

11 ОСНОВИ КІНЕТИЧНОЇ ТЕОРІЇ ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

В основі кінетичної теорії газів лежать такі основні положення:

1. Газ складається із великого числа молекул, розміри яких, в порівнянні з середньою відстанню між молекулами, дуже малі і ними можна знехтувати.
2. На молекули не діють ніякі сили, окрім сил, які виникають в процесі їх співудару одна з одною та стінками посудини; будь-які інші взаємодії між молекулами відсутні.
3. Молекули в розглядуваному об'ємі газу знаходяться в неперервному хаотичному русі.
4. Допускається, що молекули підкоряються законам класичної механіки і вступають у взаємодію одна з одною лише при зіткненнях.
5. Співудари молекул між собою або зі стінками посудини є пружними.

Зрозуміло, що застосувати закони Ньютона до кожної молекули зокрема неможливо. Тому в кінетичній теорії газів використовують статистичний підхід і користуються середніми значеннями ряду величин, які відповідають макроскопічним змінним. Зрозуміло, що мікроскопічний опис повинен відповідати макроскопічним властивостям газів.

Молекулярно-кінетична теорія газів дає змогу вивести всі закони ідеального газу (в тому числі і рівняння Менделєєва-Клапейрона) теоретично, як висновки з основного рівняння кінетичної теорії газів. Крім того, молекулярно-кінетична теорія дає статистичне тлумачення тиску і температури.

§ 11.1 Основне рівняння кінетичної теорії газів

Нехай деякий газ, що складається з N молекул, міститься в посудині кубічної форми з довжиною ребра l (рис. 11.1). Очевидно, що площа грані куба $S = l^2$, а його об'єм $V = l^3$. Оскільки молекули в кубі рухаються хаотично, то окремо взята молекула, рухаючись випадковим чином, буде стикатися зі стінками куба під різними кутами. Прослідкуємо поки-що за однією молекулою. Нехай швидкість цієї молекули в напрямку осі X -ів рівна v_x . Молекула, долетівши до стінки, діє на стінку, а та в свою чергу діє на молекулу з рівною за величиною і протилежною за напрямком силою. Отже, можна собі уявити, що молекула рухається взад-вперед в X -напрямку. Рухаючись вправо, молекула володіє імпульсом $P_x = mv_x$ (m – маса молекули, v_x – її швидкість в напрямку осі X -ів) (рис. 11.2). При відбиванні від стінки імпульс молекули стає $P'_x = -mv_x$. Зміна імпульсу молекули в процесі співудару складає

$$\Delta P_x = P_x - (-P_x) = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x. \quad (11.1)$$

Стінка сприймає імпульс віддачі, направлений вправо, протилежна стінка сприймає імпульс віддачі, направлений вліво. Ця молекула стикатиметься зі стінками багато разів.

Проміжок часу Δt між двома послідовними зіткненнями молекули (час поки молекула пройде відстань між стінками туди і назад) складає:

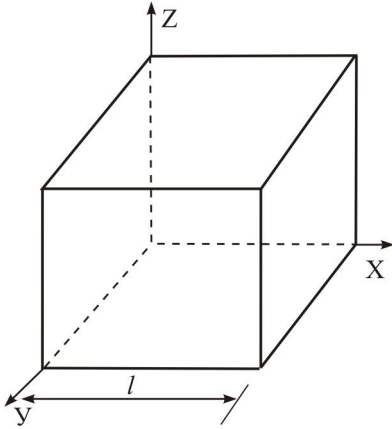


Рис. 11.1

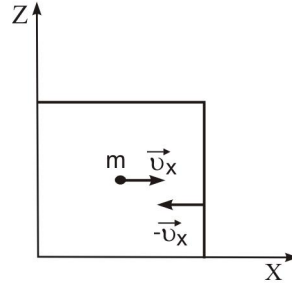


Рис. 11.2

кула пройде відстань між стінками туди і назад) складає:

$$\Delta t = \frac{2l}{v_x}. \quad (11.2)$$

Тоді, згідно з другим законом Ньютона середня сила, що діє на праву стінку в процесі одного співудару з нею молекули

$$F = \frac{\Delta P_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l}, \quad (\text{на одну молекулу}). \quad (11.3)$$

Очевидно, що поняття середньої сили для однієї молекули не зовсім коректно, але, якщо в об'ємі знаходяться N молекул, то середня сила буде дорівнювати

$$F = \frac{Nm \langle v_x^2 \rangle}{l}, \quad (11.4)$$

де $\langle v_x^2 \rangle = \frac{\langle v_{x1}^2 \rangle + \langle v_{x2}^2 \rangle + \langle v_{x3}^2 \rangle + \dots + \langle v_{xN}^2 \rangle}{N}$ – середнє значення X -компонент швидкості N молекул.

Однак, молекули в кубі рухаються не тільки в напрямку осі X -ів, вони рухаються хаотично, співударяючись зі всіма стінками та одна з одною. Тому середню швидкість будь-якої молекули можна виразити через її складові в X -, Y - і Z -напрямах згідно теореми Піфагора:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle. \quad (11.5)$$

Тут маємо на увазі, що v_x , v_y і v_z направлені в напрямку ребер куба, а v – по його діагоналі.

