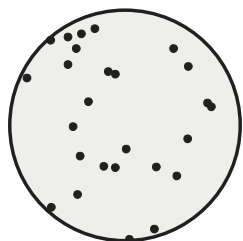


Как МАКРО-параметры (R, T, p, \dots) связать с МИКРО-параметрами (v, E_k, \dots)? Если бы знать число Авогадро N или число Лошмидта n_0 или постоянную Больцмана k – только КАК их измерить?

Достаточно мелкие МАКРО-объекты (броуновские частицы) в окружении молекул должны быть с ними в тепловом равновесии \Rightarrow их средняя кинетическая энергия \bar{W} равна кинетической энергии молекул w при данной T :

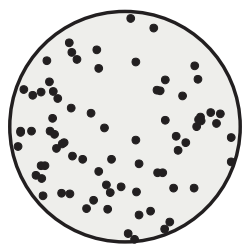
$$\bar{W} = \bar{w} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N} \cdot T$$

Их видно в микроскоп \Rightarrow можно попытаться определить \bar{W} . Из-за хаотичности движения \bar{v}^2 измерить напрямую не удастся.



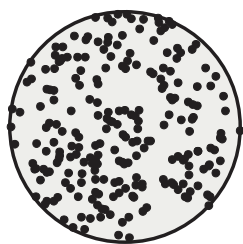
Жан Батист Перрен (J.B.Perrin, 1870-1942, Lille) использовал барометрическую формулу:

$$n_h = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mgh}{kT}\right) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{3Mgh}{2\bar{W}}\right).$$



Подсчитывая через микроскоп число частиц n_h в слоях на разной высоте с шагом в несколько микрон, он определил показатель экспоненты и нашел затем \bar{W} :

$$\bar{W} = \frac{3Mg(h_2 - h_1)}{2 \ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right)}$$



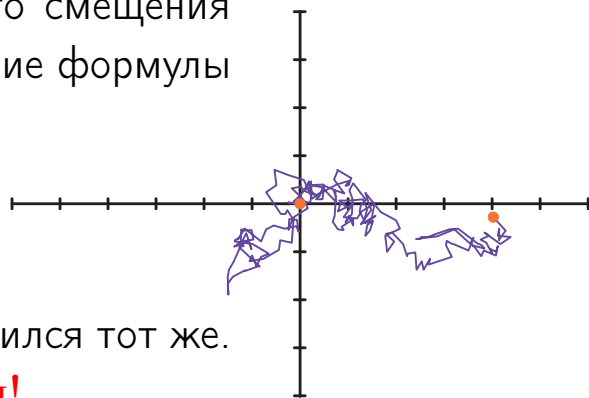
Радиус частиц определялся из формулы Стокса по скорости оседания “мути”, а из радиуса находился вес Mg . В итоге Перрен получил (1909 г.), что $N \simeq 6 \cdot 10^{23}$ 1/моль.

Второй метод Перрена: измерение среднего смещения частицы \bar{x}^2 за время t и затем использование формулы Эйнштейна-Смолуховского:

$$\bar{x}^2 = \frac{RT}{3\pi\eta N} \cdot t$$

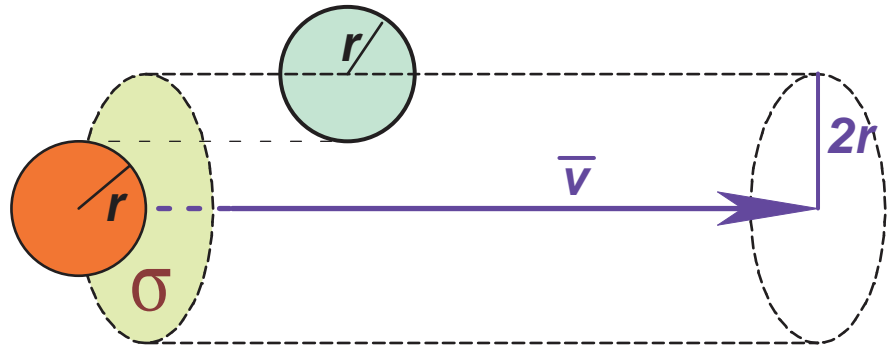
где η – вязкость жидкости. Результат получился тот же.

В итоге (1926 г.) – **Нобелевская премия!**



Длина свободного пробега молекулы – среднее расстояние между двумя столкновениями.

