 V^2. \quad (1.19)$$

Усредним обе части равенства (1.19) по всем молекулам в системе. Существенно, что в условиях равновесия средние значения ско-

рости поршня до соударения и после должны быть одинаковы, $\overline{V'^2} = \overline{V^2}$. Действительно, из-за большого количества молекул в газе моменты времени до соударения с некоторой конкретной молекулой и после него ничем не выделены. Далее, так как движение поршня при большом количестве соударений и движение конкретной молекулы не коррелируют между собой, то среднее значение произведения $\overline{v_x V}$ распадается на произведение средних значений $\overline{v_x} \overline{V} = \overline{v_x} \overline{V}$. Поршень в равновесии не сдвигается ни вправо, ни влево, т. е. \overline{V} равно нулю. Тогда из (1.19) получаем:

$$(m + M)^2 \overline{V^2} = 4m^2 \overline{v_x^2} + (M - m)^2 \overline{V^2}.$$

Отсюда сразу следует, что $\overline{MV^2} = m \overline{v_x^2}$. Это означает равенство средней кинетической энергии молекул и поршня:

$$\frac{1}{2} \overline{MV^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \frac{m \overline{v^2}}{2} \quad (1.20)$$

(с учетом (1.10)).

Пусть теперь поршень разделяет смесь двух газов слева и справа, массы молекул одного и другого газа m_1 и m_2 . Для этой системы справедливы все проведенные выше рассуждения. Тогда

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = 3 \frac{\overline{MV^2}}{2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2}. \quad (1.21)$$

Таким образом, средние энергии молекул обоих типов равны между собой.

Пусть теперь слева и справа у нас разные газы. Все проведенные выше рассуждения остаются опять справедливыми, и равенство (1.21) здесь также будет иметь место.

Мы видим, что при контакте двух разных газов средние кинетические энергии молекул оказываются одинаковыми. Отметим, что в наших рассуждениях мы использовали только законы механики и принцип молекулярного хаоса.

Из опыта известно, что при контакте тел выравнивается их температура. Поэтому введем температуру следующим образом:

$$\frac{3}{2}kT = \overline{mv^2}, \quad (1.22)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град – постоянная Больцмана. Численное значение ее оказывается таким, чтобы разница температур замерзания и кипения воды равнялась 100 градусам. Связанная с уравнением (1.22) шкала температур называется шкалой Кельвина, температура в ней указывается в градусах Кельвина. Она связана с температурой в известной шкале Цельсия соотношением

$$^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15.$$

Полный нуль температуры в шкале Кельвина соответствует полному вымораживанию движений.

Из (1.11) и (1.22) следует, что средние кинетические энергии движения вдоль разных осей есть

$$\frac{1}{2} \overline{mv_x^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_y^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_z^2} = \frac{kT}{2}. \quad (1.23)$$

1.4. Уравнение состояния идеального газа

Подставим (1.22) в уравнение для давления (1.12). Получим:

$$p = nkT. \quad (1.24)$$

Это уравнение называется уравнением состояния идеального газа.

Его можно также переписать, введя так называемую газовую постоянную $R = N_A k$, где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро, заменив при этом полное число молекул из соотношения $N = \frac{m}{\mu} N_A$, где μ – молекулярный вес в граммах (грамм-моль), и заменив плотность ρ ее выражением (1.3):

$$pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (1.25)$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона – Менделеева.

Различные частные случаи уравнений (1.24) и (1.25) также имеют свои названия, что связано с тем, что исторически они были открыты раньше. Перечислим их здесь.

При постоянной температуре имеет место закон Бойля – Мариотта:

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

При постоянном объеме – закон Шарля:

$$p = \text{const } T.$$

При постоянном давлении – закон Гей-Люссака:

$$V = \text{const } T.$$

Также имеет место закон Авогадро:

$$n = \frac{p}{kT}$$

(число частиц в единице объема зависит от давления и температуры, но не зависит от природы самих частиц). Согласно этому закону 1 грамм-моль газа заполняет объем 22,4 л при атмосферном давлении и $T = 0^\circ\text{C}$.

Глава 2. Распределение Максвелла

2.1. Вывод распределения Максвелла

Из предположения о хаотическом характере молекулярного движения следует, что возможно появление молекул с любой скоростью. В главе 1 было введено понятие о вероятностях для молекул $dW(v_x)$, $dW(v_y)$ и $dW(v_z)$ иметь определенную проекцию скорости движения. Обобщением будет введение понятия о вероятности $dW(\vec{v})$ иметь определенное значение вектора скорости \vec{v} , т. е. о доле молекул, обладающих скоростью в некотором элементе объема $d\vec{v}$ пространства скоростей:

$$v_x \div v_x + dv_x, \quad v_y \div v_y + dv_y, \quad v_z \div v_z + dv_z. \quad (2.1)$$

Этот элемент объема в пространстве скоростей имеет форму малого прямоугольного параллелепипеда, $dW(\vec{v})$ определяет вероятность попадания вектора скорости в этот параллелепипед. В декартовых координатах $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$.

Вероятность $dW(\vec{v})$ нормирована на единицу:

$$\int dW(\vec{v}) = 1. \quad (2.2)$$

Так как вероятность $dW(\vec{v})$ должна быть пропорциональна величине элемента объема $d\vec{v}$, можно говорить о плотности вероятности $g(\vec{v})$, которая равна отношению вероятности $dW(\vec{v})$ к элементу $d\vec{v}$:

$$dW(\vec{v}) = g(\vec{v})d\vec{v}. \quad (2.3)$$

Из принципа равновероятности направлений движения следует, что плотность вероятности не зависит от угловых переменных, указывающих направление вектора скорости, а должна быть лишь функцией его модуля:

$$g(\vec{v}) \equiv g(v). \quad (2.4)$$

Аналогично можно ввести плотности вероятности $f(v_x)$, $f(v_y)$ и $f(v_z)$ того, что молекула имеет компоненты скорости в малых интервалах (2.1):

$$\begin{aligned} dW(v_x) &= f(v_x)dv_x, \\ dW(v_y) &= f(v_y)dv_y, \\ dW(v_z) &= f(v_z)dv_z. \end{aligned} \quad (2.5)$$

В силу хаотичности молекулярного движения каждая из плотностей вероятностей в (2.5) зависит только от «своей» компоненты скорости и не зависит от других. Кроме того, вид этих функций один и тот же независимо от выбора аргумента v_x , v_y или v_z . Иными словами, для функциональной зависимости от проекций скоростей используется одно и то же обозначение f .

Введенные плотности вероятности называются еще функциями распределения молекул по скоростям. Отметим, что

$$\int g(v)d\vec{v} = \int f(v_x)dv_x = \int f(v_y)dv_y = \int f(v_z)dv_z = 1.$$

Обладание тем или иным значением одной компоненты скорости никак не зависит от величины других компонент. В соответствии с принципом умножения вероятностей для независимых событий имеем:

$$dW(\vec{v}) = dW(v_x)dW(v_y)dW(v_z). \quad (2.6)$$

Здесь под событием подразумевается обнаружение определенного значения одной из компонент скорости. Для плотностей вероятностей $f(v_x)$, $f(v_y)$ и $f(v_z)$ из (2.4) и (2.6) получается соотношение

$$g(v) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z). \quad (2.7)$$

Логарифмирование и последующее дифференцирование (2.7) по v_x дает равенство

$$\frac{1}{g(v)} \cdot \frac{dg(v)}{dv} \cdot \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{1}{f(v_x)} \cdot \frac{df(v_x)}{dv_x}. \quad (2.8)$$

Из соотношения между величиной и компонентами скорости $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ получаем, что

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v}. \quad (2.9)$$

Тогда уравнение (2.8) может быть представлено в виде

$$\frac{1}{g(v)} \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{dg(v)}{dv} = \frac{1}{f(v_x)} \cdot \frac{1}{v_x} \cdot \frac{df(v_x)}{dv_x}. \quad (2.10a)$$

Аналогичные выкладки приводят к аналогичным выражениям и для проекций v_y и v_z .

Равенство (2.10a) утверждает, что функции различных аргументов (v , v_x , v_y , и v_z) совпадают друг с другом во всей области их определения. Такое может быть, только если они все равны одной и той же постоянной. Поэтому перепишем (2.10a) и аналогичные выражения для проекций v_y и v_z в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{g(v)} \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{dg(v)}{dv} &= \frac{1}{f(v_x)} \cdot \frac{1}{v_x} \cdot \frac{df(v_x)}{dv_x} = \\ &= \frac{1}{f(v_y)} \cdot \frac{1}{v_y} \cdot \frac{df(v_y)}{dv_y} = \frac{1}{f(v_z)} \cdot \frac{1}{v_z} \cdot \frac{df(v_z)}{dv_z} = -2\alpha, \end{aligned} \quad (2.10б)$$

где α – некоторая константа. Множитель -2 перед ней выбран из соображений, которые станут понятны ниже.

Интегрирование представленных в (2.10б) уравнений вида

$$\frac{1}{g(v)} \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{dg(v)}{dv} = -2\alpha$$

(всего их четыре) дает функции $g(v)$ и $f(v_\xi)$:

$$g(v) = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-\alpha v^2); \quad f(v_\xi) = \frac{1}{Z_0} \cdot \exp(-\alpha v_\xi^2), \quad \xi = x, y, z. \quad (2.11)$$

Здесь Z и Z_0 – постоянные интегрирования. Между ними согласно соотношению (2.7) существует простая связь

$$Z = Z_0^3. \quad (2.12)$$

Постоянная Z_0 может быть найдена, если воспользоваться условием нормировки:

$$\int dW(v_\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_\xi) dv_\xi = 1, \quad \xi = x, y, z. \quad (2.13)$$

Из (2.11) и условия нормировки (2.13) следует, что

$$Z_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha v_\xi^2) dv_\xi = \sqrt{\pi / \alpha}, \quad \xi = x, y, z. \quad (2.14)$$

Это так называемый интеграл Пуассона. Окончательно

$$dW(v_\xi) = \sqrt{\alpha / \pi} \exp(-\alpha v_\xi^2) dv_\xi, \quad \xi = x, y, z; \quad (2.15)$$

$$dW(\vec{v}) = (\alpha / \pi)^{3/2} \exp(-\alpha v^2) d\vec{v}. \quad (2.16)$$

Определим, чему равен параметр α . Из распределения (2.15) следует, что

$$\begin{aligned} \overline{v_x^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 dW(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = \\ &= -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d}{d\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2\alpha}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Из (1.23) следует, что

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{kT}{2}.$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{m}{2kT}. \quad (2.18)$$

Таким образом, предположение о статистической независимости движения в разных направлениях позволило найти распределение молекул по скоростям.

2.2. Средняя, среднеквадратичная и наиболее вероятная скорости молекул

Запишем теперь формулы для распределений (2.15) и (2.16) с учетом полученного значения α . Для скоростей вдоль одной из координат (пусть это будет ось x)

$$dW(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x. \quad (2.19)$$

Для вектора скорости:

$$dW(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi, \quad (2.20)$$

где $\sin\theta d\theta d\varphi$ – элемент телесного угла, в который направлен вектор скорости (рис. 2.1).

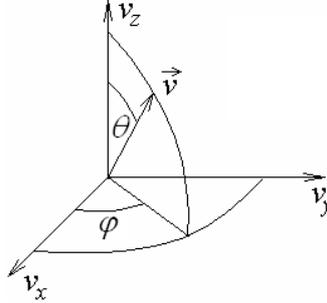


Рис. 2.1

И, наконец, для абсолютной величины этого вектора

$$dW(\vec{v}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv. \quad (2.21)$$

Распределения (2.19)–(2.20) называются распределениями Максвелла.

Из (2.21) следует, что функция $\rho(v) = dW(v)/dv = 4\pi g(v)v^2$ имеет максимум (рис.2.2, б). Этот максимум определяет наиболее вероятную скорость:

$$v_m = \sqrt{2kT/m}. \quad (2.22)$$

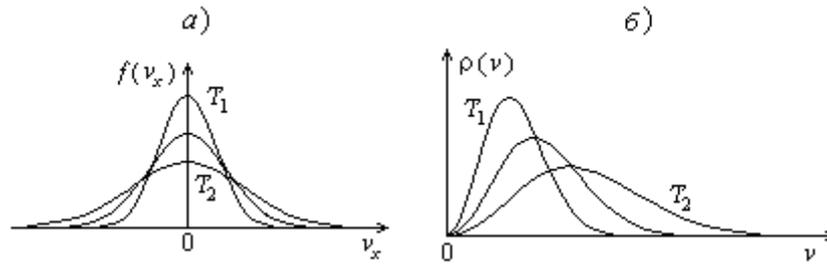


Рис. 2.2

При повышении температуры доля быстрых молекул возрастает. Однако в соответствии с условием нормировки (2.14) площадь под кривой остается постоянной и равной единице. В любом случае доля очень быстрых молекул мала: и $f(v_x)$, и $\rho(v)$ стремятся к нулю при стремлении величины аргумента к бесконечности.

С помощью распределения Максвелла можно найти средние значения разных величин. Для средней скорости молекул получается формула

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^{\infty} v dW(v) = \\ &= 4\pi(\alpha/\pi)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp(-\alpha v^2) dv = -4\pi(\alpha/\pi)^{3/2} d\left(\int_0^{\infty} v \exp(-\alpha v^2) dv\right) / d\alpha = \\ &= -4\pi(\alpha/\pi)^{3/2} d(1/(2\alpha)) / d\alpha = 2/\sqrt{\pi\alpha} = \sqrt{8kT/\pi m}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Так как $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{v^2}/3$, то среднеквадратичная скорость с учетом результата (2.17) есть

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (2.24)$$

Как средняя, так и среднеквадратичная скорость лишь ненамного отличаются от наиболее вероятной:

$$\bar{v} = 2/\sqrt{\pi} \cdot v_m = 1,3v_m, \quad \sqrt{v^2} = \sqrt{3/2} v_m = 1,22.$$

Все эти скорости порядка скорости звука в газе. Для кислорода при комнатной температуре $\bar{v} = 440$ м/с, для водорода она в четыре раза больше.

Средняя энергия поступательного движения молекулы равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT. \quad (2.5)$$

При комнатной температуре $\bar{\varepsilon} \approx 3/2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 293 \cdot 10^{-7} / (1,6 \cdot 10^{-19}) = 0,04$ эВ, что на два порядка меньше энергии связи атома в молекуле и недостаточно для диссоциации газа.