Оскільки припускається, що швидкості молекул розподілені хаотично і немає якогось одного переважаючого напрямку, то

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

і тому

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle. \quad (11.6)$$

Підставляючи в формулу (11.4) значення $\langle v_x^2 \rangle$, із (11.6) отримаємо повну силу, що діє на будь-яку стінку куба:

$$F = \frac{1}{3} \frac{Nm \langle v^2 \rangle}{l}. \quad (11.7)$$

Тоді тиск, що діє на стінку, буде

$$P = \frac{F}{S} = \frac{1}{3} \frac{Nm \langle v^2 \rangle}{lS} = \frac{1}{3} \frac{Nm \langle v^2 \rangle}{l^3}. \quad (11.8)$$

Оскільки об'єм куба $V = l^3$, то останній вираз запишеться так:

$$P = \frac{1}{3} \frac{Nm \langle v^2 \rangle}{V}. \quad (11.9)$$

Це і є знайдений нами вираз для тиску газу, записаний через властивості окремих молекул.

Враховуючи, що середня кінетична енергія однієї молекули

$$\langle W_k \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle, \quad (11.10)$$

рівняння (11.9) набуде такого вигляду:

$$PV = \frac{2}{3} N \langle W_k \rangle. \quad (11.11)$$

Порівнюючи формулу (11.11) з рівнянням стану ідеального газу (10.22)

$$PV = NkT,$$

бачимо, що ліві частини цих рівнянь однакові, а значить можна прирівняти і праві їх частини. Тоді ми отримаємо важливе співвідношення, яке зв'язує макроскопічне поняття – температура – з описом на мікроскопічному рівні молекулярного руху:

$$\langle W_k \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (11.12)$$

де k – стала Больцмана.

Співвідношення (11.12) називають **основним рівнянням кінетичної теорії газів**. Його можна прочитати так: **середня кінетична енергія руху молекул газу прямо пропорційна абсолютній температурі**. Із (11.12) видно, що температура є мірою середньої кінетичної енергії поступального руху молекул. Але поняття “**температура**” не застосовне до однієї молекули, оскільки температура є статистична величина. Поняття “температура” застосовне лише до величезної кількості молекул. Із основного рівняння кінетичної теорії газів легко можна отримати всі експериментальні закони ідеального газу, розглянуті вище (§ 10.7).

Із рівняння (11.12) випливає, що зі зниженням температури кінетична енергія молекул зменшується і при наближенні температури до абсолютного нуля кінетична енергія молекул також прямує до нуля. Останнє означає, що при $T = 0\text{ K}$ будь-який поступальний рух молекул повинен припинитися. Однак, в дійсності при наближенні до абсолютного нуля кінетична енергія прямує до дуже малого, але відмінного від нуля мінімального значення. Отже, молекулярний рух не припиняється навіть при температурі абсолютного нуля.

Приклад 11.1. Розрахувати середню кінетичну енергію (в електрон-вольтах) молекул газу при кімнатній температурі ($T = 293\text{ K}$).

Розв'язок. Згідно (11.12) середня кінетична енергія не залежить від маси молекули. Тому, за будь-якої температури молекули всіх газів мають одну і ту ж середню кінетичну енергію (але різні значення $v_{\text{ср.кв.}}$). Отже,

$$\langle W_k \rangle = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} (1,380 \cdot 10^{-23} \text{ Дж / К})(293 \text{ К}) = 6,065 \cdot 10^{-21} \text{ Дж},$$

або

$$\langle W_k \rangle = 6,065 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} \frac{1 \text{ eВ}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}} = 0,038 \text{ eВ}.$$

Далі формулу (11.12) запишемо так:

$$\langle W_k \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

звідки

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}. \quad (11.13)$$

Якщо взяти корінь квадратний із $\langle v^2 \rangle$, то отримаємо не $\langle v \rangle$, а величину, яку називають **середньоквадратичною швидкістю**

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (11.14)$$

Зауважимо, що $\langle v \rangle$ і $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ не рівні між собою ($\langle v \rangle \neq \sqrt{\langle v^2 \rangle}$).

Приклад 11.2. Чотири молекули мають такі швидкості: 1,0, 2,0, 3,0 і 4,0 м/с. Розрахувати: а) середню швидкість $\langle v \rangle$; б) середньоквадратичну швидкість $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Розв'язок. а) Середню швидкість розрахуємо за формулою:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4}{4}.$$

Тоді

$$\langle v \rangle = \frac{(1,0 + 2,0 + 3,0 + 4,0) \text{ м / с}}{4} = 2,5 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

б) Середньоквадратична швидкість визначається за формулою

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}}.$$

Тоді

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\frac{(1,0)^2 + (2,0)^2 + (3,0)^2 + (4,0)^2 \text{ м}^2 / \text{с}^2}{4}} = 2,7 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Ми показали, що $\langle v \rangle \neq \sqrt{\langle v^2 \rangle}$. Вони відрізняються приблизно на 8 %.

Приклад 11.3. Розрахувати середньоквадратичну швидкість молекул повітря при кімнатній температурі.

Розв'язок. При розрахунках формулу (11.14) потрібно застосувати окремо до основних складових повітря (кисню і азоту), оскільки вони мають різні маси. Молекулярна маса молекули кисню (O_2) = 32 а. о. м., азоту (N_2) = 28 а. о. м. Тоді

$$m(O_2) = (32)(1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) = 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг},$$

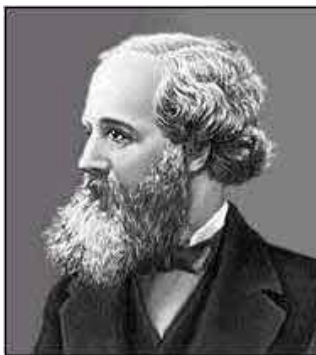
$$m(N_2) = (28)(1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) = 4,7 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Отже, для кисню знаходимо

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3(1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж / К})(293 \text{ К})}{5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}} = 478 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Середньоквадратична швидкість молекул азоту дорівнює 510 м/с.

§ 11.2. Розподіл молекул за швидкостями



Максвелл Джеймс Клерк (1831 – 1879) – англійський фізик. Народився в Единбурзі. Вчився в Единбурзькому і Кембріджському університетах. Під керівництвом Максвелла створена відома Кавендишська лабораторія в Кембріджі.