Молекула задевает другие молекулы, если их центры лежат внутри цилиндра с радиусом $2r$ и площадью основания $\sigma = \pi(2r)^2$. Принято говорить, что она обладает **сечением** σ .



за 1 секунду она заденет все, что находится внутри цилиндра длиной \bar{v} , то есть, число столкновений молекулы в единицу времени

$$n = \sigma \bar{v} \sqrt{2} n_0 = 4\sqrt{2} \pi r^2 \bar{v} n_0$$

($\sqrt{2}$ добавился потому, что на самом деле вместо средней скорости \bar{v} должна быть средняя **встречная** скорость молекул; можно показать, что она в $\sqrt{2}$ раз больше). Прикинем порядок n :

$$n \sim 4 \cdot 1.4 \cdot 3.14 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot 5 \times 10^4 \text{ см/с} \cdot 3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3} \simeq 3 \times 10^9 \text{ 1/с}$$

То есть, при н.у. каждая молекула сталкивается с частотой 3 ГГц. Свободный пробег при этом равен

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{n} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n_0} \simeq \frac{5 \times 10^4 \text{ см/с}}{3 \times 10^9 \text{ 1/с}} \simeq 10^{-5} \text{ см} = 0.1 \text{ мкм}$$

Как видим, λ зависит от молекулярной плотности газа (от числа молекул в 1 см^3) и от размеров молекул (от сечения σ), но не от скорости (и связанной с нею температуры)! В действительности это не совсем так:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \frac{T}{C + T}$$

Где C – постоянная Сезерлэнда. Для азота, например, $C = 102.7K$.

Каков свободный пробег молекул азота при разных давлениях?

Давление [мм рт.ст.]	760	1	10^{-3}	10^{-6}
Пробег λ	0.07 мкм	50 мкм	5 см	50 м

Вакуум – состояние вещества (газа), при котором длина свободного пробега больше размеров сосуда: $\lambda \gg L$. Молекулы не сталкиваются, а просто летают от стенки до стенки (или сидят на них).

Опыты с молекулярными пучками

Опыт Штерна: при вращении двойного цилиндра с угловой скоростью ω след от молекулярного пучка отстает на дугу s :



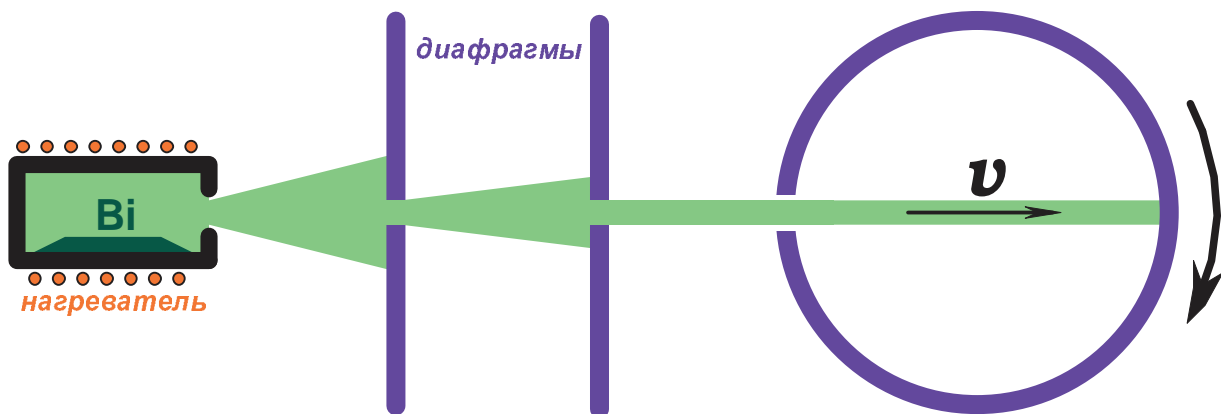
Время пролета молекул от щели до внешнего цилиндра: $t = R/\bar{v}$. За это время цилиндр поворачивается на некий угол, и дуга равна

$$s = \omega R t \quad \Rightarrow \quad t = s/\omega R$$

Приравнявая t , получим уравнение, из него найдем скорость молекул:

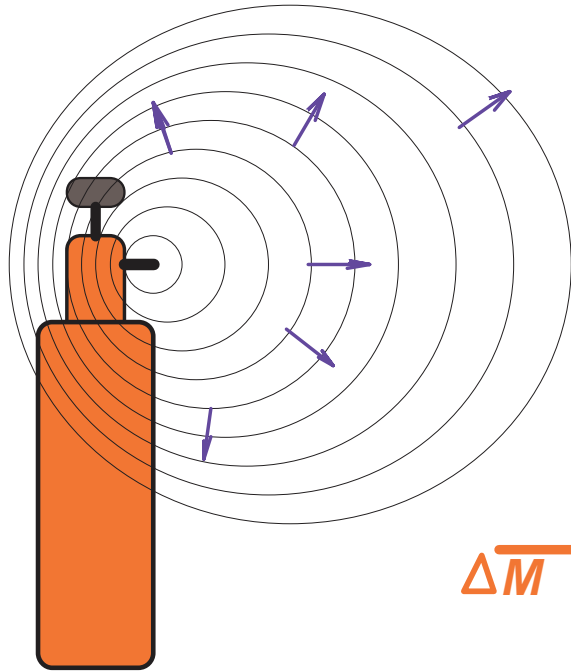
$$\frac{s}{\omega R} = \frac{R}{\bar{v}} \quad \Rightarrow \quad \bar{v} = \frac{\omega R^2}{s}$$

Вариант опыта Штерна :



Явления переноса – теплопроводность, внутреннее трение, диффузия.

Диффузия. Если $\bar{v} \simeq 500$ м/с, то почему запахи распространяются медленно? Ответ: потому что $\lambda \simeq 0.1$ мкм. Молекулы толкутся, хоть и очень быстро, но на месте!



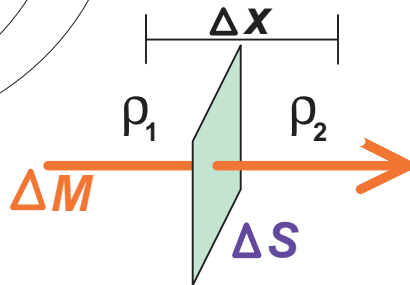
МАКРОскопический опыт показывает, что масса газа ΔM , диффундирующая через площадку ΔS за время Δt пропорциональна площадке ΔS , времени Δt и градиенту плотности газа $(\rho_1 - \rho_2)/\Delta x$:

$$\Delta M \sim \Delta S \cdot \Delta t \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta x} \right)$$

или, в терминах потока:

$$\vec{\Phi}(M) = -D \vec{\nabla} \rho \quad (1)$$

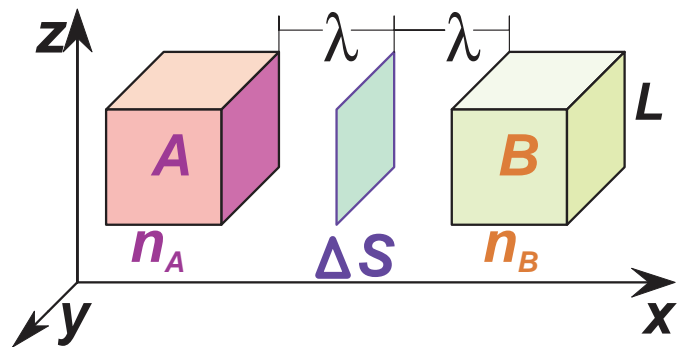
$$\text{где } \vec{\nabla} \rho \equiv \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}, \frac{\partial \rho}{\partial y}, \frac{\partial \rho}{\partial z} \right),$$



D – коэффициент диффузии, а знак “–” символизирует то, что поток распространяется в направлении УМЕНЬШЕНИЯ, а не УВЕЛИЧЕНИЯ плотности газа ρ .