2.3. Молекулярные пучки (потоки)

Молекулярные пучки возникают при выходе молекул газа из сосуда в вакуум через маленькое отверстие. Малые размеры отверстия позволяют считать, что молекулярный пучок не нарушает состояния равновесия в сосуде.

Выберем на поверхности сосуда некоторый элемент площади величиной S . Плотностью потока называется число частиц, падающих на этот элемент в расчете на единичную площадь в единицу времени:

$$\begin{aligned} dJ(\vec{v}) &= dN(v_x, S, t) / S / t = v_x n dW(\vec{v}) = \\ &= v \cos \theta n dW(v) \sin \theta d\theta d\varphi / 4\pi \end{aligned} \quad (2.25)$$

(в сферической системе координат).

При интегрировании по углам в пределах полусферы получается плотность потока молекул с данной величиной скорости в интервале от v до $v + dv$:

$$dJ(v) = \frac{1}{4} n v dW(v). \quad (2.26)$$

Полная плотность потока для падающих со всеми скоростями частиц есть

$$J = \frac{1}{4} n \bar{v}, \quad (2.27)$$

где \bar{v} определяется соотношением (2.23).

Нормированное распределение в пучке получится, если плотность потока молекул с данной скоростью, определяемую формулой (2.25), разделить на интегральную плотность потока (2.27):

$$dW_J(\bar{v}) = \frac{v}{\bar{v}} dW(v) \frac{\cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi}{\pi} = dW_J(v) dW_J(\Omega). \quad (2.28)$$

Здесь

$$dW_J(v) = \frac{v}{\bar{v}} dW(v) = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^3 dv \quad (2.29)$$

– распределение молекул в пучке по абсолютной скорости движения, а

$$dW_J(\Omega) = \frac{1}{\pi} \cos\theta d\Omega = \frac{1}{\pi} \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi \quad (2.30)$$

– по направлениям движения. Каждое из распределений в (2.28) нормировано на единицу, т. е. $\int dW_J(v) = 1$ и $\int dW_J(\Omega) = 1$.

Помимо постоянного множителя, распределение (2.29) отличается от максвелловского (2.21) дополнительным множителем v . Его происхождение связано с тем, что быстрые молекулы вылетают чаще. Поэтому и средняя скорость, и средняя энергия молекул в пучке больше максвелловских средних:

$$\overline{v}_J = \int v dW_J(v) = \overline{v^2} / \overline{v} = 3\pi/8 \cdot \overline{v}, \quad \overline{\varepsilon}_J = \frac{1}{2} m \int v^2 dW_J(v) = 2kT. \quad (2.31)$$

Разница средних значений энергии молекулы в пучке и сосуде составляет $kT/2$ и связана исключительно с поступательным движением молекул.

2.4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла

Опытное определение скоростей теплового движения молекул газа было предпринято О. Штерном (1920 г.). Газ из атомов серебра получался при испарении слоя серебра, нанесенного на платиновую проволоку, нагревавшуюся электрическим током выше точки плавления серебра (961,9 °С). Сосуд, в который помещалась проволока, откачивался до давления порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ мм рт. ст. Атомы серебра, пролетая через узкую щель, попадали на латунную пластинку, находившуюся при комнатной температуре, и осаждались на ней в виде узкой полоски. Весь прибор приводился в быстрое вращение (круговая частота порядка 2 500–2 600 мин⁻¹) вокруг оси прибора, вследствие чего изменялось место попадания атомов на пластинке: пока они пролетали путь от щели до пластинки, последняя смещалась. Смещение увеличивается с ростом угловой скорости вращения прибора и уменьшается при увеличении скорости атомов.

Упрощенная схема опыта Штерна изображена на рис. 2.3 (атомы серебра испаряются с нити A и вылетают через узкую щель B ; из-за вращения барабана C они попадают в точку D' на нем). По известным геометрическим размерам прибора и его угловой скорости оп-

ределяется скорость v атомов ($s = R\omega t$, $t = l/v$, так что $v = R\omega l/s$). Так как v имеет всевозможные значения, полоска должна размываться. Опыт это подтвердил. Плотность осадка пропорциональна числу атомов с определенной скоростью. В опытах Штерна максимальная температура нити составляла около 1200°C . Полученные значения скорости от 560 до 640 м/с близки к среднеквадратичной скорости 584 м/с. Это находится в качественном согласии с выводами кинетической теории газов.

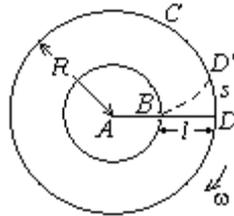


Рис. 2.3

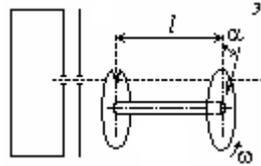


Рис. 2.4

Точность опытов О. Штерна была недостаточной для нахождения распределения атомов по скоростям. Оно было получено в опытах Дж. Эдриджа (1927 г.), подтвердивших закон Максвелла. Эдридж сконструировал селектор скоростей, работающий по принципу зубчатого колеса. Схема опыта показана на рис. 2.4. Атомы легкоплавкого металла, испаряясь в печи, вылетают наружу. Из них с помощью щелей формируется узкий атомный пучок, который попадает на прорези первого диска. Прорези второго диска, насаженного на ту же ось, смещены относительно прорезей первого диска. Пройдя через прорези дисков и очередную щель, атомы попадают на стеклянную пластинку (экран), охлаждаемую жидким азотом, и конденсируются на ней. Вся система помещается в высокий вакуум, так что атомы пролетают через нее, практически не сталкиваясь друг с другом. Если диски вращаются, то через систему пролетают атомы с определенной скоростью $v = \omega l/\alpha$. Меняя ω или α , можно получить различные скорости. Каждый раз пластинка исследуется под микроскопом. В опытах Дж. Эдриджа исследовались опытные пучки кадмия. Эти исследования подтвердили максвелловский характер распределения по скоростям атомов пара в печи.

Глава 3. Распределение Больцмана

3.1. Барометрическая формула и атмосфера Земли

Из опыта известно, что газ в отсутствие внешнего поля равномерно распределен по объему сосуда. Это дает основание считать, что все части объема V сосуда равноправны и вероятность обнаружить молекулу в разных элементах объема $dV = dxdydz$ около точки с координатами x, y, z одинакова. Между тем на практике часто приходится иметь дело с газом, находящимся в потенциальном внешнем поле. Важным примером такого поля является поле тяжести. Пусть ось z системы координат направлена вертикально вверх. Молекула газа в этом поле обладает потенциальной энергией, равной

$$U = mgz. \quad (3.1)$$

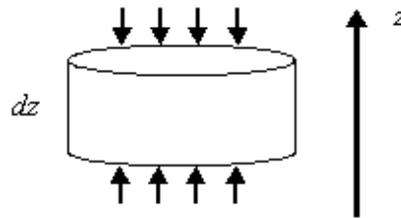


Рис. 3.1

Будем рассматривать газ в сосуде высотой h с температурой, одинаковой во всех точках. Выберем в сосуде некоторый горизонтальный слой малой толщины dz (рис. 3.1). Вес P этого слоя компенсируется разностью давлений, действующих снизу и сверху:

$$P = (p(z) - p(z + dz))S = -Sdp. \quad (3.2)$$

С другой стороны, вес газа равен просто весу всех его молекул. Введем плотность газа $n(z)$, которая может зависеть от z . Если слой тонкий, можно пренебречь изменением $n(z)$ в его пределах. Тогда вес определяется формулой

$$P = mgn(z)Sdz. \quad (3.3)$$

Приравнивая (3.2) и (3.3), получим:

$$dp = -mgndz. \quad (3.4)$$

Если газ идеальный, то $p = nkT$, и (3.4) сводится к

$$dn/n = -mg/kT dz. \quad (3.5)$$

Интегрируя, получим зависимость плотности от высоты:

$$n(z) = n(0) \exp(-mgz/kT). \quad (3.6)$$

Полное число молекул N при этом есть

$$N = \int_0^h n(z)Sdz = n(0) SkT / mg \cdot (1 - \exp(-mgh / kT)). \quad (3.7)$$

Отсюда определяется $n(0)$:

$$n(0) = \frac{Nmg}{SkT} (1 - \exp(-mgh / kT)). \quad (3.8)$$

Параметр $\alpha = mgh/kT$ характеризует неоднородность распределения газа по высоте. При $\alpha \gg 1$ неоднородность значительна: энергия теплового движения недостаточна, чтобы молекулы могли подняться высоко, и они сосредоточены ближе ко дну сосуда. При

$\alpha \ll 1$ из (3.8) следует, что $n(0) = N/Sh$, т. е. распределение близко к однородному.

Можно ввести характеристическую длину распределения молекул в поле тяжести (из условия $\alpha = 1$):

$$h_0 = kT/mg. \quad (3.9)$$

Для условий земной атмосферы $h_0 \approx 10$ км. Сооружаемые емкости имеют значительно меньшие габариты, поэтому неоднородность распределения паров в них не наблюдается. Лишь при подъеме в горы или с помощью авиации обнаруживается влияние поля тяжести на распределение воздуха в атмосфере.

Необходимо подчеркнуть, что формула (3.6) применима только к изотермической «тонкой» атмосфере. Из нее следует барометрическая формула

$$p(z) = p(0) \exp(-mgz/kT). \quad (3.10)$$

Воздух представляет собой смесь газов, молекулы которых имеют различную массу. В соответствии с формулой (3.6) состав атмосферы должен резко изменяться с высотой. Относительная концентрация легких газов должна увеличиваться с высотой. Измерения состава воздуха на разных высотах не подтвердили этого вывода. Интенсивная конвекция в пределах тропосферы приводит к известному выравниванию состава воздуха по высоте. Общеизвестно также падение температуры с высотой.

3.2. Распределение Больцмана

Распределению (3.6) можно придать несколько иной вид. Вероятность обнаружить молекулу в слое толщиной dz на высоте z определяется долей $dW(z)$ таких молекул от общего числа:

$$dW(z) = dN(z)/N = n(z) Sdz/N = 1/Z \exp(-U(z)/kT) Sdz, \quad (3.11)$$

где $U(z)$ – потенциальная энергия молекулы во внешнем поле; $Z = N/n(0)$ – нормировочный множитель. В произвольной системе координат распределение (3.11) будет иметь вид

$$dW(\vec{r}) = 1/Z \exp(-U(\vec{r})/kT) d\vec{r}, \quad (3.12)$$

где $d\vec{r}$ – элемент объема пространства. Напомним, что в декартовой системе координат

$$d\vec{r} = dx dy dz,$$

в сферической –

$$d\vec{r} = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi,$$

в цилиндрической –

$$d\vec{r} = r dr d\varphi dz.$$

Формула (3.12) может использоваться для произвольного типа взаимодействия (т. е. не обязательно гравитационного) и любого вида пространственной зависимости потенциальной энергии $U(\vec{r})$ (т. е. не обязательно приводящей к однородному внешнему полю). Действительно, для использованного при выводе (3.12) условия механического равновесия (3.4) характер взаимодействия не важен, а для любого неоднородного поля можно рассмотреть такой малый объем газа, в котором это поле является однородным. Единственным ограничением является консервативный характер действующих сил, т. е. таких сил, для которых их работа при движении по замкнутому контуру равняется нулю. Только для них можно ввести потенциальную энергию, зависящую от положения в пространстве.

Распределение (3.12) называется распределением Больцмана. Нормировочная постоянная в (3.12) Z находится из условия, что

полная вероятность обнаружить молекулу $\int dW(\vec{r})$ равна единице, т. е.

$$Z = \int \exp(-U(\vec{r}/kT)d\vec{r}. \quad (3.13)$$

3.3. Опыты Перрена

Распределение Больцмана можно использовать, чтобы найти распределение мельчайших частиц – взвесей в суспензиях и эмульсиях. Частицы взвесей находятся в непрерывном хаотическом движении. Несмотря на их макроскопический размер, тепловой характер их движения имеет молекулярно-кинетическую природу. Он вызван различием в импульсах, получаемых частицей в результате столкновений с молекулами растворителя, так же как и в рассмотренном в п. 1.3 примере с макроскопическим поршнем в молекулярной среде. Потенциальная энергия частицы взвеси с учетом выталкивающей силы равна

$$U = mgz(1 - \rho_0/\rho),$$

где ρ и ρ_0 – плотности вещества частицы и растворителя соответственно (в нашем случае $\rho > \rho_0$). Для концентрации частиц получается распределение, аналогичное (3.6):

$$n(z) = n(0)\exp(-mgz/kT \cdot (1 - \rho_0/\rho)). \quad (3.14)$$

Оно было использовано Перреном для экспериментального определения числа Авогадро (и тем самым постоянной Больцмана).

К предметному стеклу микроскопа приклеивалось очень тонкое стекло с просверленным в нем широким отверстием. Получалась плоская ванночка, глубина которой была около 100 мкм. В центре ванночки помещалась капля исследуемой эмульсии, которая сплющивалась покровным стеклом. Размер зерен в эмульсии был примерно одинаковым – диаметр их был около 0,37 мкм. Чтобы избе-

жать испарения, края покровного стекла покрывались парафином или лаком. Тогда препарат можно было наблюдать в течение нескольких дней или недель. Ванночка помещалась горизонтально, а микроскоп – вертикально. Объектив был очень сильного увеличения с малой глубиной фокуса. Одновременно можно было видеть только частицы в слое глубиной порядка микрона. Фокусируя микроскоп на разные глубины, можно было сосчитать число видимых броуновских частиц в разных слоях и определить отношение концентраций этих частиц. Разность высот измерялась микрометрическим винтом микроскопа. Определенные таким образом значения постоянной Больцмана и числа Авогадро оказались в хорошем согласии с результатами других экспериментов. Эти опыты Перрена, а также его опыты по броуновскому движению, ставшие классическими, были выполнены в 1908–1911 гг. и имели большое значение для утверждения атомистики.

3.4. Центрифугирование, разделение изотопов

Центрифугирование нашло широкое применение в химии и биологии как эффективный способ разделения близких по молекулярному весу или плотности веществ.

