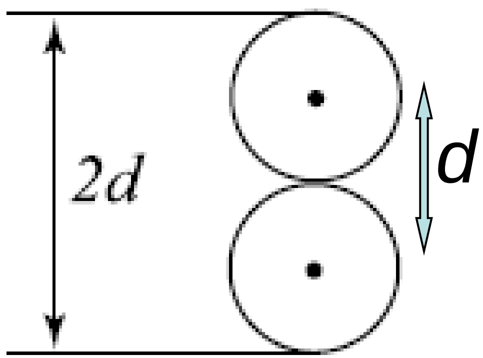
Кинетические характеристики движения молекул

Переход идеального газа из неравновесных состояний в равновесное происходит благодаря так называемым **явлениям переноса** — 1)диффузии, 2) теплопроводности и 3) внутреннему трению.

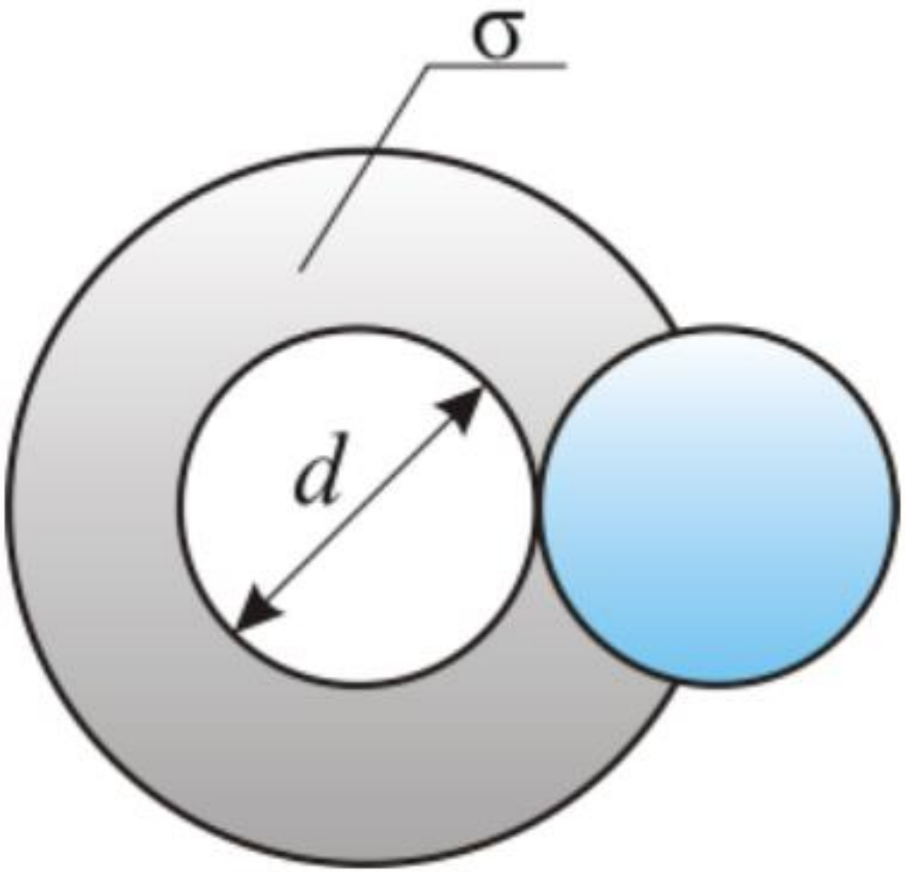
Благодаря этим явлениям происходит непрерывное выравнивание плотности, давления и температуры в пределах объема газа. Это выравнивание происходит как при наличии, так и при отсутствии внешнего воздействия на газ.

средняя длина свободного пробега молекул λ – среднее расстояние, которое проходит молекула от одного столкновения до другого.



