

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ЗДРАВООХРАНЕНИЮ
И СОЦИАЛЬНОМУ РАЗВИТИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА. ТЕРМОДИНАМИКА

текст лекций

УДК 532, 533, 536

М75

М75 Молекулярная физика. Термодинамика: Текст лекций. 2-е изд., репринтное.— СПб.: Издательство СПХФА, 2006. — 30 с.

ISBN 5-5085-0115-6

Представлены материалы лекционного курса «Физика и биофизика» по разделам молекулярной физики и термодинамики для студентов фармацевтического факультета. В соответствии с учебной программой рассматриваются вопросы биоэнергетики, транспорта веществ в организме. Обсуждаются применение физических законов для объяснения физико-химических процессов в биологических системах.

По каждому разделу приведены контрольные вопросы и задания.

Лекции содержат материал, используемый в курсах физической и коллоидной химии, физиологии и фармакологии.

*Рекомендовано методической комиссией
фармацевтического факультета*

Авторы:

д-р физ.-мат. наук, проф. *А. М. Скворцов*,
канд. физ.-мат. наук, доц. *И. В. Павлушков*,
ст. преп. *Л. А. Палевич*,
ассист. *Т. И. Прокудина*

Под общей редакцией д-ра физ.-мат. наук,
проф. *А. М. Скворцова*

ISBN 5-5085-0066-4

© Санкт-Петербургская государственная
химико-фармацевтическая академия, 2006

1. РАЗМЕРЫ, ВРЕМЕНА И ЭНЕРГИИ В МИРЕ МОЛЕКУЛ

При изучении молекулярной физики биофизики, биохимии и других разделов важно представить себе порядок размеров молекул, характерные времена молекулярных процессов и диапазон энергий.

1.1. Размеры в мире молекул

Размеры молекул обычно выражают в ангстремах (\AA).

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см.}$$

В последнее время стало принятым выражать размеры в нанометрах (нм).

$$1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA}$$

Для больших образований используют микрометры (мкм).

$$1 \text{ мкм} = 10^3 \text{ нм.}$$

Длина валентной связи $\text{C} - \text{C}$ составляет $1,54 \text{ \AA}$. Диаметр макромолекулы гемоглобина — 65 \AA . Таков же порядок размера многих других глобулярных белков. Диаметр рибосомы $\sim 300 \text{ \AA}$. Клетки гораздо больше. Клетка эритроцита имеет размер 7 мкм . На рис. 1.1 приведены для сравнения величины некоторых из названных объектов.

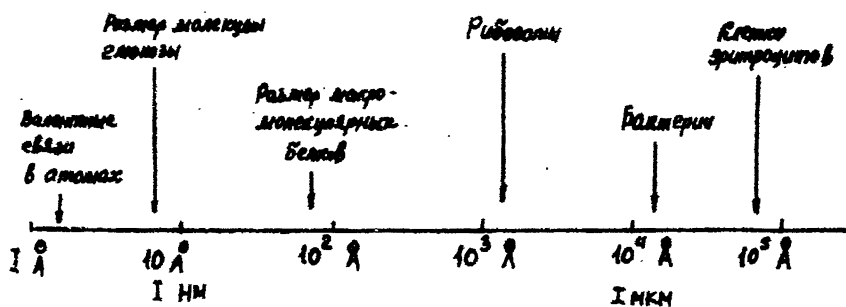


Рис. 1.1 Сравнительные размеры объектов биофизики

1.2. Времена в мире молекул

Молекулы подвергаются непрерывным превращениям. Обычно химические реакции катализируются ферментами, которые совершают свой цикл за миллисекунды (мс),

$$1 \text{ мс} = 10^{-3} \text{ с.}$$

Некоторые ферменты работают еще быстрее, за микросекунды (мкс),

$$1 \text{ мкс} = 10^{-6} \text{ с.}$$

На раскручивание двойной спирали ДНК требуется несколько микро-секунд. Для вращения молекул белков в растворе требуется $\sim 10^{-9}$ с. Наиболее быстро происходят реакции, связанные с изменением структуры светопоглощающих группировок при зрительном восприятии: они требуют пикосекунд (пс),

$$1 \text{ пс} = 10^{-12} \text{ с.}$$

Эволюция на земле длится 3,5 млрд. лет $\approx 10^{17}$ с.