В системе отсчета, связанной с центрифугой, объект исследования находится в равновесии, и к нему можно применить распределение Больцмана. Но в этой системе отсчета на частицы действует центробежная сила. Соответствующая потенциальная энергия частицы равна

$$U = -\int_0^r m\omega^2 r dr = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2. \quad (3.15)$$

Распределение Больцмана с учетом цилиндрической симметрии имеет вид

$$dW(r) = 1/Z \exp(m\omega^2 r^2 / 2kT) 2\pi r l dr, \quad (3.16)$$

где l – высота барабана центрифуги. Для концентрации частиц получается формула

$$n(r) = NdW(r) / (2\pi r l dr) = n(0) \exp(m\omega^2 r^2 / (2kT)). \quad (3.17)$$

Из нее следует, что концентрация тяжелых частиц у боковой стенки центрифуги относительно выше. Это используется для разделения смесей.

Сейчас особенно активно центрифугирование используется для разделения составляющих различных биологических препаратов.

Также центрифугирование было использовано для обогащения урана. Уран состоит в основном из двух изотопов – ^{238}U (99,28 % природного содержания) и ^{235}U (0,71 %). Способностью к ядерным реакциям деления обладает только изотоп ^{235}U . Возникающая задача обогащения урана решалась путем его фторирования с образованием газообразного соединения UF_6 и последующего многократного центрифугирования.

Глава 4. Применение статистических распределений

4.1. Распределение Максвелла – Больцмана

Распределения молекул по координатам и скоростям не зависят друг от друга. Поэтому вероятность того, что молекула находится в данном положении и одновременно имеет данную скорость, в соответствии с принципом умножения вероятностей равна

$$dW(\vec{r}, \vec{v}) = dW_B(\vec{r})dW_M(\vec{v}) = 1/Z \exp(-E/kT)d\vec{r}d\vec{v}, \quad (4.1)$$

$$Z = Z_B Z_M = \int \exp(-U/kT)d\vec{r} \int \exp(-mv^2/2kT)d\vec{v},$$

где $E = \frac{1}{2}mv^2 + U$ – полная энергия молекулы. Это распределение носит название распределения Максвелла – Больцмана. Им полностью определяется вероятность данного состояния молекулы, т. е. вероятность ее положения в шестимерном пространстве координат и скоростей. Величина Z называется статистической суммой (стат-суммой).

Однако это распределение связано только с поступательным движением молекулы и дает достаточную информацию лишь в случае одноатомного газа с нулевыми электрическими и магнитными моментами. Если же речь идет о двух- и многоатомных молекулах, то необходимы распределения, которые давали бы возможность определить вероятность того или иного поворота молекулы, величины ее вращательного момента, энергии колебательного движения и т. д. Можно ожидать, что более общее распределение, применимое и к другим движениям молекулярной системы, будет иметь сходный вид:

$$dW = 1/Z \exp(-E/kT)d\Gamma, \quad (4.2)$$

где

$$d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

(вместо скоростей используются импульсы по причинам, которые станут известны при изучении курса статфизики).

Статсумма Z находится из условия, что полная вероятность равна

$$\int dW = 1,$$

откуда следует

$$Z = \int \exp(-E/kT) d\Gamma. \quad (4.3)$$

4.2. Нахождение средней энергии с помощью статсуммы

Средняя энергия системы определяется выражением

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int E \exp(-E/kT) d\Gamma.$$

Методом дифференцирования по параметру это выражение для средней энергии можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int E dW = \frac{1}{Z} \int E \exp(-E/kT) d\Gamma = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial}{\partial(1/kT)} \int \exp(-E/kT) d\Gamma = \\ &= -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial(1/kT)} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial(1/kT)} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Таким образом, зная зависимость статсуммы Z от температуры, можно найти среднюю энергию.

В качестве простого примера приведем расчет средней кинетической энергии молекулы. Здесь достаточно воспользоваться распределением Максвелла. В этом случае (для распределения импульсов)

$$Z_M = (2\pi mkT)^{3/2}.$$

По формуле (4.4) находим

$$\bar{E} = \frac{3}{2}kT,$$

что совпадает с известным значением.

Рассмотрим в качестве еще одного примера теплоемкость газа во внешнем силовом поле. Для одноатомного газа в сосуде высотой h , находящемся в поле тяжести, статистическая сумма равна

$$\begin{aligned} Z &= (2\pi mkT)^{3/2} \int_0^h \exp(-mgz/kT) S dz = \\ &= (2\pi mkT)^{3/2} S kT / mg \cdot (1 - \exp(-mgh/kT)). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Множитель перед интегралом связан с кинетической энергией молекулы, а интеграл – с потенциальной. Для средней энергии получается равенство

$$\bar{E} = \frac{5}{2}kT - \frac{mgh}{\exp(mgh/kT) - 1}. \quad (4.6)$$

При низких температурах параметр $\alpha = mgh/kT \gg 1$ и $\bar{E} = \frac{5}{2}kT$, т. е. имеется дополнительное слагаемое kT , связанное с потенциальной энергией молекулы. Соответственно этому $c_V = 5R/2$, а не $3R/2$.

Распределение газа в сосуде неравномерное. Чтобы повысить температуру газа, нужно подвести к нему дополнительное количество энергии – она расходуется на работу молекул против силы тяжести и увеличение их потенциальной энергии.

При повышении температуры теплоемкость падает, и при $\alpha \ll 1$ она равна $3R/2$. Газ в этом случае равномерно распределен по объему сосуда.

4.3. Электростатическая поляризация газов

Рассмотрим явление поляризации газа, состоящего из полярных (дипольных) молекул (рис. 4.1). Пусть электрическое поле направлено вдоль оси z . Суммарный заряд молекулы равен нулю $\sum e_i = 0$ (молекула электронейтральна). Дипольный момент молекулы определяется выражением

$$\vec{q} = \sum e_i \vec{r}_i,$$

где суммирование ведется по всем зарядам частицы. В атомах и молекулах, обладающих симметричной формой (к ним относятся молекулы H_2 , O_2 , CH_4 и др.), положительные и отрицательные заряды либо отсутствуют, либо расположены симметрично. Эти частицы не имеют собственного дипольного момента. Асимметричные молекулы, такие как HCl , HBr , CH_3Cl , H_2O и т. д., обладают дипольным моментом.

Потенциальная энергия зависит от ориентации диполя в постоянном внешнем электрическом поле напряженности E :

$$u = -\vec{q}\vec{E} = -q_z E = -qE \cos \theta. \quad (4.7)$$

Потенциальная энергия, как видим, выражается через угол θ между осью диполя и электрическим полем (рис. 4.1).

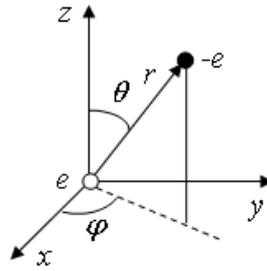


Рис. 4.1

Согласно распределению Больцмана, вероятность данной ориентации диполя (от угла φ энергия не зависит) дается выражением

$$dW(\theta) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{qE}{kT} \cos\theta\right) \sin\theta d\theta. \quad (4.8)$$

Введем для краткости параметр $\alpha = \frac{qE}{kT}$. Нормировочная постоянная в (4.8) находится интегрированием:

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^\pi \exp(\alpha \cos\theta) \sin\theta d\theta = \\ &= -\int_1^{-1} \exp(\alpha \cos\theta) d\cos\theta = \frac{1}{\alpha} \left(e^\alpha - e^{-\alpha} \right) = \frac{2}{\alpha} \operatorname{sh}\alpha. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Это распределение позволяет рассчитать равновесную поляризацию газа (суммарный дипольный момент молекул в единице объема):

$$Q_z = \int q_z dn(q_z) = qn \int \cos\theta dW(\theta) =$$

$$= \frac{qn}{Z} \int_0^\pi \exp(\alpha \cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta = nqL(\alpha), \quad (4.10)$$

где $L(\alpha) = \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha}$ – так называемая функция Ланжевена.

Таким образом, равновесная поляризация газа направлена вдоль поля, и ее величина является функцией напряженности и температуры. Электрическое поле стремится ориентировать молекулярные диполи вдоль вектора напряженности. Тепловое движение препятствует этому (в отсутствие поля молекулы ориентированы беспорядочно). Насколько эффективно упорядочивающее действие поля – зависит от параметра α , выражающего отношение потенциальной энергии молекулы к тепловой. Предельные значения функции $L(\alpha)$ равны

$$L(\alpha) = \begin{cases} 1 & \alpha \gg 1, \\ \frac{\alpha}{3} & \alpha \ll 1. \end{cases} \quad (4.11)$$

При $\alpha \gg 1$ (большие поля, низкие температуры) $Q = qn$. Дипольный момент многих молекул (HCl, H₂O и др.) имеет порядок 10^{-18} эл.-ст. ед.·см. Для этих значений величина α мала при всех температурах, при которых газы еще не конденсируются, и во всех практически достижимых полях. Таким образом, в реальных условиях ориентирующее действие поля является слабым. Тогда

$$Q = \chi E \quad (\chi = nq^2/(3kT)), \quad (4.12)$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость, или поляризуемость газа. Выражение (4.14) соответствует линейному росту поляризации с

напряженностью поля E . Имеющая место обратная пропорциональность температуре называется законом Кюри. При повышении температуры газа степень ориентированности его дипольных молекул уменьшается за счет теплового движения.

4.4. Закон равнораспределения энергии по степеням свободы

Как известно из механики, движение двух частиц с массами m_1 и m_2 можно разложить на движение их общего центра масс со скоростью

$$\vec{V}_{цм} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} \quad (4.13)$$

и относительное движение частиц со скоростью

$$\vec{v}_0 = \vec{v}_2 - \vec{v}_1. \quad (4.14)$$

Скорости частиц \vec{v}_1 и \vec{v}_2 выражаются через скорости $\vec{V}_{цм}$ и \vec{v}_0 следующим образом:

$$\vec{v}_1 = \vec{V}_{цм} - \vec{v}_0 m_2 / (m_1 + m_2), \quad \vec{v}_2 = \vec{V}_{цм} + \vec{v}_0 m_1 / (m_1 + m_2). \quad (4.15)$$

Рассмотрим двухатомный газ. Молекулы газа испытывают столкновения друг с другом. Выделим произвольную молекулу. Будем считать, что импульсы, получаемые каждым атомом данной молекулы при ее столкновениях, не зависят друг от друга. (Момент столкновения столь краток, что действующие в молекуле межатомные силы не успевают повлиять на эти импульсы.) Полная кинетическая энергия молекулы складывается из кинетических энергий обоих атомов, и вместо (1.22) в сумме получается $3kT$.

Движение центра масс молекулы дается выражением, аналогичным (4.13):

$$\vec{V}_{цм} = \frac{m_a \vec{v}_a + m_b \vec{v}_b}{m_a + m_b}, \quad (4.16)$$

где индексы a и b относятся к двум атомам.

Усредним квадрат скорости в (4.16) в моменты времени сразу после столкновений, когда еще можно считать, что скорости каждого атома не зависят друг от друга:

$$\begin{aligned} \langle \vec{V}_{цм}^2 \rangle &= \frac{m_a^2 \langle v_a^2 \rangle + 2m_a m_b \langle \vec{v}_a \vec{v}_b \rangle + m_b^2 \langle v_b^2 \rangle}{(m_a + m_b)^2} = \frac{m_a 3kT + m_b 3kT}{(m_a + m_b)^2} = \\ &= \frac{3kT}{m_a + m_b}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

(Скалярное произведение в числителе усредняется до нуля из-за указанной независимости.) Отсюда

$$\frac{(m_a + m_b) \langle \vec{V}_{цм}^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (4.18)$$

Так как между столкновениями $\vec{V}_{цм}$ не меняется, этот результат остается справедливым и во все остальные моменты времени.

Получается, что как будто имеем дело с одной частицей, масса $(m_a + m_b)$ которой сосредоточена в точке центра масс. Средняя энергия ее поступательного движения $\frac{3}{2} kT$ такая же, что и для одной частицы. Тогда оставшая энергия $-\frac{3}{2} kT$ должна приходиться

на внутренние степени свободы: две вращательные и одну колебательную.

Пусть теперь в результате столкновения один из атомов молекулы получил импульс в направлении, перпендикулярном оси молекулы. В системе центра масс это приводит к появлению одинаковых по величине, но противоположно направленных импульсов у обоих атомов. Это означает вращение молекулы относительно оси y , как показано на рис. 4.2. Таким образом, в начальный момент времени атомы движутся вдоль оси x в противоположные стороны.

В системе центра масс скорости двух атомов в молекуле есть

$$\vec{u}_a = \vec{v}_a - \vec{V}_{\text{цм}} = -\frac{m_b}{m_a + m_b}(\vec{v}_a - \vec{v}_b), \quad (4.19)$$

$$\vec{u}_b = \vec{v}_b - \vec{V}_{\text{цм}} = \frac{m_a}{m_a + m_b}(\vec{v}_a - \vec{v}_b).$$

(Отметим, что суммарный импульс $m_a \vec{u}_a + m_b \vec{u}_b = 0$, как и должно быть при движении в системе центра масс).

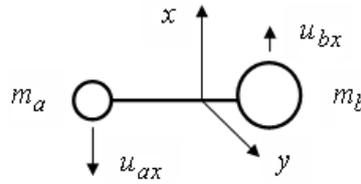


Рис. 4.2

В лабораторной системе координат для средних значений энергий обоих атомов сразу после столкновения из (1.23) следует, что

$$\frac{m_a \langle v_{ax}^2 \rangle}{2} = \frac{m_b \langle v_{bx}^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT. \quad (4.20)$$

В системе центра масс из (4.19) получим:

$$\begin{aligned} \langle u_{ax}^2 \rangle &= \frac{m_b^2 (\langle v_a^2 \rangle - 2 \langle \vec{v}_a \vec{v}_b \rangle + \langle v_b^2 \rangle)}{(m_a + m_b)^2} = \frac{m_b^2 (kT/m_a + kT/m_b)}{(m_a + m_b)^2} = \\ &= \frac{m_b}{m_a(m_a + m_b)} kT. \end{aligned} \quad (4.21)$$

(Скалярное произведение в числителе здесь тоже при усреднении даст нуль из-за независимости скоростей.) Аналогично получится, что

$$\langle u_{bx}^2 \rangle = \frac{m_a}{m_b(m_a + m_b)} kT. \quad (4.22)$$

Отсюда

$$\frac{m_a \langle u_{ax}^2 \rangle}{2} = \frac{m_b \langle u_{bx}^2 \rangle}{2} = \frac{1}{2} kT. \quad (4.23)$$

Таким образом, средняя кинетическая энергия вращения равна $\frac{1}{2} kT$. Вращение вокруг оси x должно дать такой же результат. По причинам, которые будут понятны из материала следующего раздела, вращение вокруг оси z (ось молекулы) отсутствует.