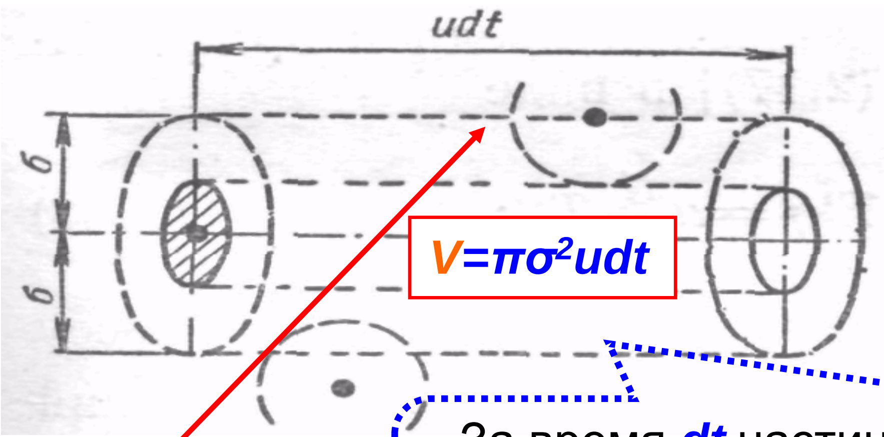
Минимальное расстояние на которое сближаются при столкновении центры молекул, называется **эффективным диаметром молекулы d.**

Эффективное сечение молекулы



σ – эффективное сечение молекулы, т.е. полное поперечное сечение рассеяния, характеризующее столкновение между двумя молекулами

$\sigma = \pi d^2$ – площадь, в которую не может проникнуть центр любой другой молекулы. Здесь d – диаметр молекулы.



$V = \pi\sigma^2 udt$

Найдем среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой в единицу времени. Представим молекулу в виде шара диаметром σ, движущегося со средней скоростью $v_{ср} = u$.

За время dt частица пройдет средний путь udt и столкнется со всеми молекулами, центры которых находятся в пределах объема цилиндра $\pi\sigma^2 udt$

если центр какой-нибудь молекулы лежит на поверхности этого цилиндра или ближе к его оси, то движущаяся молекула столкнется с ней; если же центр молекулы лежит за пределами указанного цилиндра, то столкновения не произойдет.

Число столкновений, испытываемое молекулой за время dt, будет, таким образом, равно числу молекул в объеме $\pi\sigma^2 udt$. Однако точный расчет с учетом относительного движения всех молекул газа дает поправочный множитель $\sqrt{2}$

$$\boxed{\nu = \frac{\sqrt{2}\pi\sigma^2 nudt}{dt} = \sqrt{2}\pi\sigma^2 nu}$$

Число столкновений в единицу времени

n – число частиц в единице объема

Тепловые скорости ~ нескольких сот м/с. Однако из-за большое числа соударений молекула не перемещается за малое время на большие расстояния

длина свободного пробега равна отношению среднего пути, проходимого молекулой за единицу времени *(т.е. скорости u)* к числу испытываемых за это время столкновений

$$\boxed{\langle\lambda\rangle = \frac{u}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}}$$

Обычно <λ> ~ 10^{-7}м, что в 100 раз больше, чем среднее расстояние между молекулами (у газов).

Вакуум – степень разрежения газа при которой средняя длина свободного пробега молекул имеет тот же порядок величины, что и размеры сосуда, в котором находится газ

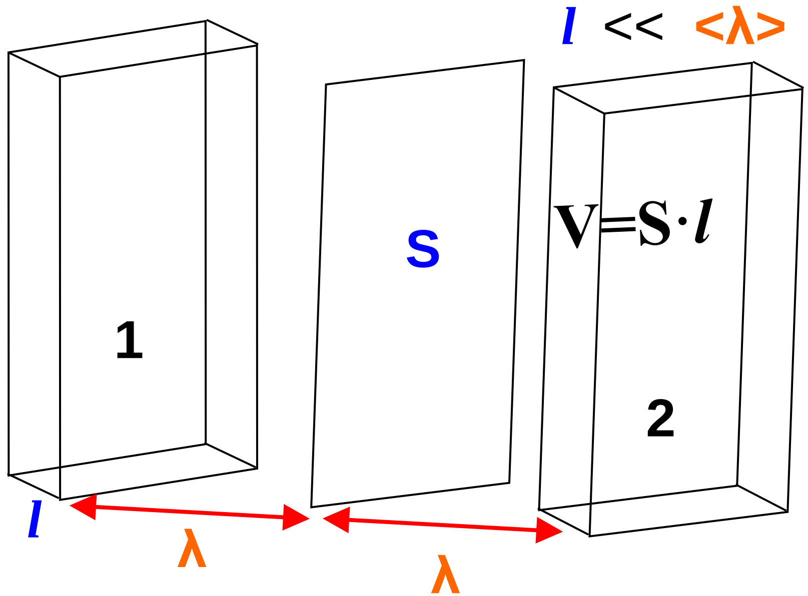
Явления переноса в газах

Молекулы газа при хаотическом движении, взаимодействуют друг с другом, перемещаются на значительные расстояния. Такие микропроцессы приводят либо к непосредственному переносу массы вещества молекулами, либо к постепенной , от молекулы к молекуле, передаче энергии и импульса в определенном направлении.