На рис. 1.2 показаны характерные времена в биосистемах.

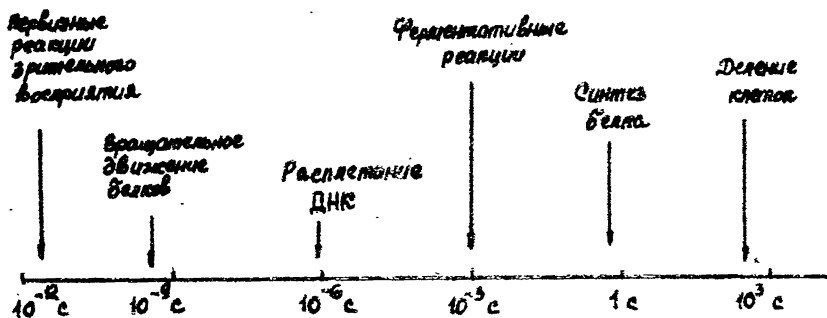


Рис. 1.2 Характерные времена в биосистемах

1.3. Энергия в мире молекул

В СИ энергию выражают в джоулях (Дж), однако в химии по-прежнему часто используют калории: $1 \text{ кал} \approx 4,2 \text{ Дж}$ ($1 \text{ ккал} \approx 4,2 \text{ кДж}$).

Энергетические превращения обычно выражаются в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в килокалориях на моль (ккал/моль). Один моль — это число молекул (или атомов), равное $6 \cdot 10^{23}$. Это число носит название также числа Авогадро: $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}$. Средняя кинетическая энергия атома при его беспорядочном движении (тепловая энергия) составляет $1-2 \text{ ккал/моль}$. Такова же энергия взаимодействия сблизившихся атомов, то есть минимальная энергия в потенциале Леннарда-Джонса. Разрыв валентной связи, например, C — C связи, требует 83 ккал/моль . Поэтому скелет макромолекулы стабилен и разрушается только с помощью ферментов или при очень высокой температуре. При поглощении квантов зеленого света высвобождается 57 ккал/моль . Содержание энергии, запасенной в молекуле АТФ, составляет 12 ккал/моль . На рис. 1.3 для сравнения приведены энергии в молекулярных системах.

На одно сокращение сердца расходуется примерно 1 Дж энерги

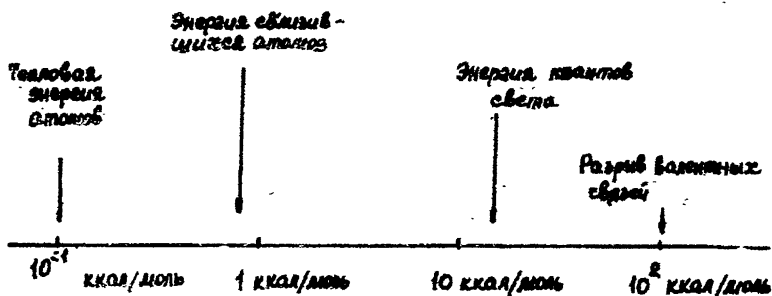


Рис. 1.3. Характерные энергии в молекулярных системах

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова масса моля воды? моля кислорода?
2. Почему энергию атома выражают в кДж/моль, а энергию сокращения сердца просто в Дж?
3. Каков масштаб рисунков 1.1—1.3?

2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ МЕТАБОЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОТ МАССЫ ОРГАНИЗМА

Одним из основных параметров живого существа является его масса M . Например, землеройка имеет массу 3 г, слон — $3 \cdot 10^6$ г (3 т), колибри — 1 г, страус — 10^5 г. Наблюдения показывают, что ритм жизни животного зависит от его массы.