Для кинетической энергии колебаний вдоль оси молекулы аналогичное рассмотрение также дает $\frac{1}{2} kT$. Столько же должен составить вклад средней потенциальной энергии колебаний (как известно, при колебаниях кинетическая и потенциальная энергии постоянно между собой обмениваются, средние их значения равны друг другу).

Отметим, что данные результаты можно получить и методом статсумм. Энергию вращения вокруг оси u можно представить через импульс $p = m_a u_{ax} = m_b u_{bx}$ атома a или b (они равны друг другу):

$$E_r = \frac{m_a \langle u_{ax}^2 \rangle}{2} + \frac{m_b \langle u_{bx}^2 \rangle}{2} = \frac{p^2}{2\mu},$$

где $\mu = m_a m_b / (m_a + m_b)$ есть приведенная масса. Импульс p может меняться от $-\infty$ до ∞ . Тогда статсумма определяется как интеграл по всем возможным p :

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2\mu kT}\right) dp = \sqrt{2\pi \mu kT}.$$

Отсюда

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{kT}{2}.$$

Для колебаний также можно получить аналогичный результат методом статсумм. Энергия осциллятора есть

$$E_v = \frac{p^2}{2\mu} + \chi \frac{x^2}{2},$$

где χ – коэффициент жесткости связи в молекуле, x – величина смещения. Тогда статсумма определяется как интеграл по всем возможным p и x :

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2\mu kT}\right) dp \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\chi x^2}{2kT}\right) dx = 2\pi \sqrt{\frac{\mu}{\chi}} kT.$$

Отсюда

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = kT.$$

Вспомним, что у молекулы три поступательные степени свободы, на каждую из них приходится по $\frac{1}{2}kT$. В итоге получаем закон равнораспределения по энергиям: на каждую степень свободы в молекуле приходится средняя энергия, равная $\frac{1}{2}kT$ (на колебательные степени – kT).

В итоге для двухатомной молекулы средняя энергия оказывается равной $\frac{7}{2}kT$, или для моля двухатомного газа $\frac{7}{2}RT$.

4.5. Экспериментальные данные по теплоемкости двухатомных газов: вымораживание степеней свободы

В соответствии с законом равнораспределения теплоемкость моля двухатомного газа должна быть равна $7R/2$. Однако эксперимент показал, что столь большой теплоемкостью двухатомные газы не обладают. Более того, ее значение зависит от температуры. Эту зависимость теплоемкости можно охарактеризовать следующим образом (рис. 4.3).

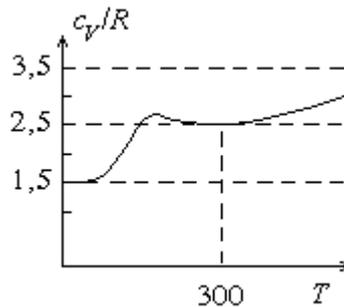


Рис. 4.3

При высоких температурах теплоемкость, хотя и не достигает теоретического значения из-за диссоциации молекул, но стремится к нему. При понижении температуры теплоемкость падает и стремится к значению $5R/2$. Это значение достигается при комнатной температуре. При дальнейшем понижении температуры теплоемкость не меняется, пока не начинает сказываться межмолекулярное взаимодействие. Однако для водорода эксперимент обнаружил, что при температурах ниже 80 К теплоемкость становится близкой к $3R/2$.

Выводы теории, хотя и не согласуются с экспериментом, все же не бессмысленны. Водород при очень низких температурах имеет теплоемкость такую же, как и одноатомный газ. Колебательное и вращательное движения молекул водорода по какой-то причине оказываются замороженными. Подобные эффекты наблюдаются и у многоатомных газов. Эти эффекты получают свое объяснение только при использовании представлений квантовой механики. Оказалось, что энергия атомов и молекул может принимать только дискретный ряд значений.

Колебательное движение с малой амплитудой можно считать гармоническим. Энергия линейного гармонического осциллятора согласно законам квантовой механики принимает дискретный ряд значений:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.24)$$

Здесь ω – классическая частота колебаний осциллятора, \hbar – постоянная Планка. Каждому значению энергии (4.24) отвечает одно квантовое состояние. При переходе системы с одного уровня энергии на другой излучается или поглощается свет с энергией $\hbar\omega$ (переходы возможны только между соседними уровнями).

Статистическая сумма осциллятора вычисляется как сумма бесконечной убывающей геометрической прогрессии:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)^{-1}. \quad (4.25)$$

Отсюда

$$\ln Z = -\hbar\omega/2kT - \ln(1 - \exp(-\hbar\omega/kT)), \quad (4.26)$$

и для средней энергии осциллятора получается выражение

$$\bar{\varepsilon} = \hbar\omega/2 + \hbar\omega/(\exp(\hbar\omega/kT) - 1). \quad (4.27)$$

Вклад в теплоемкость колебательного движения равен

$$c_V = R(T_0/2T)^2 / \operatorname{sh}^2(T_0/2T), \quad (4.28)$$

где $T_0 = \hbar\omega/kT$ – так называемая характеристическая температура.

Зависимость c_V от T показана на рис. 4.4. При высоких температурах, когда энергия теплового движения молекулы (величина порядка kT) велика по сравнению с расстоянием между уровнями энергии, формулы (4.27) и (4.28) дают классическое приближение:

$$\bar{\varepsilon} = kT, \quad c_V = R.$$

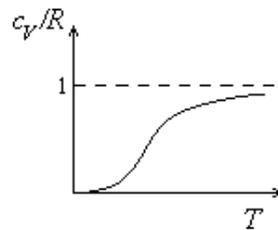


Рис. 4.4

При низких температурах энергия теплового движения молекулы недостаточна для возбуждения ее колебательного движения и

$$c_v \approx R(T_0/T)^2 \exp(-T_0/T) \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0.$$

Характеристическая температура T_0 для водорода равна 6100 К, для кислорода – 2250 К, для азота – 3340 К, у HCl – 4200 К и т. д. Комнатные температуры на порядок ниже характеристических, поэтому при них колебательное движение молекул двухатомных газов заморожено. Изменение с температурой вклада в теплоемкость колебательного движения молекул согласуется с результатами измерений.

Аналогичное объяснение имеет температурная зависимость составляющей теплоемкости, связанной с вращательным движением молекул. Энергия вращения тоже меняется по законам квантовой механики дискретно как

$$E_r = BJ(J+1), \quad J=0,1,2,3,\dots \quad (4.29)$$

где $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ – вращательная постоянная, $I = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} r_e^2$ – момент инерции, r_e – равновесное межъядерное расстояние. Каждому значению J соответствует $2J + 1$ состояний.

Однако характеристические температуры в этом случае значительно ниже комнатной температуры. Для водорода $T_r = \frac{\hbar^2}{2Ik} = 85,4 \text{ К}$, для кислорода – 2,07 К, для азота – 2,85 К, для HCl – 15,1 К. Поэтому при комнатной температуре вращательное движение молекул полностью возбуждено и вклад его в теплоемкость полностью определяется в соответствии с законом равнораспределения. Только водород остается газообразным при температурах ниже характеристической температуры. Для него вымораживание вращательного движения молекул наблюдается экспериментально.

Глава 5. Столкновения молекул

5.1. Столкновения молекул в газе

Равновесие в газе устанавливается в результате столкновений между молекулами.

Всякое первоначально неравновесное распределение молекул по скоростям поступательного движения в газе быстро трансформируется в максвелловское. Для этого достаточно, чтобы каждая молекула испытала одно-два столкновения. Для установления равновесия по вращательным степеням свободы двух- и многоатомных молекул необходимы десятки столкновений. Значительно больше требуется столкновений для установления равновесия по степеням колебательного движения молекул.

Для определения частоты столкновений молекул необходимо найти характеристики относительного движения молекул. С этой целью запишем вероятность для некоторой выделенной пары молекул с номерами 1 и 2 иметь определенные скорости:

$$dW(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_1 v_1^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{m_2 v_2^2}{2kT}\right) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2. \quad (5.1)$$

Сделаем замену переменных: скорости \vec{v}_1 и \vec{v}_2 заменим на скорость движения центра масс $\vec{V}_{цм}$ и относительную скорость \vec{v}_0 . Имеем:

$$\vec{V}_{цм} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2}, \quad \vec{v}_0 = \vec{v}_2 - \vec{v}_1,$$

или

$$\vec{v}_1 = \vec{V}_{\text{цм}} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{v}_0,$$

$$\vec{v}_2 = \vec{V}_{\text{цм}} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{v}_0.$$

Тогда распределение переписывается в следующем виде (убедиться самим, замена переменных в двойном интеграле):

$$dW(\vec{v}_0, \vec{V}_{\text{цм}}) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu v_0^2}{2kT} \right) \exp\left(-\frac{M V_{\text{цм}}^2}{2kT} \right) d\vec{v}_0 d\vec{V}_{\text{цм}}, \quad (5.2)$$

где $M = m_1 + m_2$.

Для одинаковых молекул $\mu = m/2$. Отсюда

$$\vec{v}_0 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = \sqrt{2}\vec{v}. \quad (5.3)$$

5.2. Частота столкновений, длина свободного пробега молекул, эффективное сечение

Если газ не очень плотный, то при расчете частоты столкновений следует учитывать только двухчастичные столкновения (столкновениями одновременно более чем двух молекул можно пренебречь).

Пусть все молекулы покоятся, а одна движется (рис. 5.1). За время t молекула проходит зигзагообразный путь, сталкиваясь при этом с молекулами, находящимися в цилиндре объемом $v_0 t \sigma$, где σ – эффективное сечение столкновения. Число таких столкновений

$nv_0t\sigma$, где n – концентрация молекул. Усредняя по скоростям, для числа столкновений в единицу времени выделенной молекулы получим:

$$f = nv_0\sigma = \sqrt{2n\bar{v}}\sigma.$$

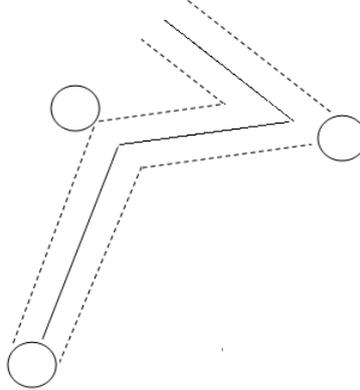


Рис. 5.1

Средняя длина пробега данной молекулы равна

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}_0 t}{f t} = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma}}. \quad (5.4)$$

Она зависит от плотности газа и эффективного сечения столкновения. В азоте при нормальных условиях $\bar{\lambda} = 0,6 \cdot 10^{-5}$ см. При понижении давления $\bar{\lambda}$ возрастает.

В действительности молекулы взаимодействуют не только при непосредственном соприкосновении, но и при пролете на некотором расстоянии друг от друга. Такой характер взаимодействия учи-

тывается посредством введения эффективного сечения столкновения.

Оценка для азота при нормальных условиях дает $\nu = 0,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ($n = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\bar{v} = 4,5 \cdot 10^4 \text{ см/с}$, $d = 3,8 \text{ \AA}$). Большое значение f обеспечивает ту быстроту, с которой устанавливается равновесие.

5.3. Распределение по длинам пробега, средняя длина свободного пробега

Каждая конкретная молекула из-за молекулярного хаоса от столкновения к столкновению пробегает разный путь, который определяется набором случайных факторов. Из-за большого количества молекул правомерен вопрос о наличии непрерывной функции, характеризующей распределение молекул по длинам свободного пробега, так же как и в рассмотренном выше случае распределения по скоростям движения. Получить эту функцию можно из довольно простых рассуждений.

Пусть $W(x)$ – вероятность того, что молекула пролетит расстояние x , не испытав столкновения. Пролет без столкновения расстояния $x + dx$, очевидно, состоит из двух независимых событий: пролета без столкновения отрезков длиной x и dx . Вероятность столкновения на отрезке dx из-за его малости пропорциональна его длине, т. е. она равна adx , где a – некий коэффициент пропорциональности (пока неизвестный). Вероятность того, что столкновения на отрезке dx не будет, есть $1 - adx$. В результате имеем:

$$W(x + dx) = W(x)W(dx) = W(x)(1 - adx) = W(x) - W(x)adx.$$

Отсюда

$$\frac{W(x + dx) - W(x)}{W(x)} = \frac{dW(x)}{W(x)} = -adx.$$

Интегрируя полученное уравнение, находим:

$$\ln W(x) = -ax + \text{const.}$$

Константу здесь надо приравнять к нулю из-за условия $W(0) = 1$. Тогда получим ответ в виде

$$W(x) = \exp(-ax). \quad (5.5)$$

Введем вероятность $dP(x)$ того, что столкновение произойдет на интервале от x до $x + dx$. Эта вероятность определяется также условием, что в интервале от 0 до x столкновений не было. Тогда получим:

$$dP(x) = W(x)adx = a \exp(-ax)dx.$$

Решение этого уравнения

$$P(x) = 1 - \exp(-ax) = 1 - W(x). \quad (5.6)$$

Средняя длина свободного пробега вычисляется как

$$\bar{\lambda} = \int_0^{\infty} x dP(x) = -a \frac{d}{da} \int_0^{\infty} \exp(-ax) dx = 1/a. \quad (5.7)$$

Таким образом, величина a является величиной, обратной средней длине свободного пробега, так что

$$W(x) = \exp(-x/\bar{\lambda}). \quad (5.8)$$

Плотностью вероятности столкновений (функцией распределения по длинам пробега) соответственно является

$$\frac{dP(x)}{dx} = \frac{1}{\bar{\lambda}} \exp(-x/\bar{\lambda}). \quad (5.9)$$

Наряду с распределением по длинам пробега (5.9), можно написать с учетом соотношения $x = vt$ распределение по временам пробега:

$$dP(t) = \exp(-t / \tau) dt / \tau, \quad (5.10)$$

где τ – среднее время пробега.

5.4. Рассеяние молекулярных пучков

Следует отметить, что в (5.9) x отсчитывается от произвольной точки, а не от места последнего соударения. Поэтому эта формула определяет долю частиц, пролетевших без столкновения расстояние x . Она имеет значение для экспериментального определения средней длины свободного пробега молекул в газе.