Наукові роботи присвячені електродинаміці, молекулярній фізиці, загальній статистиці, оптиці, механіці, теорії пружності, яку він очолював до кінця свого життя.

Найбільшим досягненням Максвелла є створена ним в 1860 – 1865 рр. теорія електромагнітного поля.

Відомо, що молекули в газі рухаються хаотично і неперервно стикаються одні з одними та зі стінками посудини. Це означає, що деякі із молекул рухаються дуже повільно, а інші – дуже швидко в порівнянні з їхньою середньою швидкістю. Але для рівноважного стану ($T = \text{const}$ і відсутність зовнішніх впливів) середня квадратична швидкість $\langle v^2 \rangle$ залишається сталою. Це означає, що в результаті зіткнень в газі встановлюється деякий стаціонарний розподіл молекул за швидкостями. Цей розподіл стосується всієї сукупності молекул, тобто він є статистичним. Інакше кажучи, значення швидкостей молекул газу розподілені у відповідності з деякою функцією, яку можна отримати, виходячи із кінетичної теорії, щоправда, використовуючи більш строгі математичні методи аніж ті, якими користувалися вище. Функція для найбільш імовірного розподілу швидкостей молекул газу, який складається із N молекул, отримана у 1860 р. Д. К. Максвеллом. Ця функція має такий вигляд:

$$f(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}\right), \quad (11.15)$$

де N – загальне число молекул газу, m – маса молекули, T – абсолютна температура, k – стала Больцмана. Функція $f(v)$ (11.15) називається **функцією розподілу Максвелла**. Величина $f(v) dv$ визначає відносне число молекул dN/N , швидкості яких лежать в інтервалі швидкостей від v до $v + dv$. Тобто

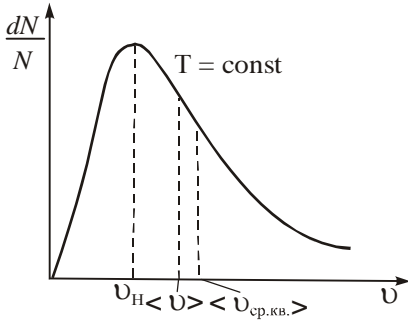


Рис. 11.3

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv. \quad (11.16)$$

Графік розподілу молекул за швидкостями наведено на рис.11.3. Із (11.15) і рис. 11.3 видно, що функція $f(v) = 0$ при $v = 0$ і прямує до нуля при $v \rightarrow \infty$. Це означає, що в газі немає молекул, які б не рухалися, а також свідчить, що наявність молекул з дуже великими швидкостями мало імовірна. Функція розподілу має максимум, який відповідає швидкості, яку називають найбільш імовірною швидкістю v_n . Найбільш імовірну швидкість молекул можна знайти, дослідивши (11.15) на максимум, тобто, прирівнявши $df(v)/dv$ до нуля. Тоді,

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left[2v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) - \frac{2mv^3}{2kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \right] = 0,$$

звідки

$$v_n = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1,41\sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (11.17)$$

Закон Максвелла дає змогу обчислити середньоарифметичну швидкість молекул

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i,$$

або

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv,$$

звідки

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1,60\sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (11.18)$$

Середньоквадратична швидкість визначається формулою

$$\langle v_{cp.kv.} \rangle = \sqrt{\frac{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv}{N}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1,73\sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (11.19)$$

Виходячи із формул (11.17), (11.18) і (11.19), можна записати таку нерівність:

$$v_n < \langle v \rangle < \langle v_{cp.kv.} \rangle \text{ або } v_n = 0,89 \langle v \rangle = 0,82 \langle v_{cp.kv.} \rangle. \quad (11.20)$$

Розподіл Максвелла для даного газу залежить тільки від абсолютної температури. На рис. 11.4 наведено розподіл швидкостей для різних температур. Із рис. 11.4 видно, що з підвищенням температури збільшується найбільш імовірна швидкість, тобто максимум

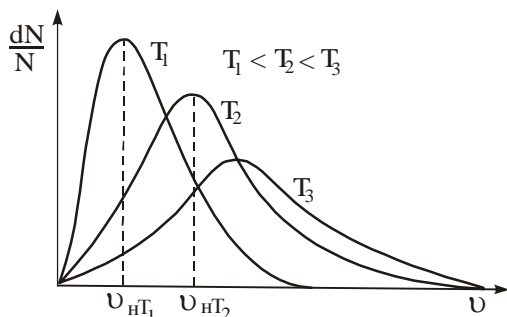


Рис. 11.4

кривої зміщується вправо (в бік великих швидкостей). Крім того, з підвищенням температури крива стає більш пологою: це свідчить про те, що розподіл молекул за швидкостями стає більш рівномірним, а також збільшується кількість молекул, швидкості яких перевищують найбільш імовірну швидкість, і зменшується число молекул з малими швидкостями. Збільшенням кількості молекул, що мають швидкості більші v_n , з підвищенням температури, пояснюють прискорення перебігу хімічних реакцій, в тому числі і в живих клітинах.

Приклад 11.4. Група із 22-х молекул має наступні швидкості: у двох молекул швидкість $v_1 = 10$ м/с, у семи $v_2 = 15$ м/с, у чотирьох $v_3 = 20$ м/с, у однієї $v_4 = 25$ м/с, у п'яти $v_5 = 30$ м/с, одна молекула має швидкість $v_6 = 35$ м/с і у двох молекул $v_7 = 40$ м/с. Визначити: а) середню швидкість молекул; б) середньоквадратичну швидкість; в) найбільш імовірну швидкість.