Явления переноса – это группа явлений обусловленных *хаотическим* движением молекул и приводящих при этом к *направленному* переносу

массы (диффузия),
кинетической энергии (теплопроводность) и
импульса (внутреннее трение)

На основе молекулярно-кинетической теории можно получить общее уравнение переноса, описывающее все перечисленные явления



В каждом объеме n·S·*l* молекул.

В направлении ⊥ площадке S перемещается 1/6 (n·S·*l*) молекул слева и столько же справа. Т. к. объем находится на расстоянии <λ> от S, то все молекулы достигнут площадки S **без соударений**.

Каждая молекула способна переносить некоторую величину Z (масса, импульс, кинетическая энергия), а все молекулы переносят **1/6 (n·S·*l*) Z** или **1/6 S·*l*·*H*** ,где **H = n· Z** –физическая величина, переносимая молекулами, заключенными в единичном объеме. В результате через площадку S из объемов 1 и 2 за промежуток времени Δτ переносится величина

$$\boxed{1/6\ S\cdot l\cdot H_1 - 1/6\ S\cdot l\cdot H_2 = 1/6\ S\cdot l\cdot (H_1 - H_2)}$$

Чтобы определить время Δτ, предположим, что все молекулы движутся с одинаковыми средними скоростями <ν> Тогда молекулы из объемов 1 или 2 пересекают площадку в течение времени Δτ = *l*/ <ν>

Т.о. за единицу времени переносится величина

$$\boxed{\frac{1}{6}\frac{Sl(H_1-H_2)}{\Delta\tau}=\frac{1}{6}\frac{Sl(H_1-H_2)\langle\upsilon\rangle}{l}=\frac{1}{6}S\langle\upsilon\rangle(H_1-H_2)} \quad (1)$$

Изменение величины Н на единице длины dx **(dH/dx)** называется **градиентом** величины Н. Т.к. ***(H$_1$-H$_2$)*** это изменение величины Н на расстоянии 2 <λ> ,то

$$\boxed{\frac{dH}{dx}=\frac{(H_1-H_2)}{2\langle\lambda\rangle}}$$

или

$$\boxed{(H_1-H_2)=2\langle\lambda\rangle\frac{dH}{dx}}$$

Подставив полученные выражения в (1) и умножив на Δt, получим поток G переносимой величины Н за промежуток Δt сквозь площадку S.

$$\boxed{G=\frac{1}{3}\langle\upsilon\rangle\langle\lambda\rangle\frac{dH}{dx}S\cdot\Delta t}$$

Общее уравнение переноса

Диффузия

$$\boxed{G = \frac{1}{3}\langle \upsilon \rangle \langle \lambda \rangle \frac{dH}{dx} S \cdot \Delta t}$$

Общее уравнение переноса

$$\boxed{\mathbf{Z} = \mathbf{m}}$$

H = n· Z –физическая величина, переносимая молекулами, заключенными в единичном объеме - плотность ρ

$$M = \frac{1}{3}\langle \upsilon \rangle \langle \lambda \rangle \frac{d\rho}{dx} S \cdot \Delta t = \boxed{D \frac{d\rho}{dx} S \cdot \Delta t}$$

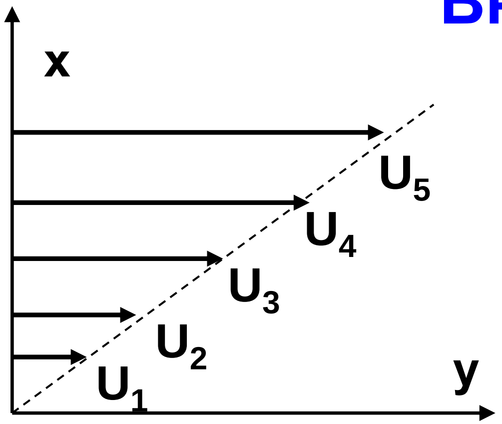
Закон Фика

$$\boxed{D = \frac{1}{3}\langle \upsilon \rangle \langle \lambda \rangle}$$

Коэффициент диффузии

Частным случаем диффузии является самодиффузия – выравнивание концентрации частиц однородного по составу вещества

Внутреннее трение



G=F·Δt – импульс силы

$$\boxed{Z = m \cdot U}$$

H=ρ ·U – импульс обусловленный направленным движением молекул

Молекулы газа движутся хаотически, кроме направления вдоль оси y. Молекулы переходят из слоя в слой, передавая импульс в направлении ⊥ y. В этом заключается явление внутреннего трения.