Опыт состоит в следующем (рис. 5.2). Сфокусированный пучок молекул пропускается сквозь газ сравнительно низкой плотности. На пути пучка ставится охлаждаемая пластинка. Молекулы пучка, пролетевшие через газ без соударения, достигают пластинки, образуя на ней осадок. По отношению чисел частиц, осевших на пластинке в двух различных положениях, находится средняя длина свободного пробега этих молекул в газе:

$$\bar{\lambda} = (x_2 - x_1) / \ln(N(x_1) / N(x_2)).$$

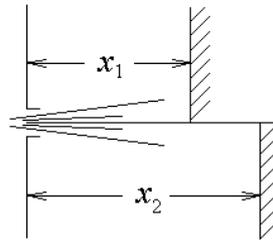
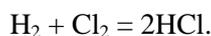


Рис. 5.2

5.5. Химические превращения и химическая кинетика

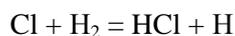
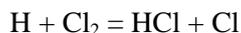
Если имеется смесь молекул двух газов, при столкновениях между ними могут происходить химические реакции, которые описываются соответствующими уравнениями. Например, реакция между молекулами водорода и хлора приводит к образованию хлористого водорода:



Однако приведенное уравнение является лишь брутто-формулой процесса. Обычно реакции протекают довольно сложным путем, включающим целый ряд промежуточных стадий. В данном случае, например, ключевую роль играют промежуточные частицы (так называемые интермедиаты химических реакций) – атомы водорода и хлора.

Рассмотрением механизма и скорости химических реакций занимается область химической физики, называемая химической кинетикой. Мы здесь ограничимся рассмотрением лишь некоторых существующих основных понятий.

Элементарными реакциями называются такие реакции, которые происходят непосредственно при взаимодействии молекул. Например, для указанного выше процесса химического взаимодействия водорода и хлора таковыми являются



(есть и другие элементарные реакции, протекающие в данном процессе). Участвующие в этой схеме атомы водорода и хлора образуются путем начального внешнего инициирования (например, воздействием светового излучения), в дальнейшем процесс развивается цепным путем.

Элементарная реакция в газовой фазе протекает при столкновении молекул. Поэтому их скорость определяется частотой столкновения. Пусть у нас имеется два сорта молекул А и В, которые при столкновении могут вступить в реакцию и давать продукт С:



Для простоты будем считать, что массы сталкивающихся молекул существенно различаются, $m_B \gg m_A$, поэтому можно считать, что $\bar{v}_0 \approx \bar{v}_A$, и отсюда частота столкновений одной молекулы А с молекулами В есть

$$f = n_B \bar{v} \sigma.$$

Чтобы определить полное число столкновений в единице объема, это число надо умножить на концентрацию частиц А:

$$F_{AB} = n_A n_B \bar{v} \sigma.$$

Теперь надо учесть, что реакция может происходить не при всяком столкновении. При сближении молекул им надо преодолеть энергетический барьер, называемый энергией активации, E_{act} (рис. 5.3).

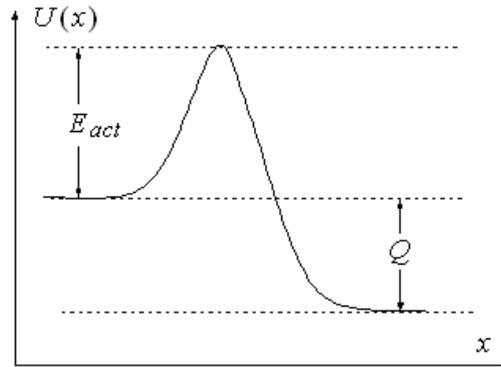


Рис. 5.3

Вероятность преодоления барьера определяется фактором Больцмана, т. е. число молекул, преодолевающих барьер, определяется как

$$N_{act} = N \exp(-E_{act} / kT).$$

Отметим, что при протекании реакции может выделяться или поглощаться энергия. Величина этой энергии Q (см. рис. 5.3) называется тепловым эффектом реакции.

Для оценки скорости реакции еще надо ввести так называемый стерический фактор, который определяет вероятность «благоприятной» для реакции относительной ориентации частиц при соударении (для частиц из нескольких атомов не при всякой их взаимной ориентации реакция может происходить). Обозначим его за χ . Тогда число приводящих к реакции столкновений есть

$$F_{AB}^{реакция} = n_A n_B \bar{v} \sigma \exp(-E_{act} / kT) = n_A n_B K, \quad (5.11)$$

где

$$K = K_0 \exp(-E_{act} / kT) - \quad (5.12)$$

константа скорости, а

$$K_0 = \chi \bar{v} \sigma = \chi \sigma \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}} \quad (5.13)$$

называется предэкспоненциальным фактором. Его значение порядка $10^{10} \text{ см}^3/\text{с}$ типично для многих бимолекулярных реакций, в том числе и в жидкости.

Можно написать теперь уравнение, описывающее кинетику процесса:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = -K n_A n_B. \quad (5.14)$$

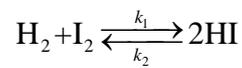
Пусть начальные концентрации $n_A(0) = n_B(0) = n_0$. Тогда $n_A(t) = n_B(t)$ для всякого момента времени t , и решение этого уравнения выглядит как

$$\frac{1}{n_{A(B)}} - \frac{1}{n_0} = Kt. \quad (5.15)$$

Отсюда можно найти концентрации веществ в любой момент времени.

Как видно из (5.11), скорость превращения пропорциональна концентрациям реагирующих частиц. Этот принцип понятен из общих соображений (частоты столкновений молекул пропорциональны их концентрациям), он остается справедливым и для реакций, в которых принимает участие большое количество разных молекул. Этот принцип называется законом действующих масс.

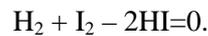
В общем случае реакции могут быть обратимыми, например:



Скорость прямой реакции здесь пропорциональна $K_1 n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}$, обратной – $K_2 n_{\text{HI}}^2$. В равновесии скорости прямой и обратной реакции сравниваются. Тогда имеем:

$$\frac{n_{\text{H}_2} n_{\text{I}_2}}{n_{\text{HI}}^2} = K(T). \quad (5.16)$$

Формально можно написать



В общем случае всякую реакцию можно записать аналогично:



где A_1, A_2 и т. д. – обозначения реагентов, ν_1, ν_2 и т. д. – стехиометрические коэффициенты. В указанном выше примере реакций водорода и иода $\nu_1 = 1, \nu_2 = 1, \nu_3 = -2$. Тогда в равновесии

$$n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} \dots = K(T). \quad (5.17)$$

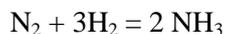
Для выяснения зависимости установления равновесия от внешнего давления перейдем к относительным концентрациям c_i :

$$n_i = c_i n = c_i p / kT.$$

Тогда вместо (5.17) имеем:

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots = K'(T) p^{-(\nu_1 + \nu_2 + \dots)}. \quad (5.18)$$

Зависимость от давления отсутствует, если сумма $\nu_1 + \nu_2 + \dots$ равна нулю. Если же в реакции полное число частиц меняется, возникает зависимость от давления. Например, для реакции синтеза аммиака



из (5.18) имеем:

$$\frac{c_{\text{N}_2} c_{\text{H}_2}^3}{c_{\text{NH}_3}^2} = \frac{K'(T)}{p^2}. \quad (5.19)$$

При увеличении давления концентрации азота и водорода по сравнению с концентрацией аммиака должны уменьшаться. Это является отражением общего принципа Ле-Шателье: внешнее воздействие, выводящее систему из равновесия, стимулирует в нем процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.

Глава 6. Явления переноса

6.1. Принцип локального равновесия

В газовой среде могут иметь место неоднородности концентрации компонентов газовой смеси, скорости перемещения макроскопических масс вещества, температуры. Из-за этого возникают потоки соответственно массы, импульса и энергии. Эти потоки обусловлены движением молекул, они объединены общим названием явлений переноса. Указанные явления можно рассматривать на основе так называемого принципа (или гипотезы) локального равновесия, который состоит в следующем. Как уже говорилось, в результате столкновений молекул друг с другом устанавливается равновесное распределение их по скоростям поступательного движения. Причем достаточно, чтобы каждая из молекул испытала одно-два соударения. В принципе локального равновесия предполагается, что все молекулы, попавшие в объем, размеры которого порядка $\bar{\lambda}$, испытывают в нем соударения и что в этом малом объеме устанавливается локальное равновесие с некоторой температурой, плотностью и т. д. В другом подобном объеме также устанавливается равновесное состояние, но с другими значениями параметров. Таким образом, каждой точке пространства можно приписать свои температуру и другие параметры.

6.2. Диффузия

Под диффузией понимают проникновение одного вещества в другое в результате теплового движения молекул. Процесс этот медленный. При рассмотрении его можно считать квазистационарным. Когда смешиваемые газы близки (например, изотопы), можно говорить о самодиффузии.

Рассмотрим случай, когда в газе есть примесь другого газа. Общее давление везде одинаково, а концентрация примеси $n(x)$ меня-

ется вдоль оси x (рис. 6.1). Выделим перпендикулярную этой оси единичную площадку. Сначала сделаем грубую оценку потока молекул через эту площадку. Потoki молекул в единицу времени с одной и другой стороны пропорциональны концентрациям в элементах объема, находящихся на расстояниях, отстоящих примерно на величину свободного пробега слева и справа:

$$j_- \sim \bar{v}n(x-\bar{\lambda}), \quad j_+ \sim \bar{v}n(x+\bar{\lambda}), \quad (j_- \neq j_+).$$

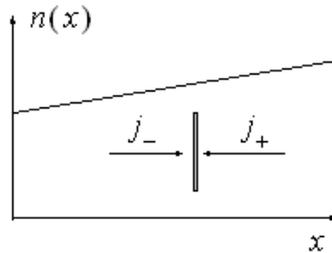


Рис. 6.1

Результирующий поток есть

$$j = j_- - j_+ \sim \bar{v} \left[n(x-\bar{\lambda}) - n(x+\bar{\lambda}) \right] \sim -\bar{v}\bar{\lambda} \frac{dn}{dx} \sim -D \frac{dn}{dx} \quad (6.1)$$

(возникающим при разложении плотности коэффициентом 2 из-за приближительности оценок пренебрегаем), где

$$D \sim \bar{v}\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{n\sigma}$$

есть коэффициент диффузии. Формула (6.1) показывает, что диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации. Это закон Фика.

Проведем более точный расчет. Из общего потока молекул, пролетающих сквозь выбранное нами сечение, выделим те, что движутся к нему с абсолютной скоростью v с направлением внутри телесного угла $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, ось которого наклонена к оси x под углом θ (рис. 6.2), и те, которые испытали последнее столкновение на расстоянии R от выбранного сечения.

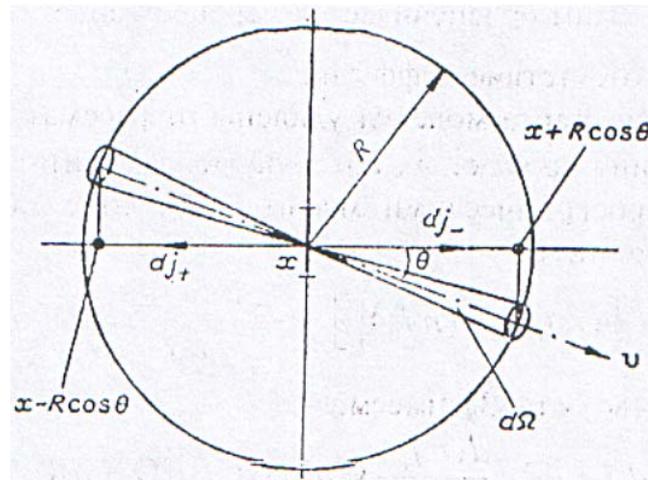


Рис. 6.2

Рассчитаем, сколько таких молекул пролетит в единицу времени через выбранное единичное сечение. Поток равен $v \cos\theta n dW(v)$, а вероятность того, что молекула стартовала после последнего соударения на расстоянии R , определяется произведением вероятностей: $dW(\vec{v}, R) = dW(\vec{v}) \cdot dP(R)$. Здесь $dW(\vec{v})$ – распределение Максвелла (2.20) в сферической системе координат, а $dP(R)$ определяется распределением по длинам свободного пробега (5.9):

$$dW(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi, \quad (6.2a)$$

$$dP(R) = \frac{1}{\lambda} \exp(-R/\bar{\lambda}) dR. \quad (6.2b)$$

Встречные потоки частиц из двух противостоящих друг другу точек, лежащих на сфере с радиусом R (см. рис. 6.2), равны:

$$dj_- = v \cos\theta n_- dW(\vec{v}) dP(R), \quad (6.3)$$

$$dj_+ = v \cos\theta n_+ dW(\vec{v}) dP(R).$$

Индексы \pm здесь указывают, что эта зависящая от координаты величина берется в точках $x + R \cos\theta$ или $x - R \cos\theta$ соответственно, в которых происходит последнее столкновение. Результирующий поток частиц с данной скоростью есть

$$dj = dj_- - dj_+ = v \cos\theta (n_- - n_+) dW(\vec{v}) dP(R). \quad (6.4)$$

Так как величина $\bar{\lambda}$ мала по сравнению с макроскопическими масштабами, то справедливо разложение

$$n_- - n_+ = -2 \frac{dn}{dx} R \cos\theta. \quad (6.5)$$

Подставляя (6.5) в (6.4), имеем:

$$dj = -2v \frac{dn}{dx} dW(\vec{v}) \cos^2\theta R dP(R). \quad (6.6)$$

Учитывая, что $\int_0^{\infty} R dP(R) = \bar{\lambda}$, получим:

$$dj' = -2v \frac{dn}{dx} dW(\vec{v}) \cos^2 \theta \bar{\lambda}. \quad (6.7)$$

Подставим сюда (6.2а) и интегрируем по углам и скоростям:

$$\begin{aligned} dj &= -2 \frac{dn}{dx} \bar{\lambda} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= -\frac{1}{3} \frac{dn}{dx} \bar{\lambda} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv = -\frac{1}{3} \frac{dn}{dx} \bar{v} \bar{\lambda}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Здесь учтено, что интегрирование по углам φ дает 2π , а интеграл по углам θ есть

$$\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = 1/3.$$

Отсюда видим, что поток определяется выражением (6.1) с коэффициентом диффузии

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}. \quad (6.9)$$

От проделанной выше грубой оценки точный результат (6.9) отличается появлением множителя $1/3$.