Теперь рассмотрим то же самое явление с точки зрения молекул. Пусть \exists 2 похожих газа **A** и **B**, взаимно диффундирующих навстречу друг другу. Выделим два кубика с ребром L и такую же площадку $\Delta S =$

$= L^2$ между ними, причем дистанцию выберем равной длине свободного пробега λ . Пусть концентрация молекул **A** и **B** в 1 см^3 составляет n_A и n_B , соответственно. Тогда в первом кубике содержится $n_A L^3$, а во втором – $n_B L^3$ молекул. Пространство однородно и изотропно $\Rightarrow 1/3$ движется вдоль x , $1/3$ вдоль y и $1/3$ вдоль z . Из $1/3$ половина – направо и половина – налево. \Rightarrow из кубика **A** направо летит $n_A L^3 / 6$ молекул, а из кубика **B** $n_B L^3 / 6$ молекул летит налево. Т.к. до площадки ΔS расстояние $= \lambda$, то все они эту площадку пересекут за время $\delta t = L / \bar{v}$ (разница между первыми



и последними молекулами из одного кубика). Итак, за единицу времени через площадку ΔS направо пролетает число А-молекул:

$$n_{\rightarrow} = \frac{n_A \cdot L^3}{6 \cdot \delta t} = \frac{n_A \cdot L^3 \cdot \bar{v}}{6 \cdot L} = \frac{n_A \cdot L^2 \cdot \bar{v}}{6}$$

Аналогично, налево пролетает

$$n_{\leftarrow} = \frac{n_B \cdot L^2 \cdot \bar{v}}{6}$$

Итоговый транзит молекул через площадку ΔS составляет

$$\Delta n = (n_{\rightarrow} - n_{\leftarrow}) = \frac{(n_A - n_B) \cdot L^2 \cdot \bar{v}}{6}$$

За произвольный промежуток времени Δt это количество будет в Δt раз больше, а переносимая масса составит

$$\Delta M = m \cdot \Delta n \cdot \Delta t = \frac{m \cdot (n_A - n_B) \cdot L^2 \cdot \bar{v} \cdot \Delta t}{6}$$

Каков градиент плотности газа?

$$\frac{\Delta \rho}{\Delta x} = \frac{m \cdot (n_B - n_A)}{2\lambda}$$

С учетом этого, получаем:

$$\Delta M = -\frac{1}{3} \lambda \bar{v} \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta x} \right) \Delta t \Delta S$$

Сравнивая это с полученным в МАКРО-опыте, находим:

$$D = \frac{\lambda \bar{v}}{3}$$

Имеем в виду, что $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$, а $\lambda = 1/\sqrt{2}\sigma n_0$, и делаем выводы:

- $D \sim \sqrt{T}$
- $D \sim 1/\sqrt{\mu}$
- $D \sim 1/p$
- $D \sim 1/\sigma$

Теплопроводность. Тут дело несколько осложняется **конвекцией**. Чтобы от нее избавиться, надо измерения проводить по вертикали, причем сверху $T >$ чем снизу.

МАКРОскопический опыт показывает, что количество тепла ΔQ , переносимое через площадку ΔS за время Δt пропорционально площадке ΔS , времени Δt и градиенту температуры газа $(T_1 - T_2)/\Delta x$:

$$\Delta Q = -\chi \Delta S \cdot \Delta t \cdot \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right) \quad \text{или, в терминах потока:} \quad \vec{\Phi}(Q) = -\chi \vec{\nabla} T$$

где $\vec{\nabla} T \equiv (\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z})$, χ – коэффициент теплопроводности, а знак “–” символизирует то, что поток распространяется в направлении УМЕНЬШЕНИЯ, а не УВЕЛИЧЕНИЯ температуры T .

Теперь снова рассмотрим то же самое явление с точки зрения молекул. Опять те же 2 кубика, только не с разными газами, а с разной температурой. Тут в качестве переносимого объекта выступает энергия молекулы $w = \frac{1}{2} i k T$, где i – число степеней свободы. Повторив все выкладки, получим, что направо переносится

$$Q_{\rightarrow} = \frac{1}{6} \cdot n_A \cdot \Delta S \cdot \Delta t \cdot \bar{v}_A \cdot \frac{i}{2} k T_A$$

а налево –

$$Q_{\leftarrow} = \frac{1}{6} \cdot n_B \cdot \Delta S \cdot \Delta t \cdot \bar{v}_B \cdot \frac{i}{2} k T_B$$

В итоге, перенос тепла составит

$$\Delta Q = Q_{\rightarrow} - Q_{\leftarrow} = \frac{1}{6} \cdot \frac{i}{2} k \cdot (n_A \cdot \bar{v}_A \cdot T_A - n_B \cdot \bar{v}_B \cdot T_B) \Delta S \cdot \Delta t$$