$$F \cdot \Delta t = \frac{1}{3}\langle\upsilon\rangle\langle\lambda\rangle\frac{d(\rho U)}{dx}S \cdot \Delta t$$

$$F = \frac{1}{3}\langle\upsilon\rangle\langle\lambda\rangle\rho\frac{dU}{dx}S = \eta\frac{dU}{dx}S$$

Сила внутреннего трения

$$\eta = \frac{1}{3}\langle\upsilon\rangle\langle\lambda\rangle\rho$$

коэффициент внутреннего трения (вязкости)

Теплопроводность

Теплопроводность газов согласно молекулярно-кинетической теории – это процесс направленной передачи кинетической энергии при соударениях.

G = количество переданной теплоты   Z = **i/2 *k*T**

H = кинетическая энергия молекул, находящихся в единичном объеме

H=i/2 nkT

$$Q = \frac{\langle \upsilon \rangle \langle \lambda \rangle}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{i}{2} nkT\right) S \cdot \Delta t$$

или

$$Q = \frac{\langle \upsilon \rangle \langle \lambda \rangle}{3} \frac{i}{2} nk \frac{dT}{dx} S \cdot \Delta t$$

k = R/N_A,   n=ρ/m_0,   μ=$m_0 N_A$

$$c_V = \frac{C_V}{\mu} = \frac{i}{2\mu} R$$

$$\frac{i}{2} kn = \frac{i}{2} \frac{R\rho}{N_A m_0} = \frac{i}{2\mu} R\rho = c_V \rho$$

$$\boxed{Q = \frac{1}{3} \langle \upsilon \rangle \langle \lambda \rangle c_V \rho \frac{dT}{dx} S \cdot \Delta t}$$

Уравнение теплопроводности

Однако опытным путем для теплопроводности получено уравнение Фурье

$$Q = \Lambda \frac{dT}{dx} S \cdot \Delta t$$

$$Q = \frac{1}{3}\langle \upsilon \rangle \langle \lambda \rangle c_V \rho \frac{dT}{dx} S \cdot \Delta t$$

Сравнивая уравнение Фурье и уравнение переноса, получаем выражение для теплопроводности **Λ**

$$\Lambda = \frac{1}{3}\langle \upsilon \rangle \langle \lambda \rangle c_V \rho$$

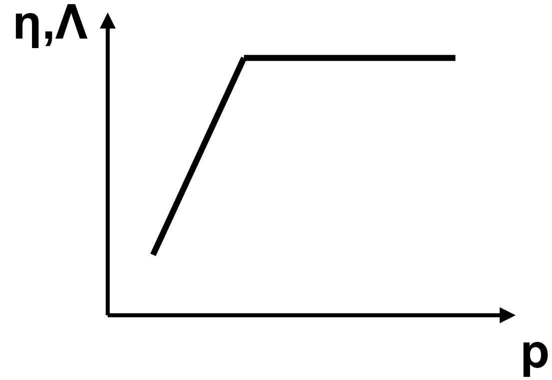
$$< \upsilon > = \upsilon_{ср.арифмет} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

Зависимость внутреннего трения **η** и теплопроводности **Λ** от давления **p** имеет особенности.

Сосуд Дьюара для хранения сжиженых газов 1881 г.

$$\Lambda = \frac{1}{3}\langle \upsilon \rangle \langle \lambda \rangle c_V \rho$$

$\lambda \sim 1/n$, $\rho \sim n$.



$<\lambda> \cdot \rho$ не изменяется с концентрацией, а значит и при уменьшении давления ($p=nkT$). Это сохраняется до тех пор, пока $<\lambda>$ не станет равной размерам сосуда, после чего при уменьшении давления плотность $\boldsymbol{\rho}$ продолжает уменьшаться, а длина свободного пробега λ не изменяется, т.к. не может стать > размеров сосуда. В этом случае внутреннее трение $\boldsymbol{\eta}$ и теплопроводность $\boldsymbol{\Lambda}$ изменяются ~ p, что используют в термосах и сосудах Дьюара.

Первые сосуды Дьюара для коммерческого использования были произведены в 1904 году, когда была основана немецкая компания Термос (нем. Thermos GmbH).

1906 г.

Burger, R., U.S. Patent 872 795, «Double walled vessel with a space for a vacuum between the walls», December 3, 1907.