Сделаем численные оценки коэффициента диффузии для азота при нормальных условиях. Здесь длина свободного пробега $0,6 \cdot 10^{-5}$ см, средняя скорость $4,5 \cdot 10^4$ см/с. Отсюда $D = 0,09$. Из соображений

размерности можно оценить, что среднеквадратичное смещение молекулы есть $\langle x^2 \rangle \approx Dt$. За секунду молекула переместится в среднем примерно на 1 см, за час – на 20 см.

6.3. Теплопроводность

Если между двумя стенками, имеющими разные температуры, находится слой газа, то через этот газ осуществляется перенос тепла от горячей стенки к холодной (рис. 6.3, $T_1 > T_2$). Будем считать, что длина свободного пробега $\bar{\lambda}$ много меньше расстояния h между стенками. Тем самым предполагается, что применима гипотеза локального равновесия. Требуется найти поток тепла q через единичную площадку с координатой x в сечении, параллельном стенкам.

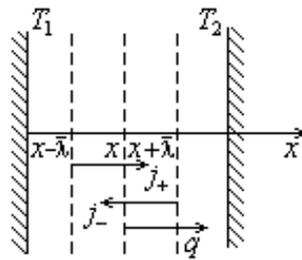


Рис. 6.3

Слева и справа через это сечение проходят потоки частиц j_+ и j_- . Так как пространство замкнуто, то в стационарных условиях эти потоки равны $j_+ = j_- = j$. Вместе с тем частицы, пересекающие сечение слева, имеют более высокую температуру, чем частицы, пересекающие сечение справа, в результате чего через сечение осуществляется перенос энергии. До перехода через сечение частицы испытывают столкновения в точках, находящихся на различных расстояниях от сечения. Однако в среднем эти столкновения

происходят в некоторой точке на расстоянии $\bar{\lambda}$ от сечения, и свойства именно этой точки частицы переносят через данное сечение. Каждая молекула переносит среднее количество тепла, равное $c_V T / N_A$ (c_V – молярная теплоемкость, N_A – число Авогадро). Таким образом, поток энергии через единицу площади сечения с координатой x равен

$$q = \bar{\varepsilon}(x - \bar{\lambda})j_+ - \bar{\varepsilon}(x + \bar{\lambda})j_- = j c_V / N_A (T(x - \bar{\lambda}) - T(x + \bar{\lambda})). \quad (6.10)$$

Поскольку $\bar{\lambda}$ мало, выражение в скобках можно разложить по этому параметру, сохранив только первый член:

$$q = -2j\bar{\lambda}c_V / N_A dT / dx. \quad (6.11)$$

Аналогично предыдущему случаю имеем:

$$q = -\frac{1}{3} \frac{n c_V}{N_A} \bar{v} \bar{\lambda} \frac{dT}{dx} = -\frac{n c_V}{N_A} \chi \frac{dT}{dx} = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (6.12)$$

где $\chi = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}$ – коэффициент температуропроводности, а κ – коэффициент теплопроводности:

$$\kappa = \frac{n c_V}{N_A} \chi = \frac{1}{3} \frac{n c_V}{N_A} \bar{v} \bar{\lambda}. \quad (6.13)$$

Отметим, что κ не зависит от плотности газа, так как $\bar{\lambda} \approx \frac{1}{n\sigma}$.

В первом приближении коэффициент теплопроводности можно считать пропорциональным корню квадратному из температуры (сечение σ также может немного зависеть от температуры).

Кроме того, отметим, что χ совпадает с коэффициентом диффузии. Это не случайно: процесс теплопроводности означает «диффузию» температуры. Коэффициент χ называется коэффициентом температуропроводности, потому что он определяет скорость выравнивания температуры в веществе.

Согласно (6.11) поток тепла пропорционален градиенту температуры и направлен против него. Этот факт был установлен экспериментально и назван законом Фурье.

6.4. Вязкость

При течении в канале, при обтекании какого-либо тела в потоке газа возникают макроскопические градиенты скорости, обусловленные наличием трения о твердые поверхности. Из-за молекулярного теплового движения между слоями газа, движущимися с различными скоростями, происходит перенос импульса.

Молекулы, попадающие в данный слой газа из соседнего, приносят с собой импульс, отличный от того, каким обладают молекулы данного слоя (речь идет об импульсе, связанном с макроскопическим движением газа в соответствующем слое). В столкновениях с молекулами данного слоя разница в импульсах теряется. Изменение импульса означает появление силы. Таким образом, между слоями газа возникает сила трения.

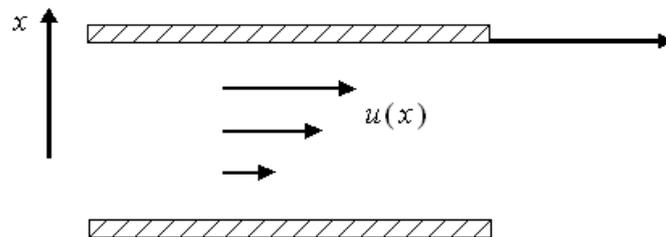


Рис. 6.4

На рис. 6.4 показан пример существования градиента скорости. Газ находится между двумя пластинами. Нижняя пластина покоится, а верхняя движется с некоторой скоростью. Из-за сил молекулярного взаимодействия между газом и пластинами в непосредственной близости от нижней пластины газ тоже не движется (имеется в виду макроскопическое перемещение, а не тепловое молекулярное), в то время как вблизи верхней пластины он перемещается со скоростью пластины. В результате возникает градиент скорости вдоль направления x . Стоит задача определения сил трения между слоями.

Рассматривать эту задачу можно так же, как и предыдущие задачи по переносу вещества и тепла. Различие состоит лишь в том, что переносится импульс $mu(x)$, где m – масса молекулы, $u(x)$ – скорость течения газа, перпендикулярная оси x . Здесь вместо c_V/N_A в (6.10) надо использовать m , а вместо $T(x) - u(x)$. Тогда для силы напряжения трения (силы трения, действующей на единичную площадку в сечении между слоями) получим:

$$\tau = -\eta du/dx, \quad \eta = \frac{1}{3} mn \bar{v} \bar{\lambda}, \quad (6.14)$$

где η – коэффициент вязкости. Отметим, что η не зависит от плотности газа, так как $\bar{\lambda} \approx 1/(n\sigma)$.

Этот коэффициент называется еще динамической вязкостью. Если разделить его на плотность вещества, получится кинематический коэффициент вязкости $\nu = \eta/mn$:

$$\nu = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}. \quad (6.15)$$

Он совпадает с коэффициентами диффузии и температуропроводности.

6.5. Подвижность частиц. Связь между коэффициентами подвижности и диффузии

Пусть на частицы (они могут быть как макроскопическими, так и молекулярных размеров) действует постоянная сила \vec{F} (например, сила тяжести для макроскопических частиц, для ионов в газе это сила со стороны внешнего электрического поля и т. д.). Частица также испытывает столкновения с окружающими молекулами. В результате частица участвует в хаотическом тепловом движении и одновременно под действием силы \vec{F} приобретает скорость $\vec{v}_0 = \frac{\vec{F}}{m}t$ регулярного движения в сторону действия этой силы. После усреднения по временам пробега получим:

$$\bar{v}_0 = \bar{\tau} \frac{\vec{F}}{m} = B\vec{F}, \quad (6.16)$$

где коэффициент пропорциональности $B = \bar{\tau}/m$ называют подвижностью частицы.

Так как $\bar{\tau} = 1/f \approx 1/n\bar{v}\sigma = \bar{\lambda}/\bar{v}$, то

$$B \approx \frac{\bar{\lambda}}{m\bar{v}} \approx \frac{\bar{\lambda}\bar{v}}{m\bar{v}^2} \approx \frac{D}{kT}. \quad (6.17)$$

Эта формула, устанавливающая связь между коэффициентами диффузии и подвижности, хотя и получена приближенно, на самом деле является точной. Докажем это. В поле силы \vec{F} частица обладает потенциальной энергией $U(x) = -Fx$ (ось x направлена в сторону действующей силы). Если состояние стационарное и температура постоянна, то концентрация частиц меняется в пространстве в соответствии с формулой Больцмана:

$$n = n_0 \exp(-U(x)/kT) = n_0 \exp(Fx/kT). \quad (6.18)$$

Из-за действия силы возникает поток, величина которого ей пропорциональна, как это следует из (6.16). Также эта величина пропорциональна плотности, т. е.

$$j_F = n\bar{v} = BFn.$$

С другой стороны, из-за градиента концентрации имеется направленный противоположно диффузионный поток

$$j_D = -Ddn/dx.$$

В состоянии равновесия суммарный поток частиц равен нулю:

$$j_F + j_D = BFn - Ddn/dx = 0.$$

С использованием распределения Больцмана (6.18) из последнего равенства получается соотношение, связывающее коэффициент диффузии и подвижность частиц:

$$D = kTB. \quad (6.19)$$

Оно было установлено Эйнштейном и носит его имя.

6.6. Процессы переноса в ультраразреженном газе

Коэффициенты теплопроводности и вязкости не зависят от плотности газа, так как уменьшение плотности при понижении давления компенсируется увеличением длины свободного пробега молекул. В результате поток тепла между двумя параллельными стенками, имеющими различные фиксированные температуры, не зависит от давления газа. Точно так же, если одна из параллельных пластин движется вдоль самой себя, сила трения, действующая на каж-

дую из пластин, не зависит от давления газа между ними. Однако ясно, что такое невозможно при полном отсутствии газа между стенками (пластинами). Кажущийся парадокс объясняется тем, что применение изложенной выше теории явлений переноса ограничено со стороны низких давлений. Эта теория была развита в предположении о существовании локального термодинамического равновесия, т. е. при выполнении условия $\bar{\lambda} \ll h$, где h – характерный линейный размер системы. В разреженном газе длина свободного пробега может так увеличиться, что это условие выполняться уже не будет. Молекулы будут летать, сталкиваясь чаще со стенками сосуда, чем друг с другом. Установление равновесия в подобном ультраразреженном газе осуществляется в результате столкновений его молекул со стенками. Если молекулы газа имеют более высокую температуру, то они отдают стенке избыточную энергию и отскакивают (или испаряются при неупругом ударе) уже с температурой стенки. Более холодные молекулы при неупругом столкновении со стенкой приобретают дополнительную энергию. В газе устанавливается равновесие, соответствующее температуре стенок.

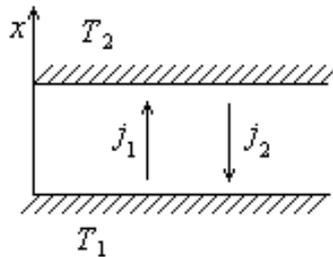


Рис. 6.5

Пусть между двумя параллельными стенками, имеющими температуру T_1 и T_2 , находится такой ультраразреженный газ (рис. 6.5). В стационарных условиях между стенками в каждом из двух противоположных направлений движутся молекулы, обладающие

средними энергиями, соответствующими температурам разных потоков, причем их потоки равны:

$$j = j_1 = j_2, \quad (6.20)$$

а плотности в каждом из потоков n_1, n_2 ($n_1 + n_2 = n$).

Поскольку каждый из потоков j_i ($i = 1, 2$) формируется при отражении от плоской поверхности практически бесконечных размеров, то распределение соответствующих молекул по направлениям движения можно приближенно считать равномерным. Можно поэтому воспользоваться предыдущим результатом (2.27) для суммарного потока молекул на единичную поверхность. Тогда

$$j_i = \frac{1}{2} n_i \bar{v}_i. \quad (6.21)$$

(Здесь множитель $\frac{1}{2}$, а не $\frac{1}{4}$ как в (2.27), потому что в плотности учитываются только молекулы, летящие в одну сторону.)

Из условия равенства потоков нетрудно убедиться, что

$$j = j_1 = j_2 = \frac{n \bar{v}_1 \bar{v}_2}{2(\bar{v}_1 + \bar{v}_2)}. \quad (6.22)$$

Будем считать, что падающие на поверхность 1 молекулы приносят

тепло $\left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2} k \right) T_2$ (здесь учитывается, что молекулы в потоке об-

ладают более высокой средней энергией – на величину $kT/2$ каждая,

см. (2.31)), а уносят $\left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2} k \right) T_1$. Для поверхности 2 то же самое,

только меняются индексы. Тогда создаваемый от поверхности 1 к поверхности 2 поток энергии равен

$$q = \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) [T_1 j_1 - T_2 j_2] = j \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) (T_1 - T_2). \quad (6.23)$$

С учетом (6.22)

$$q = n \frac{\bar{v}_1 \bar{v}_2}{2(\bar{v}_1 + \bar{v}_2)} \left(\frac{c_V}{N_A} + \frac{1}{2}k \right) (T_1 - T_2). \quad (6.24)$$

Таким образом, поток тепла в ультраразреженном газе линейным образом зависит от плотности газа.

Аналогично может быть рассмотрено молекулярное течение между двумя параллельными пластинами, движущимися вдоль самих себя в одном направлении. Для силы трения тогда получается выражение

$$F = n \frac{\bar{v}_1 \bar{v}_2}{2(\bar{v}_1 + \bar{v}_2)} m(u_1 - u_2)S, \quad (6.25)$$

где S – площадь пластины. Если температуры пластин одинаковы, то эта формула упрощается:

$$F = \frac{1}{4} n \bar{v} m \cdot (u_1 - u_2)S. \quad (6.26)$$

Физический смысл результата прозрачен: на единицу поверхности в единицу времени ударяется $n\bar{v}/4$ молекул, каждая из них передает верхней пластине импульс $m(u_1 - u_2)$.

6.7. Тепловая эффузия

В главе 2 мы рассматривали истечение газа из сосуда через отверстие для случая, когда размеры отверстия (его диаметр и толщина стенки сосуда) малы по сравнению с длиной свободного пробега. (Если, наоборот, длина свободного пробега мала по сравнению с размерами отверстия, то вблизи отверстия возникает коллективное движение молекул газа, которое следует рассматривать как гидродинамическое течение, обусловленное разностью давлений в сосуде и вне него.) В данном случае большой длины пробега столкновения молекул в окрестности отверстия практически не происходят. Возникающий поток молекул газа (число молекул, проходящих за единицу времени через единичную площадь) называют эффузионным потоком. Его величина определяется формулой (2.27):

$$j = \frac{1}{4} n \bar{v}.$$

Если имеется встречный поток того же газа, то суммарный поток равен

$$j = \frac{1}{4} (n_1 \bar{v}_1 - n_2 \bar{v}_2). \quad (6.27)$$

При равновесии этот поток равен нулю. В случае, когда газ по обе стороны от малого отверстия поддерживается при разных температурах, условие механического равновесия принимает вид $n_1 \bar{v}_1 = n_2 \bar{v}_2$, или $n_1/n_2 = \sqrt{T_2/T_1}$, или $p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2}$, т. е. давление по обе стороны от отверстия будет разное. Это явление называют тепловой эффузией, или эффектом Кнудсена. (В условиях неразрезанного газа условием механического равновесия является равенство давлений.)