Розв'язок. а) Середня швидкість молекул (див. приклад 11.2) дорівнює

$$\langle v \rangle = \frac{(2 \cdot 10 + 7 \cdot 15 + 4 \cdot 20 + 1 \cdot 25 + 5 \cdot 30 + 1 \cdot 35 + 2 \cdot 40) \text{ м/с}}{22} = 22,5 \text{ м/с.}$$

б) Середньоквадратична швидкість молекул (див. приклад 11.2)

$$\langle v_{\text{ср.кв.}} \rangle = \sqrt{\frac{(2 \cdot 10^2 + 7 \cdot 15^2 + 4 \cdot 20^2 + 1 \cdot 25^2 + 5 \cdot 30^2 + 1 \cdot 35^2 + 2 \cdot 40^2) \text{ м/с}^2}{22}} = 24,2 \text{ м/с.}$$

в) Найбільш імовірну швидкість знайдемо, скориставшись формулою (11.20):

$$v_n = 0,89 \langle v \rangle = 0,89(22,5) \text{ м/с} = 20,0 \text{ м/с.}$$

§ 11.3. Барометрична формула

Хаотичний рух молекул призводить до того, що молекули газу рівномірно розподіляються по всьому об'єму посудини. Однак, так себе поводить газ тільки тоді, коли на молекули не діють зовнішні сили. При наявності таких сил молекулярні рухи призводять до своєрідної поведінки газів. Розглянемо, наприклад, газ (повітря), що перебуває під дією сил земного тяжіння. Якщо б рух молекул був відсутній, то всі вони під дією сили ваги "впали" б на Землю. Якщо б відсутня була сила тяжіння, але існували б молекулярні рухи, то молекули розсіялися б по всьому світовому простору. Отже, існування атмосфери (повітряної оболонки Землі) в її теперішньому вигляді зобов'язане сукупній дії теплового руху молекул та сили земного притягання. Це є причиною того, що в земній атмосфері молекули повітря певним чином розподілені з висотою. Відповідно до цього розподілу молекул встановлюється і певна закономірність зміни тиску газу (повітря) з висотою (тиск з висотою зменшується). Ідею про зменшення атмосферного тиску з висотою вперше висловив французький фізик Б. Паскаль (1623 – 1662), яка пізніше була підтверджена експериментально.

Рівняння, яке описує залежність тиску повітря від висоти, називають **барометричною**

формулою, яка має такий вигляд:

$$P_h = P_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (11.21)$$

або

$$P_h = P_0 e^{-\frac{\rho_0 gh}{P_0}}, \quad (11.21, a)$$

де P_0 – атмосферний тиск на поверхні Землі, P_h – атмосферний тиск на висоті h , m – маса окремої молекули, k – стала Больцмана, g – прискорення вільного падіння, ρ_0 – густина повітря біля поверхні Землі. Формула (11.21, а) отримана із (11.21), використавши при цьому рівняння стану ідеального газу (10.21).

Із формули (11.21) видно, що атмосферний тиск з висотою зменшується за експоненціальним законом (рис. 11.5), і тим швидше, чим важчий газ (чим більше m), і чим нижча температура. Якщо тиск на поверхні Землі $P_0 = 101,325$ кПа, а температура повітря на будь-якій висоті дорівнює 0°C , то із формули (11.21) маємо:

$$P_h = P_0 e^{\frac{-h}{7,99}}. \quad (11.22)$$

Барометричну формулу можна застосувати для визначення висоти і цим широко користуються в метеорології та авіації. Із формули (11.22) знаходимо, що

$$h = 18,4 \lg \frac{P_0}{P_h}, \quad (11.23)$$

де висота h виражена в кілометрах.

Слід зауважити, що барометрична формула не є точною, оскільки в ній не враховано зміни температури та сили тяжіння з висотою, а також вологості повітря. При точних обрахунках атмосферного тиску ці фактори слід враховувати.

Оскільки тиск газу прямо пропорційний кількості молекул в одиниці об'єму ($P = NkT$), то формула (11.21) виражає також закон зменшення кількості молекул в одиниці об'єму (концентрації) з висотою:

$$N = N_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (11.24)$$

де N і N_0 – число молекул в одиниці об'єму на висоті h і на поверхні Землі відповідно. Формулу (11.23) часто справедливо називають **законом розподілу молекул з висотою в полі тяжіння**. Л. Больцман показав, що цей закон є універсальним і справедливим для будь-яких частинок, які беруть участь в тепловому русі і перебувають в будь-якому потенціальному силовому полі зовнішніх сил.

Оскільки $W_n = mgh$ – потенціальна енергія молекули з масою m на висоті h , формулу (11.24) можна записати у вигляді

$$N = N_0 e^{-\frac{W_n}{kT}}. \quad (11.25)$$

Цю формулу називають **розподілом Больцмана**.

Зауважимо, що в формулі (11.21) вважається, що прискорення вільного падіння g є сталим. Насправді величина g зменшується з віддаленням від поверхні Землі за законом

$g(h) = G \frac{M_3}{(R_3 + h)^2}$, де G – гравітаційна стала, M_3 і R_3 – відповідно маса і радіус Землі.

Тому формула (11.21) набуде вигляду:

$$P_h = P_0 \exp \left[-\frac{mh}{kT} \left(\frac{GM_3}{(R_3 + h)^2} \right) \right]. \quad (11.26)$$

Із формули (11.26) випливає, що навіть при $h = \infty$ (при нескінченному віддаленні від Землі), тиск не дорівнює нулю ($P_\infty \neq 0$). Це означає, що атмосфера Землі повинна простягатися до нескінченності. Оскільки це фізично неможливо, то необхідно припустити, що атмосфера Землі знаходиться в нерівноважному стані, для якого характерне неперервне розсіяння атмосферного газу в світовий простір. Однак, цей процес дуже повільний і не може призвести до помітної втрати Землею атмосфери.