Поскольку $n \sim \frac{1}{T}$, а $\bar{v} \sim \sqrt{T}$, то их произведение $n\bar{v} \sim 1/\sqrt{T}$ – от T зависит слабо, и в первом приближении этой зависимостью можно пренебречь. Тогда

$$\Delta Q = \frac{1}{6} \cdot \frac{i}{2} k \cdot n_0 \cdot \bar{v} \cdot (T_A - T_B) \Delta S \cdot \Delta t = -\frac{1}{3} \cdot n_0 \cdot \bar{v} \cdot \lambda \cdot \frac{i}{2} k \cdot \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right) \Delta S \cdot \Delta t$$

и коэффициент теплопроводности χ равен

$$\chi = \frac{1}{3} \cdot n_0 \cdot \bar{v} \cdot \lambda \cdot \frac{i}{2} k = \frac{1}{3} \frac{n_0}{N} \cdot \bar{v} \cdot \lambda \cdot C_V = \frac{1}{3} \rho \cdot \bar{v} \cdot \lambda \cdot c_V$$

(с учетом того, что $k = R/N$, $n_0/N = \rho/\mu$, а теплоемкость $C_V = iR/2$)

Внутреннее трение. Аналогично жидкостям: слой, который движется быстрее, тащит за собою более медленные слои, а те его тормозят.

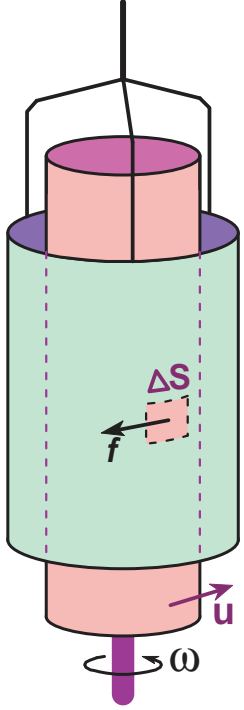


Схема опыта по измерению внутреннего трения в газе. Внешний цилиндр висит на упругой струне, а внутренний вращается со скоростью ω (при этом, линейная скорость поверхности внутреннего цилиндра $\omega R = u$). Через слои газа вращающий момент передается на внешний цилиндр и закручивает струну. Измерив закручивающий момент, можно найти величину f силы внутреннего трения в газе, действующую по касательной к каждой маленькой площадке ΔS :

$$f = \eta \left(\frac{\Delta u}{\Delta r} \right) \Delta S$$

С точки зрения молекулярно-кинетической теории, к случайным скоростям молекул \vec{v} в каждом слое газа добавляется переносная скорость \vec{u} , постоянная для данного слоя. Попадая в соседний слой, каждая молекула приносит туда дополнительный импульс $m\vec{u}$ и таким образом ускоряет или замедляет этот слой. Рассмотрим площадку ΔS и два слоя газа **A** и **B**, отстоящие от нее на расстояние пробега λ и движущиеся со скоростями u_A и u_B , соответственно. Как мы уже видели выше, число молекул, попадающих за время Δt из одного слоя в другой, равно

$$n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = \frac{1}{6} \cdot n_0 \cdot \bar{v} \cdot \Delta S \cdot \Delta t$$

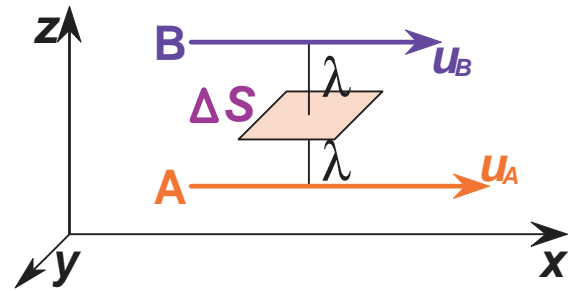
Количество движения (импульс), переносимое этими молекулами из слоя в слой, равно

$$K_{\uparrow, \downarrow} = n_{\uparrow, \downarrow} \cdot m u_{A, B} = m \cdot u_{A, B} \cdot \frac{1}{6} \cdot n_0 \cdot \bar{v} \cdot \Delta S \cdot \Delta t$$

В итоге, импульс, передаваемый от слоя **A** к слою **B**, составит

$$\Delta K = K_{\uparrow} - K_{\downarrow} = \frac{1}{6} \cdot m \cdot n_0 \cdot \bar{v} \cdot (u_A - u_B) \cdot \Delta S \cdot \Delta t$$

Так как $m \cdot n_0$ — это плотность газа ρ , а $(u_A - u_B)/2\lambda$ — это градиент