Представляет интерес также неравновесная ситуация, когда потоки в одну и другую сторону не равны. Был предложен следующий демонстрационный опыт (рис. 6.6). Берется пористый стакан из необожженной глины, внутрь которого помещается электрический

нагреватель. Размеры отдельных пор в стакане существенно меньше длины свободного пробега молекул в воздухе ($\sqrt{S} \ll \bar{\lambda} \approx 6 \cdot 10^{-6}$ см). Воздух из стакана может выходить через стеклянную трубку, конец которой опущен в воду. Температура воздуха в стакане выше, чем в атмосфере (для его нагрева как раз используется электрический нагреватель). Поэтому воздух всасывается через поры внутрь стакана. Это происходит потому, что размеры отдельных пор малы, а при различии температур воздуха снаружи и внутри стакана имеет место эффект Кнудсена. Повышение давления внутри стакана приводит к тому, что воздух начнет выходить через стеклянную трубку и воду в виде пузырьков. В такой ситуации давление внутри стакана, так же как и снаружи, равно атмосферному p_0 . Всасывание воздуха происходит потому, что поток изнутри через поры пропорционален $p_0/\sqrt{T_1}$, а снаружи пропорционален $p_0/\sqrt{T_2}$. Так как $T_1 > T_2$, то возникает результирующий поток вовнутрь.

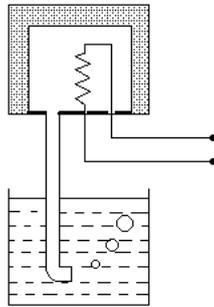


Рис. 6.6

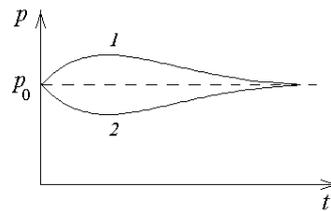


Рис. 6.7

Явления эффузии играют значительную роль в природе. С тепловой эффузией связан, например, обмен воздуха в почве, необходимый для нормальной жизни растений.

Глава 7. Вязкая жидкость

7.1. Течение вязкой жидкости

В предыдущей главе рассмотрены процессы диффузии молекул, переноса тепла и импульса в газе при наличии в нем градиентов концентрации, температуры и макроскопической скорости движения. Эти явления носят названия соответственно диффузии, теплопроводности и вязкости. Они связаны между собой, так как в их основе лежит один и тот же физический механизм – перемещение молекул в объеме вещества за счет теплового движения. Поэтому для них есть общее название – явления переноса. Можно также условно говорить соответственно о диффузии молекул, диффузии энергии и диффузии импульса.

Были получены выражения для соответствующих потоков.

Для потока молекул (диффузия)

$$j = -D \frac{dn}{dx}, \quad (7.1)$$

где D – коэффициент диффузии.

Для потока тепла (теплопроводность)

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (7.2)$$

где κ – коэффициент теплопроводности.

Для потока импульса (вязкость)

$$\tau = -\eta \frac{du}{dx}, \quad (7.3)$$

где η – коэффициент вязкости. Последнее выражение имеет также смысл напряжения силы трения.

Оказывается, что эти выражения справедливы не только для газа, но и для жидкостей. Формулы (7.1) и (7.2) также справедливы и для твердых тел. Этот факт является следствием того, что в основе всех явлений лежит перемещение молекул в объеме вещества за счет теплового движения. Потoki же молекул определяются градиентом концентрации молекул, обладающих данным свойством (их количеством, температурой или макроскопической скоростью).

Рассмотрим подробнее случай вязкого течения жидкости. Пусть между двумя параллельными твердыми пластинами с расстоянием h находится жидкость с вязкостью η (рис. 7.1). Пусть нижняя пластина покоится, а верхняя движется со скоростью u_0 .

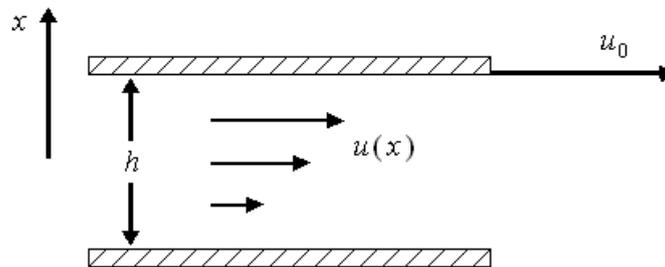


Рис. 7.1

Примыкающая к стенкам жидкость движется вместе с пластинами, так что скорость течения жидкости у нижней и верхней стенок равна соответственно нулю и u_0 . Между любыми рядом расположенными слоями в жидкости действует сила трения, которая в расчете на единичную площадку в сечении между слоями описывается выражением (7.3). Отметим, что, как уже было сказано выше, величина напряжения силы трения τ определяет также поток импульса через данную единичную площадку в единицу времени. Кроме того, размерность входящей в выражение (7.3) вязкости η есть г/сек·см.

В равновесии силы, действующие на некоторый выбранный слой сверху и снизу, равны. Это означает, что для данной задачи

$$\frac{du}{dx} = \text{const.}$$

Решением этого уравнения с указанными начальными условиями ($u(0)=0$, $u(h)=u_0$) является линейное изменение скорости u с координатой x :

$$u(x) = \frac{u_0}{h} x. \quad (7.4)$$

При этом напряжение силы трения, действующей на 1 см^2 поверхности каждой из твердых плоскостей и стремящейся замедлить их относительное движение, дается величиной

$$\tau = \frac{\eta u_0}{h}. \quad (7.5)$$

Эта величина пропорциональна скорости верхней плоскости u_0 и обратно пропорциональна расстоянию между ними.

7.2. Формула Пуазейля

Рассмотрим течение жидкости по цилиндрической трубе радиусом R и длиной L . На концах трубы поддерживаются различные давления p_1 и p_2 , за счет перепада которых $\Delta p = p_2 - p_1$ и происходит движение жидкости. Скорость $u(r)$ течения жидкости направлена везде вдоль оси трубы и зависит от расстояния r от оси. Для напряжения силы трения справедливо выражение

$$\tau = -\eta \frac{du(r)}{dr}. \quad (7.6)$$

Рассмотрим объем жидкости, ограниченный проведенной внутри трубы коаксиальной с ней цилиндрической поверхностью некоторого радиуса r (рис. 7.2).

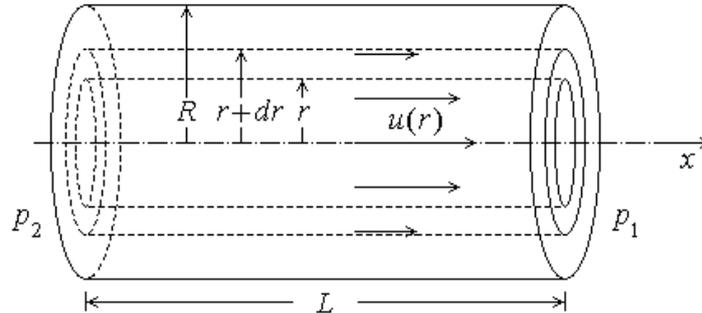


Рис. 7.2

Сила трения, действующая на рассматриваемый объем жидкости, определяется умножением напряжения τ и площади поверхности $2\pi rL$:

$$2\pi rL\tau = -2\pi rL\eta \frac{du(r)}{dr}. \quad (7.7)$$

Данная сила трения, действующая на рассматриваемый объем жидкости, компенсируется силой, возникающей из-за перепада давлений, действующих у оснований цилиндра, которая равна $\pi r^2 \Delta p$. Приравнявая эти силы, получим уравнение

$$\frac{du(r)}{dr} = -\frac{r}{2L\eta} \Delta p,$$

откуда

$$u(r) = -\frac{r^2}{4L\eta} \Delta p + \text{const.}$$

Постоянная в приведенном решении определяется из условия равенства нулю скорости на поверхности трубы, т. е. при $r = R$. Отсюда

$$u(r) = \frac{\Delta p}{4L\eta} (R^2 - r^2). \quad (7.8)$$

Как видно из (7.8), скорость меняется по квадратичному закону от нуля на стенке до максимального значения $u_{\max} = \frac{\Delta p}{4L\eta} R^2$ на оси трубы (говорят о параболическом профиле скоростей) (рис. 7.3).

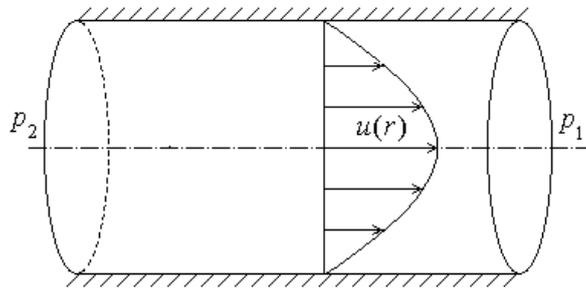


Рис. 7.3

Отметим, что скорость $u(r)$ согласно (7.8) пропорциональна градиенту скорости $\Delta p/L$ и обратно пропорциональна вязкости η .

Определим объем жидкости, вытекающей из трубы в единицу времени. Выделим два коаксиальных цилиндра с радиусами r и $r + dr$ (см. рис. 7.2). Можно считать, что жидкость между стенками цилиндров движется с одной и той же скоростью $u(r)$. Тогда объем этой жидкости, вытекающий за единицу времени, есть

$$dV(r) = u(r)2\pi r dr.$$

Подставляя сюда (7.8), получим:

$$dV(r) = 2\pi r u(r) dr = \frac{\pi \Delta p}{2L\eta} (R^2 - r^2) r dr = \frac{\pi \Delta p}{4L\eta} (R^2 - r^2) d(r^2).$$

После интегрирования получим:

$$V(r) = \frac{\pi \Delta p}{4L\eta} \left(R^2 r^2 - \frac{1}{2} r^4 \right) \quad (7.9)$$

(постоянная интегрирования равна нулю, так как должно быть $V(0) = 0$). Полный объем жидкости, вытекающей из трубы за одну секунду, есть значение (7.9) при $r = R$:

$$V(R) = \frac{\pi \Delta p}{8L\eta} R^4. \quad (7.10)$$

Эта формула называется формулой Пуазейля. Согласно этой формуле объем жидкости, вытекающей из трубы, пропорционален разности давлений, четвертой степени радиуса трубы и обратно пропорционален вязкости.

7.3. Формула Стокса

В двух изложенных выше задачах (течение в плоском канале и цилиндрической трубе) удастся получить точное решение. В более сложных ситуациях возникают, однако, некоторые математические трудности. Но существует довольно простой физический подход, который основан лишь на соображениях размерности. Он заключается в том, что часто ответ можно просто «угадать» исходя из размерности физических величин, от которых он может зависеть. Ра-

зумеется, в таком подходе решение определяется с точностью до неизвестного числового коэффициента.

Рассмотрим движение шара в вязкой жидкости. Шар движется с некоторой скоростью u . Попробуем определить силу сопротивления F , испытываемую этим шаром. (Эта задача обратна задаче обтекания неподвижного шара потоком жидкости со скоростью u , обе задачи эквивалентны.) В задаче есть всего четыре параметра: радиус шара a (размерность см), плотность жидкости ρ (г·см⁻³), вязкость η (г·сек⁻¹·см⁻¹), скорость движения шара u (см·сек⁻¹). Попробуем «угадать», какой должна быть сила F (г·см·сек⁻²). Подсказкой здесь является выражение (7.5), из которого следует, что эта сила пропорциональна скорости и вязкости. Дальше будем действовать исходя лишь из соображений размерности. Чтобы напряжение силы в (7.5) превратить в саму силу, надо это напряжение умножить на величину размерности площади. Тогда получится, что сила пропорциональна еще и величине размерности длины. Тогда для искомой силы можно написать:

$$F = \text{const} \eta a u. \quad (7.11)$$

Оказывается, что формула вида (7.11) представляет собой единственный способ комбинации указанных размерностей (причем плотность жидкости в (7.11) не входит).

Коэффициент пропорциональности в (7.11) требует сложных вычислений. Оказалось, что $\text{const} = 6\pi$, т. е.

$$F = 6\pi \eta a u. \quad (7.12)$$

Эта формула называется формулой Стокса.

Если помещенный в жидкость шар начинает в ней падать под влиянием действующей на него силы тяжести P (с учетом частичной потери веса в жидкости), то увеличение скорости в ходе падения будет происходить до тех пор, пока сила сопротивления (7.12)

не компенсирует силу P . Тогда скорость падения станет постоянной; из условия $P = F$ она находится как

$$u = \frac{P}{6\pi a\eta}. \quad (7.13)$$

Скорость падения u согласно (7.13) должна уменьшаться с ростом вязкости и с уменьшением размера a (вес P пропорционален a^3).

Отметим, что появившийся в (7.13) коэффициент пропорциональности между силой и скоростью соответствует введенной в (6.16) подвижности частицы:

$$B = \frac{1}{6\pi a\eta}. \quad (7.14)$$

Измерение скорости падения шарика можно использовать для определения вязкости жидкости. Вязкость можно определить и с помощью формулы Пуазейля (7.10), измеряя скорость вытекания жидкости из трубки под действием внешнего давления.

7.4. Турбулентное течение

Рассмотренные случаи течения жидкости между двумя пластинами, в трубе и при обтекании шара соответствуют случаю так называемого ламинарного (слоистого) течения, когда разные слои жидкости определенным образом перемещаются друг относительно друга. Течение не изменяется со временем, является стационарным. Из опыта известно, однако, что такая картина наблюдается только при относительно небольших скоростях течения. При увеличении скорости движение жидкости становится неупорядоченным, разные слои начинают перемешиваться между собой, вся картина стано-

вится нестационарной. Такое неупорядоченное нестационарное движение называется турбулентным.