Насамкінець, ще раз зауважимо, що барометричну формулу використовують для визначення висоти над Землею. Для цього досить виміряти тиск на даній висоті і на рівні моря (див. ф-лу (11.23)). Прилади, якими вимірюють, наприклад, висоту польоту літаків, є спеціальними барометрами, шкала яких проградуєвана в метрах. При цьому слід вносити поправки на зміну температури повітря, яка знижується з висотою.

§ 11.4. Середня довжина вільного пробігу молекул

При хаотичному русі, який здійснюють молекули газу, відбуваються багатократні зіткнення молекул одна з одною. Розрахунки показують, що за нормальних умов кожна молекула газу за 1 с здійснює з іншими молекулами $\approx 10^9$ зіткнень. Зрозуміло, що ці зіткнення є пружними. В момент зіткнення напрямок швидкості молекул змінюється, після чого вона знову рухається прямолінійно (рис. 11.6).

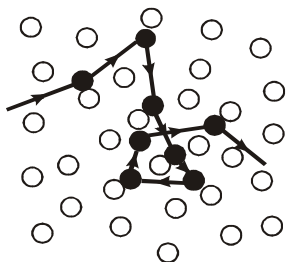


Рис. 11.6

Важливими характеристиками руху молекул газу є середнє число зіткнень та середня довжина вільного пробігу молекул. **Середнє число зіткнень** молекул газу за одиницю часу можна розрахувати таким чином. Молекули ідеального газу будемо вважати твердими, абсолютно пружними кульками радіуса r , які рівномірно розподілені по об'єму, а об'ємна концентрація молекул газу N_0 .

Нехай одна із молекул рухається прямолінійно з середньою швидкістю $\langle v \rangle$, а інші молекули знаходяться в стані спокою. Тоді дана молекула за 1 с пройде відстань, яка чисельно дорівнює середній швидкості $\langle v \rangle$, і зіткнеться з усіма молекулами, які знаходяться в об'ємі циліндра з площею основи $\pi (2r)^2$ і висотою $\langle v \rangle$ (рис. 11.7). Середнє число зіткнень молекул $\langle Z \rangle$ в об'ємі циліндра ($V = \pi (2r)^2 \langle v \rangle$) за 1 с дорівнює $\langle Z \rangle = N_0 V = N_0 \pi d^2 \langle v \rangle$ (тут радіус r молекули замінено на її діаметр d). Більш точний результат отримується, якщо врахувати рух всіх молекул з різними швидкостями одночасно. Цей результат був отриманий Максвеллом. Він призводить до такої формули:

$$\langle Z \rangle = \sqrt{2} \pi N_0 d^2 \langle v \rangle, \quad (11.27)$$

або

$$\langle Z \rangle = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle \rho \frac{N_A}{M}. \quad (11.28)$$

Тут використано, що

$$N_0 = \frac{N}{V} = \frac{m}{m_m V} = \frac{m N_A}{V M} = \frac{\rho N_A}{M},$$

де $N = \frac{m}{m_m}$ – число молекул в циліндрі, $m_m = M/N_A$ – маса однієї молекули, m – маса газу, M – молярна маса, $\rho = m/V$ – густина газу, N_A – число Авогадро, V – об'єм газу.

Середня довжина вільного пробігу $\langle \lambda \rangle$ – це середня відстань, яку проходить мо-

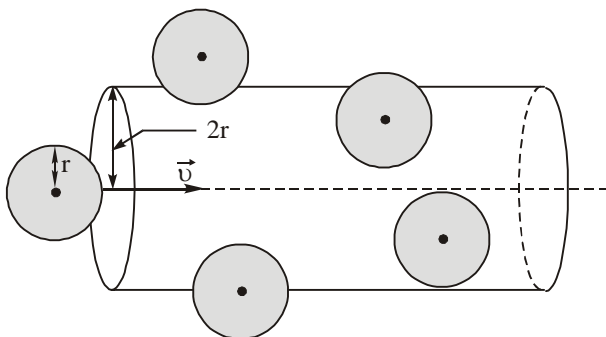


Рис. 11.7

лекула між двома послідовними зіткненнями. Вона дорівнює відношенню пройденого за час t шляху до числа зіткнень за цей же час. Тоді

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle t}{\langle Z \rangle t} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 N_0}, \quad (11.29)$$

або, враховуючи формулу (11.28),

$$\langle \lambda \rangle = \frac{M}{\sqrt{2} \pi d^2 N_A \rho}. \quad (11.30)$$

В таблиці 11.1 наведені значення окремих молекулярно-кінетичних параметрів деяких газів при температурі 0°C і тиску 101325 Па .

Таблиця 11.1

Газ	$\langle v \rangle, \text{ м/с}$	$\langle \lambda \rangle, \text{ \AA}$	$d, \text{ \AA}$
Азот	454,3	599	3,1
Аргон	380,8	635	2,8
Водень	1692	1123	2,3
Кисень	425	647	2,9
Хлор	285,6	287	3,6

Із формули (11.30) видно, що довжина вільного пробігу молекул обернено пропорційна густині газу, а значить залежить від його тиску. Тому можна записати, що

$$\lambda \sim \frac{1}{P}.$$

Із зменшенням тиску довжина вільного пробігу молекул зростає в тій же мірі, в якій падає тиск. Наприклад, в посудині кубічної форми з ребром 20 см, наповненої повітрям під тиском 10^{-7} мм. рт. ст. (1 мм. рт. ст. = 133 Па), середня довжина вільного пробігу ≈ 700 м. Це означає, що зіткнення молекул в газі практично уже не відбуваються, а молекули стикаються лише зі стінками посудини. Зрозуміло, що такий газ відрізняється за своїми властивостями від звичайного газу.