скорости $\Delta u / \Delta z$, то

$$\Delta K = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \lambda \left(\frac{\Delta u}{\Delta z} \right) \cdot \Delta S \cdot \Delta t$$

и коэффициент трения газа равен

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \lambda \quad (2)$$

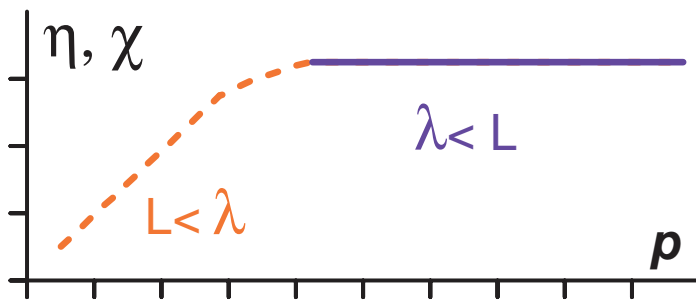
Сравните с коэффициентом теплопроводности:

$$\chi = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot \bar{v} \cdot \lambda \cdot c_V \quad (3)$$

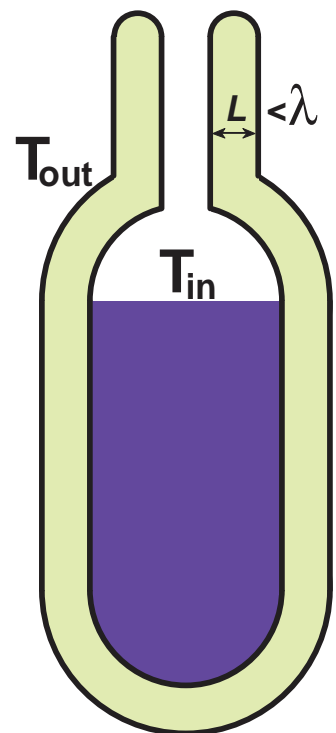
Здесь скорость молекул \bar{v} от давления не зависит, плотность $\rho \sim p$, а пробег $\lambda \sim 1/p$. Таким образом, и трение η , и теплопроводность χ от давления зависеть не должны. Странный вывод... Однако, в действительности так и есть (в таблице – данные по трению в CO_2):

p [мм рт.ст.]	760	380	20	2	0.6
η [г/см/с]	$14.9 \cdot 10^{-5}$	$14.9 \cdot 10^{-5}$	$14.8 \cdot 10^{-5}$	$14.7 \cdot 10^{-5}$	$13.8 \cdot 10^{-5}$

Но при очень низких давлениях зависимость трения η и теплопроводности χ от давления появляется (они начинают падать)!