При турбулентном движении происходит интенсивное перемешивание жидкости. Именно этот процесс становится эффективным источником переноса импульса. Вязкость теряет свое значение и может вообще не являться физическим параметром задачи. Этот факт упрощает рассмотрение явлений по методу размерностей.

Например, пусть у нас имеется турбулентное движение жидкости в трубе. Из-за интенсивного перемешивания можно утверждать, что скорость будет одинакова по всему сечению трубы, за исключением лишь тонкого пристеночного слоя, где она падает до нуля. Напомним, что в случае ламинарного течения мы имели параболический профиль скоростей (см. (7.8)). Характер зависимости скорости течения от градиента давления $\Delta p/L$ по трубе можно определить методом размерностей. Этот градиент имеет размерность $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-2}$. Параметрами задачи являются еще скорость u (размерность $\text{см}\cdot\text{сек}^{-1}$), плотность ρ (размерность $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$) и диаметр трубы d (размерность см). Выражение для скорости движения жидкости по трубе можно получить лишь единственным образом:

$$u = \text{const} \sqrt{\frac{\Delta p}{L} \frac{d}{\rho}}, \quad (7.15)$$

где const – некий безразмерный коэффициент. Отметим существенную разницу в функциональной зависимости от параметров в (7.15) по сравнению со случаем ламинарного течения (ср. (7.8)).

Полный объем жидкости, вытекающей из трубы за одну секунду, в этом случае есть

$$V = \frac{\pi d^2}{4} u = \text{const} d^2 \sqrt{\frac{\Delta p}{L} \frac{d}{\rho}} \quad (7.16)$$

(значение *const* здесь другое, чем в (7.15)). Таким образом, при турбулентном течении функциональная зависимость от градиента скорости слабее, чем при ламинарном (ср. (7.10)).

Зададимся целью определить, при каких параметрах происходит переход от ламинарного течения к турбулентному. Для этого сравним формулы расхода жидкости (7.10) и (7.16). Приравняв их, найдем значение градиента давления $\Delta p/L$, при котором это происходит. Подставив градиент в (7.15), получим, что скорость, при которой происходит переход к турбулентному течению по порядку величины, оценивается как $u \sim \frac{\eta}{\rho d}$. Обычно вводят безразмерный параметр, характеризующий переход от ламинарного течения к турбулентному:

$$\text{Re} = \frac{\rho u d}{\eta} = \frac{u d}{\nu}, \quad (7.16)$$

который называется числом Рейнольдса.

Опыт показывает, что движение по трубе является ламинарным при $\text{Re} < 1700$, движения шара в жидкости – при $\text{Re} < 1000$. Турбулентность возникает при наличии некоторых возмущений потока, например, из-за шероховатости поверхности трубы, ее сотрясения и т. п. При малых Re эти возмущения быстро «залечиваются», при больших они спонтанно увеличиваются.

Движения жидкости, имеющие одинаковое значение числа Рейнольдса при разных значениях параметров ρ , η , u , a , называют подобными. Все характеристики движения (скорости, координаты и т. д.) в таких случаях отличаются лишь своими масштабами.

Сказанное относится не только к жидкостям, но и газам. В проведенном рассмотрении предполагалось, однако, что среда является несжимаемой. Это условие выполняется для довольно широкого круга задач, так как газ перестает вести себя как несжимаемая среда лишь при скоростях, сравнимых со скоростью звука.

7.5. Броуновское движение

Пусть в жидкости или газе в равновесии с окружающей средой находится макроскопическая частица. При наличии силы тяжести она будет опускаться вниз. Для сферической частицы ее установившаяся равномерная скорость движения дается формулой (7.13). Однако при уменьшении размера частицы до порядка микрона оказывается, что равномерное движение переходит в хаотическое. Это объясняется совокупным действием столкновений с окружающими молекулами (рис. 7.3).

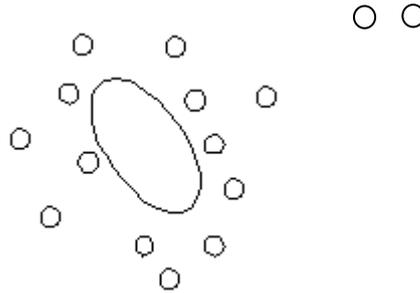


Рис. 7.3

Частица начинает передвигаться, если число и / или сила ударов с одной стороны оказывается больше, чем с другой. Встает вопрос, как далеко молекула переместится за время t .

Здесь уместно привести известную задачу знаменитого американского физика Ричарда Фейнмана о пьяном моряке.

Так как столкновения *случайны*, то каждый последующий «шаг» частицы совершенно не зависит от предыдущего. Это напоминает знаменитую задачу о пьяном моряке, который выходит из бара и делает несколько шагов, но плохо держится на ногах, и каждый шаг делает куда-то в сторону, случайно (рис. 7.4).



Рис. 7.4

Так где же окажется наш матрос спустя некоторое время? Конечно, мы этого не знаем! И предсказать это невозможно. Все, что можно сказать, – это то, что он где-то наверняка находится, но это совершенно неопределенно. Ну, хорошо, а далеко ли он все-таки уйдет? Каково будет то среднее расстояние от бара, на котором окажется матрос?

Можно показать, что если \vec{R}_N – векторное расстояние через N шагов от первоначального положения, то средний квадрат этого расстояния пропорционален числу шагов N . Это значит, что $\langle R_N^2 \rangle = NL^2$, где L – длина каждого шага. Поскольку число шагов пропорционально рассматриваемому промежутку времени, то средний квадрат расстояния пропорционален этому времени:

$$\overline{R^2} = \alpha t. \quad (7.17)$$

Это не означает, что среднее расстояние пропорционально времени. Если бы среднее расстояние было пропорционально времени, то частица двигалась бы с вполне определенной постоянной скоростью. Матрос, несомненно, идет вперед, но движение его таково, что квадрат среднего расстояния пропорционален времени. Это и есть характерная особенность случайных блужданий.

Легко доказать, что каждый шаг увеличивает квадрат расстояния в среднем на L^2 . Если записать $R_N = R_{N-1} + L$, то окажется, что квадрат расстояния равен

$$R_N^2 = R_{N-1}^2 + 2\vec{R}_N \cdot \vec{L} + L^2.$$

Усредняя по многим попыткам, получим $\overline{R_N^2} = \overline{R_{N-1}^2} + L^2$, потому что $\overline{\vec{R}_N \cdot \vec{L}} = 0$. Таким образом, по индукции имеем:

$$\langle R_N^2 \rangle = NL^2 \quad (7.18)$$

(см.: [Фейнман, Лейтон, Сэндс, 1977]).

Теперь вычислим коэффициент α в уравнении (7.17). Для этого нужно еще кое-что добавить.

Будем считать, что на частицу в среде со стороны молекул действуют не одна, а две силы. Одна придает частице импульс для движения, а другая тормозит ее за счет соударений с молекулами. Будем рассматривать движение вдоль одной координаты x . Внешнюю «толкающую» силу обозначим как F_x , а для «тормозящей» силы вспомним соотношение (6.16):

$$\vec{v} = B\vec{F},$$

где B – подвижность. Тогда уравнение движения выглядит как

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F_x - \frac{1}{B} \frac{dx}{dt}. \quad (7.19)$$

Умножим обе части уравнения (7.19) на x :

$$mx \frac{d^2x}{dt^2} = xF_x - \frac{1}{B} x \frac{dx}{dt}, \quad (7.20)$$

или, так как

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

вместо (7.20) можно написать

$$\frac{1}{2} m \frac{d}{dt} \left(\frac{dx^2}{dt} \right) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = x F_x - \frac{1}{2B} \frac{dx^2}{dt}. \quad (7.21)$$

Усредним это уравнение по большому числу частиц (стартовавшим, однако, при $t = 0$ из одной точки). Так как «толкающая» сила F_x может действовать в любом направлении (в положительном и отрицательном по оси x) с равной вероятностью и эта вероятность от x не зависит, то среднее произведения x на F_x равно нулю. Далее, так как

$\overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} = kT$, то результат усреднения (7.21) имеет вид

$$\frac{1}{2} m \frac{d}{dt} \left(\overline{\frac{dx^2}{dt}} \right) - kT = - \frac{1}{2B} \overline{\frac{dx^2}{dt}}. \quad (7.22)$$

Докажем, что $\overline{x^2}$ является линейной функцией от времени. Возьмем два последовательных интервала времени: от 0 до τ и от τ до 2τ . Интервалы будем считать достаточно большими, чтобы корреляции между перемещением частицы в первом и втором интервале не было. Тогда средний квадрат смещения внутри каждого интервала будет для обоих интервалов одинаков, и суммарный квадрат смещения есть

$$\overline{x^2} \Big|_{t=(0,2\tau)} = \overline{x^2} \Big|_{t=(0,\tau)} + \overline{x^2} \Big|_{t=(\tau,2\tau)} = 2 \overline{x^2} \Big|_{t=(0,\tau)} \quad (7.23)$$

(подстрочные индексы обозначают указанные выше интервалы). Выражение (7.23) доказывает утверждение о линейном характере зависимости $\overline{x^2}$ от времени. В таком случае первый член в левой части (7.22) оказывается равным нулю, и вместо (7.22) имеем:

$$\frac{1}{2B} \frac{d\overline{x^2}}{dt} = kT.$$

Решение этого уравнения:

$$\overline{x^2} = 2kTBt = 2Dt \quad (7.24)$$

(здесь использовано соотношение (6.19), устанавливающее соотношение между величиной подвижности и коэффициентом диффузии). Формула (7.24) называется соотношением Эйнштейна – Смолуховского.

При движении в пространстве перемещения вдоль каждой координаты складываются, и средний квадрат радиус-вектора частицы $\overline{R^2}$ к моменту t равен

$$\overline{R^2} = 6Dt. \quad (7.25)$$

Если броуновской частицей является шарик, тогда для коэффициента B можно использовать соотношение (7.14). Из (6.19) следует, что

$$D = kTB = \frac{kT}{6\pi a\eta} \quad (7.26)$$

(Формула Стокса – Эйнштейна).

Оценим, при каких размерах частицу можно считать «броуновской». В качестве критерия будем считать, что за одну секунду час-

тица должна перемещаться на расстояние порядка собственного размера (что близко к реальным условиям эксперимента). Подставляя в (7.25) $\overline{R^2} \sim a^2$, $T = 300$ К, $\eta = 10^{-2}$ пуаз (что соответствует вязкости воды), получаем $a \sim 10^{-4}$ см. Таким образом, для наблюдения броуновского движения необходимо использовать частицы микронного размера.

Формулы (7.24) и (7.25) можно применять для измерения постоянной Больцмана k , если каким-либо способом измерена подвижность B . Это можно сделать, используя соотношение (7.14) для частицы в поле сил тяжести или помещенной в центрифугу. Можно еще каким-либо образом частицу зарядить и изучать ее движение в электрическом поле.

Библиографический список

1. *Бурштейн А. И.* Молекулярная физика. Новосибирск: Наука, 1986.
2. *Дзюба С. А., Замураев В. П., Калинина А. П.* Молекулярная физика: Учебно-методический комплекс. Новосибирск: НГУ, 2012.
3. *Докторов А. Б., Бурштейн А. И.* Термодинамика и молекулярная физика: Курс лекций. Новосибирск: НГУ, 2010.
4. *Замураев В. П., Калинина А. П.* Термодинамика и молекулярная физика. Новосибирск: НГУ, 2007.
5. *Замураев В. П., Калинина А. П.* Задачи с решениями по термодинамике и молекулярной физике. Новосибирск: НГУ, 2008.
6. *Замураев В. П., Калинина А. П.* Задачи по молекулярной физике. Новосибирск: НГУ, 2012.
7. *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Иностр. лит., 1955.
8. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967.
9. *Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика: Учебное пособие для вузов. М.: Наука, 1972.
10. *Сивухин Д. В.* Общий курс физики. М.: Наука, 1979.
11. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1977. Т. 1. Вып. 3–4.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Идеальный газ	3
1.1. Понятие идеального газа	3
1.2. Давление идеального газа.....	6
1.3. Температура и кинетическая энергия.....	9
1.4. Уравнение состояния идеального газа	13
Глава 2. Распределение Максвелла.....	15
2.1. Вывод распределения Максвелла	15
2.2. Средняя, среднеквадратичная и наиболее вероятная скорости молекул.....	19
2.3. Молекулярные пучки (потоки)	22
2.4. Экспериментальная проверка распределения Максвелла	24
Глава 3. Распределение Больцмана.....	26
3.1. Барометрическая формула и атмосфера Земли	26
3.2. Распределение Больцмана	28
3.3. Опыты Перрена	30
3.4. Центрифугирование, разделение изотопов.....	31
Глава 4. Применение статистических распределений	33
4.1. Распределение Максвелла – Больцмана.....	33
4.2. Нахождение средней энергии с помощью статсуммы.....	34
4.3. Электростатическая поляризация газов	36
4.4. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы ..	39
4.5. Экспериментальные данные по теплоемкости двухатомных газов: вымораживание степеней свободы	44
Глава 5. Столкновения молекул	48
5.1. Столкновения молекул в газе.....	48
5.2. Частота столкновений, длина свободного пробега молекул, эффективное сечение	49
5.3. Распределение по длинам пробега, средняя длина свободного пробега	51
5.4. Рассеяние молекулярных пучков.....	53
5.5. Химические превращения и химическая кинетика.....	54
Глава 6. Явления переноса.....	59
6.1. Принцип локального равновесия	59
6.2. Диффузия	59
6.3. Теплопроводность	64
6.4. Вязкость	66

6.5. Подвижность частиц. Связь между коэффициентами подвижности и диффузии	68
6.6. Процессы переноса в ультраразреженном газе	69
6.7. Тепловая эффузия.....	73
Глава 7. Вязкая жидкость.....	75
7.1. Течение вязкой жидкости.....	75
7.2. Формула Пуазейля	77
7.3. Формула Стокса.....	80
7.4. Турбулентное течение.....	82
7.5. Броуновское движение.....	85
Библиографический список.....	91

Учебное издание

Дзюба Сергей Андреевич,
Замураев Владимир Павлович,
Калинина Анна Павловна

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Ч. 1. Молекулярно-кинетическая теория

Учебное пособие

Редактор *Е. П. Войтенко*

Подписано в печать 10.12.2012 г.
Формат 60×84 1/16. Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 5,8. Усл. печ. л. 5,4. Тираж 200 экз.

Заказ №
Редакционно-издательский центр НГУ.
630090. Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.