Вперше чисельно величину λ визначив Д.К. Максвелл у 1860 р., вимірюючи коефіцієнт внутрішнього тертя.

Перші прямі вимірювання величини λ здійснили у 1920 р. М. Борн і Е. Борман.

Приклад 11.5. Оцінити середню довжину вільного пробігу молекул повітря за нормальних умов. Діаметр молекул O_2 і N_2 приблизно дорівнює $3 \cdot 10^{-10}$ м.

Розв'язок. Один моль ідеального газу займає об'єм $V_0 = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (див. § 10.7). Значить, число молекул в 1 м^3

$$N = \frac{N_A}{V_0} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул}}{22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ молекул/м}^3.$$

Тоді, згідно (11.29)

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 N} = \frac{1}{(3,14) \sqrt{2} (3 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2 (2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3})} = 9 \cdot 10^{-8} \text{ м},$$

що приблизно в 100 разів більше діаметра молекул.

§ 11.5. Поняття про дифузію

Відповідно кінетичної теорії молекули газу (або рідини) безперервно хаотично рухаються. Саме в цьому криється причина поширення запахів, наприклад, парфумів чи диму в повітрі. Відбувається процес змішування молекул одного сорту (молекул парфумів чи диму, наприклад) з молекулами іншого сорту (в даному випадку повітря). Явище самовільного взаємного проникнення молекул стичних речовин із однієї в іншу **називають дифузією**. Дифузія має місце в газах, рідинах і твердих тілах.

Розрізняють **самодифузію** і просто **дифузію**. Якщо процес дифузії зводиться лише до вирівнювання густини, то в ньому приймають участь лише односортні молекули. Тут відбувається перенос маси однієї речовини. Таку дифузію називають **самодифузією**.

Якщо в процесі дифузії відбувається вирівнювання складу речовини (газу, рідини) по всьому об'ємі, то ми маємо справу з явищем, яке просто називають **дифузією**. Тут маса однієї речовини переноситься в середовище іншої. Процес дифузії полягає в тому, що дифундуюча речовина переміщається із областей об'єму, де її концентрація висока, в області, де її концентрація низька. Отже, дифузія відбувається лише при наявності градієнта концентрації (відносної різниці концентрацій).

Кількісно явище дифузії можна розглянути за допомогою рис. 11.8. Нехай концентрація C молекул даного сорту в суміші газу поступово зменшується з висотою (знизу вгору). Позначимо зменшення концентрації на ділянці Δh , яка знаходиться на висоті h , через ΔC .

Відношення $\Delta C / \Delta h$ називається **градієнтом концентрації**.

У 1855 р. фізіолог Адольф Фік (1829 – 1901) експериментально визначив, що кількість дифундуючої речовини m через одиничну площадку за час Δt пропорційна градієнту концентрації, поперечному перерізу S і часу:

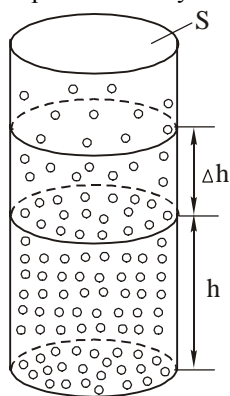


Рис. 11.8

$$m = -DS \frac{\Delta C}{\Delta h} \Delta t. \quad (11.31)$$

Цей вираз називають **законом Фіка**. Його можна записати більш точно через похідні у вигляді

$$m = -DS \frac{dC}{dh} dt. \quad (11.32)$$

Коефіцієнт пропорційності D називають **коефіцієнтом дифузії**. Він є різним для різних дифундуючих речовин (табл. 11.2). Відношення m/dt часто називають **швидкістю дифузії**. Якщо h вимірюється в метрах, концентрація C визначається як число молекул в 1 м^3 , то m є не що інше, як число молекул, які проходять через одиничну площу за одиницю часу. Знак мінус у формулах (11.31) і (11.32) вказує на те, що перенос речовини здійснюється в бік, протилежний напрямку градієнта концентрації. І, насамкінець, не зупиняючись на деталях, зауважимо, що у газів коефіцієнт дифузії прямо пропорційний величині $\sqrt{T/\mu}$, де T – температура, μ – молекулярна вага газу.

Таблиця 11.2

Дифундуючі молекули ($t = 20^\circ\text{C}$; $P = 101325 \text{ Па}$)	Середовище	$D, \text{ м}^2/\text{с}$
H_2	Повітря	$6,3 \cdot 10^{-5}$
O_2	Повітря	$1,6 \cdot 10^{-5}$
O_2	Вода	$100 \cdot 10^{-5}$
Гемоглобін крові	Вода	$6,9 \cdot 10^{-11}$
ДНК (молекулярна маса $6 \cdot 10^6 \text{ а. о. м.}$)	Вода	$0,13 \cdot 10^{-11}$

Між коефіцієнтом дифузії D і середньою довжиною вільного пробігу молекул $\langle \lambda \rangle$ існує певна залежність. Коефіцієнт дифузії прямо пропорційний величині $\langle \lambda \rangle$ і середній швидкості молекул $\langle v \rangle$:

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle. \quad (11.33)$$

Враховуючи (11.33), формула (11.32) набуде такого вигляду:

$$m = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle S \frac{dC}{dh} dt. \quad (11.34)$$

Приклад 11.6. Оцінити коефіцієнт дифузії молекул кисню в повітрі за нормальних умов ($t = 20^\circ\text{C}$; $P = 101325 \text{ Па}$).