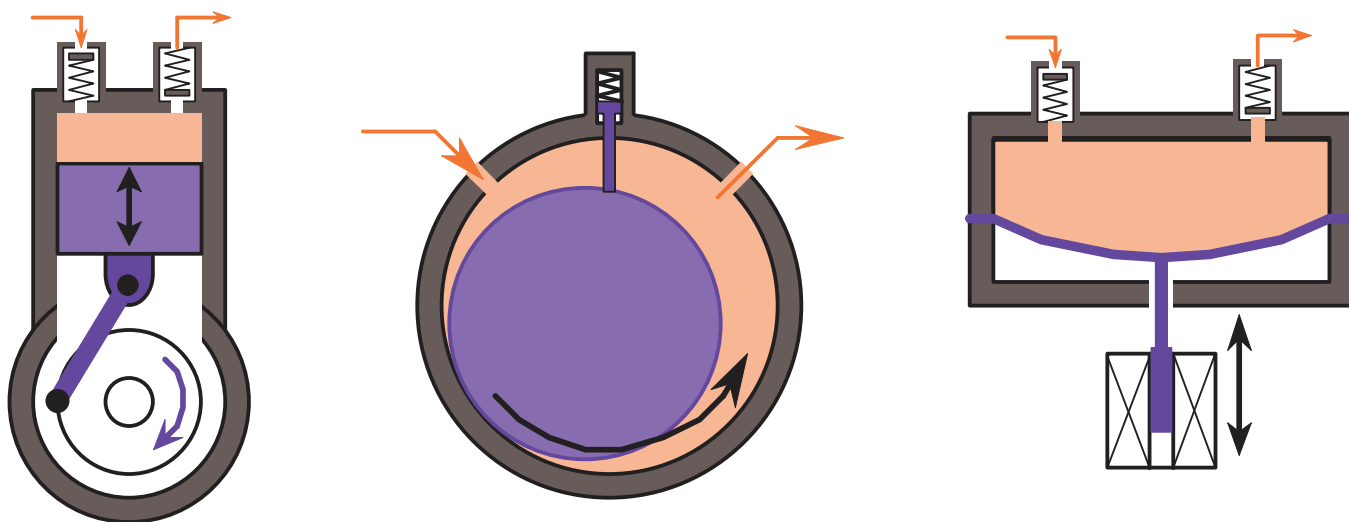


Причина: пробег λ становится больше размеров L измерительного устройства \Rightarrow при этих условиях в формулах (2) и (3) надо заменить $\lambda \rightarrow L$, и тогда η и χ становятся пропорциональными плотности ρ и \Rightarrow давлению p . Применение: сосуд Дьюара (1892). James Dewar, 1842-1923, Эдинбург. Производство: Termos GmbH, Германия, 1904.



Устройства для получения и измерения низких давлений.

Механические форвакуумные насосы: *поршневые, роторные, диафрагменные* – для получения “форвакуума” ($10^{-2} \dots 10^{-3}$ мбар)



Высоко-вакуумные насосы:

- *диффузионные (паромасляные)* — Масло нагревается и испаряется, а затем снова конденсируется, прихватывая с собой молекулы остаточного газа.
(+) простота и большая производительность
(-) пары масла попадают в откачиваемый объем
- *магниторазрядные* — титановый электрод распыляется в электрическом поле; ускоренные ионы титана, вбиваясь затем в поверхность, тащат за собой молекулы газа. Магнитное поле — для увеличения пути ионов в откачиваемом объеме.
(+) чистый вакуум, нет вибраций
(-) малые ресурс и производительность
- *турбо-молекулярные* — быстро вращающийся вентилятор (турбина).
(+) чистый вакуум
(-) высокая стоимость
- *криогенные* — остаточный газ вымораживается на твердой поверхности.
(+) очень чистый вакуум
(-) малая производительность; гелий и водород не замерзают

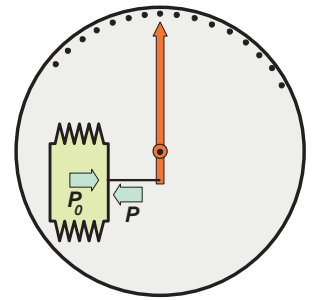
Вакуумметры

- *механические (классические) анероиды*

— механическое расширение/сжатие гермообъема с газом под действием измеряемого давления

(+) простота

(−) грубая шкала; диапазон от 1 ат. до 10 мбар



- *пьезоэлектрические или емкостные анероиды*

— то же самое, но измерение величины сжатия – более точное

(+) простота

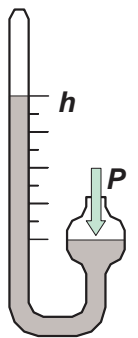
(−) грубая шкала; диапазон от 1 ат. до 1 мбар

- *жидкостные (ртутные)*

— измерение перепада уровня жидкости под действием измеряемого давления

(+) простота

(−) грубая шкала; диапазон от 1 ат. до 1 мбар; опасность попадания паров жидкости в измеряемый объем

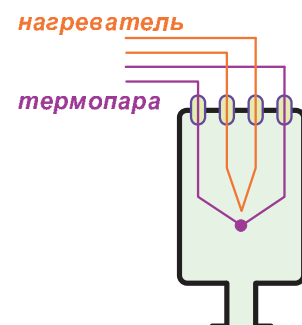


- *термопарные*

— измерение теплопроводности газа

(+) простота, надежность, безопасность

(−) форвакуумный диапазон $10 \dots 10^{-3}$ мбар



- *ионизационные*

— ионизация остаточного газа и измерение ионного тока

(+) высоковакуумный диапазон $10^{-3} \dots 10^{-10}$ мбар

(−) ненадежность, малый ресурс

- *комбинированные*

— термопарные + на эффекте Пеннинга (ионизация с холодным катодом)

(+) высокая надежность, широкий диапазон $10 \dots 10^{-10}$ мбар

(−) высокая стоимость, малый ресурс