Розв'язок. Для знаходження коефіцієнта дифузії скористаємось формулою (11.33):

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

Значення $\langle \lambda \rangle$ візьмемо із прикладу 11.5, а середнє значення швидкості молекул визначимо, скориставшись формулою (11.17):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8(1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж / К})(293 \text{ К})}{3,14(5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг})}} = 441 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Значення $m = 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ (маса молекули кисню) взято із прикладу 11.3. Тоді

$$D \approx \frac{1}{3}(441 \text{ м / с})(9 \cdot 10^{-8} \text{ м}) \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ м / с}.$$

Значення, отримане експериментально, приблизно рівне $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ (див. табл. 11.2).

§ 11.6. Передача теплоти. Теплопровідність

Тепло може передаватися від однієї частини тіла до іншої трьома різними способами: за допомогою **теплопровідності, конвекції і випромінювання**. Ми розглянемо тільки один із них – процес теплопровідності.

Якщо візьмемо металевий стержень і один його кінець помістимо у відкрите полум'я, то через деякий проміжок часу відчуємо, що нагріватиметься і його протилежний кінець. Це означає, що тепло передається від нагрітого кінця стержня до його холодного кінця.

Механізм теплопровідності пов'язаний з тепловим рухом молекул. Молекули в більш нагрітому місці тіла починають рухатися все швидше і швидше і при зіткненнях з менш рухливими сусідніми молекулами вони передають їм частину своєї енергії, в результаті чого швидкість молекул збільшується. Далі ці молекули в результаті зіткнень передають частину своєї енергії наступним молекулам, які знаходяться ще даліше і т. д. Отже, **процес передачі тепла – це процес передачі енергії теплового руху молекул від більш нагрітої частини тіла молекулам менш нагрітої частини за рахунок зіткнень між молекулами**. Теплопровідність – це процес передачі енергії при зіткненнях на мікроскопічному рівні.

Різні речовини володіють різною теплопровідністю. Добрими провідниками тепла є метали, а такі речовини, як цегла, бетон, шерсть, азбест погані провідники тепла.

Експериментально встановлено, що кількість теплоти Q , яка переноситься за одиницю часу із одного кінця провідника в інший, пропорційна різниці температур на його кінцях. Зміна температури вздовж осі тіла (наприклад, металевого стержня) характеризується градієнтом температури dT/dL , зміст якого полягає в тому, що він дорівнює зміні температури, що припадає на одиницю довжини. Існування градієнта температури є необхідною умовою виникнення теплопровідності, як і наявність градієнта концентрації, необхідної для проходження процесу дифузії.

Напрямок теплового потоку співпадає з напрямком зменшення температури (рис. 11.9), а швидкість теплового потоку пропорційна градієнту температури.

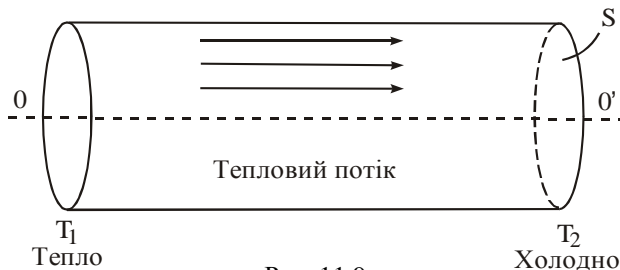


Рис. 11.9

У випадку ізотропного середовища і наявності градієнта температури рівняння теплопровідності має вигляд, подібний до рівняння дифузії (11.32):

$$Q = -kS \frac{\Delta T}{\Delta L} \Delta t$$

або

$$Q = -kS \frac{dT}{dL} dt,$$

(11.35)

де k – коефіцієнт пропорційності, який називають **коефіцієнтом теплопровідності речовини**, S – поперечний переріз тіла, dt – час. Знак мінус вказує на те, що тепловий потік направлений в бік, протилежний градієнта температури.

Коефіцієнт теплопровідності k визначає швидкість переносу теплоти. В СІ коефіцієнт теплопровідності вимірюється в одиницях Дж/(м · с · К). Коефіцієнт теплопровідності чисельно дорівнює кількості теплоти, яка проходить через одиничну площадку за одиницю часу у випадку одиничного теплового градієнта.

В таблиці 11.3 наведені коефіцієнти теплопровідності k для деяких речовин. Із таблиці видно, що добрими провідниками тепла є метали. Речовини, які погано проводять тепло (пух, скло,...) називають **теплоізоляторами**. Найкращими теплоізоляторами є гази, а кращий із кращих – **вакуум**.

Таблиця 11.3

Речовина	k , Дж/(м · с · К)
Алюміній	200
Мідь	380
Срібло	420
Залізо	67
Скло	0,84
Бетон і цегла	0,84
Вода	0,56
Азбест	0,16
Тканина тіла (суха)	0,2
Деревина	0,08
Пух	0,025
Повітря	0,023

Приклад 11.7. Один кінець двометрового мідного стержня ($L = 2$ м) перерізом $S = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ підтримується при температурі $T_1 = 295$ К. Якою повинна бути температура T_2 на іншому його кінці, щоб величина теплового потоку крізь стержень $Q = 800$ Дж/хв?

Розв'язок. Температуру T_2 виразимо із формули (11.35):

$$\Delta T = \frac{QL}{kS} = \frac{(13,3 \text{ Дж/с})(2 \text{ м})}{(380 \text{ Дж/м} \cdot \text{с} \cdot \text{К})(2,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2)} = 25 \text{ К},$$

де $\Delta T = T_2 - T_1$. Звідки $T_2 = \Delta T + T_1 = (25 + 295) \text{ К} = 320 \text{ К}$, або $t = 47^\circ \text{С}$. (Значення $k = 380 \text{ Дж/(м} \cdot \text{с} \cdot \text{К)}$ взято із таблиці 11.3).

Приклад 11.8. На яку відстань повинен переміщатися тепловий потік від підшкірних капілярів до поверхні тіла за рахунок теплопровідності, якщо різниця температур складає $\Delta T = 0,50$ К. Вважати, що через всю поверхню тіла площею $S = 1,5 \text{ м}^2$ виділяється кількість теплоти $Q = 8,38 \cdot 10^5$ Дж/год ($Q = 233$ Дж/с).

Розв'язок. Відстань, на яку повинен переміщатися тепловий потік, виразимо із формули (11.35):

$$L = \frac{kS\Delta T}{Q} = \frac{(0,2 \text{ Дж/м} \cdot \text{с} \cdot \text{К})(1,5 \text{ м}^2)(0,50 \text{ К})}{233 \text{ Дж/с}} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ м} = 0,64 \text{ мм}.$$

§ 11.7. Внутрішнє тертя в газах

Розглянемо наступний дослід (рис.11.10). Нехай ми маємо два диски: один з них (диск А) за допомогою електродвигуна можна обертати з великою кутовою швидкістю. Другий диск В, виготовлений з легкого картону, підвішений на нитці і в початковий момент часу

нерухомий. Через певний проміжок часу, після того, як почне обертатися диск A , почне обертатися в тому ж самому напрямку і диск B . Досвід свідчить, що обертання залежить не тільки від пружних властивостей нитки підвісу, але й від природи газу, що міститься між дисками. Те, що під час обертання диска A обертається і диск B , зумовлено переносом імпульсу молекул в напрямку, перпендикулярному шарам газу, які мають різні

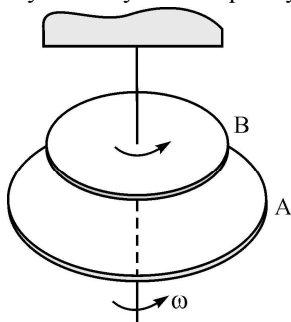


Рис. 11.10

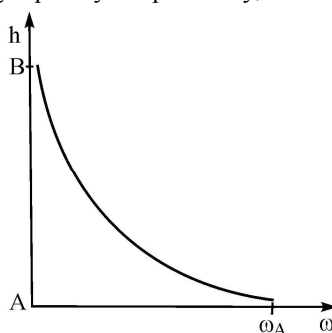


Рис. 11.11

швидкості. Найбільшою кутовою швидкістю володіє шар газу, який прилягає до диска A . Його швидкість практично дорівнює швидкості обертання диска. Наступний шар газу рухається повільніше, ніж шар, розміщений знизу, і т.д. Схематично це показано на рис. 11.11, де ω – кутова швидкість диска A , h – відстань від диска A до шару газу. Розбиття на шари чисто умовне.

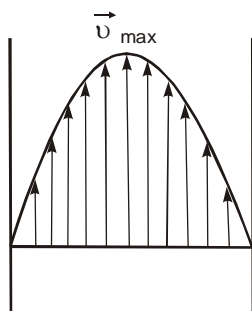


Рис. 11.12

В результаті теплового руху молекули переходять із одного шару газу в інший, переносячи при цьому частину свого імпульсу mv , впорядкованого руху із одного шару в інший. Отже, обмінюючись молекулами між шарами, які рухаються з різними швидкостями, імпульс впорядкованого руху шару, що рухається швидше – зменшується (якщо його рух не підтримувати), а того, що рухається повільніше – збільшується. Це означає, що шар з більшою швидкістю гальмується, а шар з меншою швидкістю прискорюється. В цьому і полягає механізм виникнення внутрішнього тертя в газах.

Подібне явище спостерігається і тоді, коли газ протікає по трубах. В цьому випадку швидкості різних шарів газу розподілені так, як показано на рис. 11.12. Тут стрілки є векторами швидкості руху газу. З найбільшою швидкістю рухається центральний шар, а шар газу біля стінок труби практично є нерухомим.

При такому русі газу, як і в попередньому випадку, відбувається перенос імпульсу від шару, що рухається з великою швидкістю, до шару з меншою швидкістю. Внаслідок перенесення імпульсу швидкості руху шарів мають тенденцію до вирівнювання. Отже, механізм внутрішнього тертя газу зумовлений перенесенням імпульсу з одного шару в інший.

Кількісно внутрішнє тертя можна описати рівнянням, подібним до рівнянь, що описують процеси дифузії та теплопровідності. Воно має такий вигляд:

$$L = -\eta S \frac{dv}{dl} t,$$

(11.36)

Таблиця 11.4.

Газ	$\eta \cdot 10^5$, кг · м/с
H ₂	86
N ₂	166
O ₂	187
CO ₂	139
He	189
Аміак	91

де L – зміна кількості руху, яка дорівнює зміні імпульсу, переданому від одного шару до іншого, dv/dl – градієнт швидкості, η – коефіцієнт внутрішнього тертя (в'язкості), S – площа поверхні шару газу. Знак мінус означає, що імпульс переноситься в напрямку зменшення швидкості. Коефіцієнт внутрішнього тертя, як і коефіцієнт дифузії і теплопровідності, залежить від властивостей газу.

Коефіцієнт внутрішнього тертя дорівнює кількості руху, яке переноситься за одиницю часу (1 с) через площадку 1 м^2 при градієнті швидкості, рівному одиниці (1 м/с) на 1 м довжини. В СІ коефіцієнт внутрішнього тертя вимірюється в одиницях $\text{кг}\cdot\text{м}/\text{с}$.

Значення коефіцієнта внутрішнього тертя для деяких газів наведено в таблиці 11.4.