Частота дыхания и частота сердечных сокращений ν различных млекопитающих зависят от массы M организма: $\nu \sim M^{-0,25}$. Частота взмахов крыльев птицы также пропорциональна $M^{-0,25}$.

Эти зависимости обусловлены различной интенсивностью потребления кислорода разными организмами. Экспериментально установлено, что интенсивность потребления кислорода Q (л/с), т. е. количество кислорода (в литрах) в единицу времени зависит от массы организма, как $M^{0,75}$. Соответственно, потребление кислорода на единицу массы

$$q = \frac{Q}{M} \sim M^{-0,25} \quad (2.1)$$

Величину q называют удельной интенсивностью метаболических процессов, а формула (2.1) является примером степенной зависимости. Попробуем теоретически получить зависимость удельной интенсивности метаболизма q от массы организма.

Примем, что животное массы M имеет форму шара радиуса R , так что $M = 4/3\pi R^3\rho$ (ρ — плотность тела). Известно, что при потреблении 1 л кислорода в организме происходят окислительные реакции, в результате чего выделяется примерно 20 Дж в виде тепла. Общее количество тепла, выделяемое всеми клетками организма за каждую секунду, очевидно $20 \cdot Q$ (Дж/с). Естественно, что это тепло должно ежесекундно уходить от тела в окружающую среду, чтобы не было перегрева организма. Поток тепла J (Дж/с) пропорционален площади $S = 4\pi R^2$ соприкосновения тела со средой: $J = \kappa S$, где κ — коэффициент теплопроводности.

Поскольку

$$R = \left(\frac{3M}{4\pi\rho}\right)^{2/3},$$

$$\text{то } J = \kappa 4\pi \left(\frac{3M}{4\pi\rho}\right)^{1/3}.$$

Приравнивая произведенное и отданное тепло $20 \cdot Q = J$, имеем $Q \sim \sim M^{2/3}$ и, следовательно, $q \sim M^{-1/3}$. Отличие от экспериментального значения $q \sim M^{-1/4}$ обусловлено тем, что форма животных отлична от шарообразной.

Таким образом, уменьшение удельной интенсивности метаболических процессов с ростом массы есть следствие теплового балланса организма со средой.

Как известно, скорость распада и выведения лекарств из организма пропорциональна удельной интенсивности метаболических процессов и, следовательно, пропорциональна $M^{-1/4}$. Соответственно, время t выведения лекарств у больших организмов замедляется.

Если кошка весит 3 кг, а слон 3000 кг, то чтобы насытить каждую клеточку организма лекарствами, слону казалось бы нужна в 1000 раз большая лекарственная доза. Однако поскольку скорость усвоения и выведения лекарства у слона в $(1000)^{1/4} \approx 5,62$ раз меньше, то реальная доза лекарства для слона должна быть только в $\frac{1000}{5,62} \approx 180$ раз больше, чем доза для кошки.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. От какого параметра зависит интенсивность метаболизма?
2. Интенсивность метаболических процессов определяется количеством митохондрий в клетках? Где больше митохондрий — в клетках слона или мыши?

3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

3.1. Уравнение состояния идеального газа

Идеальным газом называют совокупность молекул, между которыми не действуют силы взаимного притяжения. Молекулы идеального газа, двигаясь хаотически, сталкиваются по законам соударения упругих шаров. Собственный объем всех молекул идеального газа считают пренебрежительно малым, сравнительно с объемом V сосуда, в котором этот газ находится.

Состояние газа описывается давлением P , объемом V и температурой T . Давление измеряют в паскалях: $1 \text{ Па} = 1 \text{ н/м}^2$, ($10^5 \text{ Па} \approx \approx 1 \text{ атм.}$), объем в м^3 ($1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$), температуру в кельвинах (К).

Идеальный газ подчиняется уравнению Клапейрона-Менделеева

$$PV = \frac{m}{M}RT,$$

где

m (кг) — масса газа;

M (кг/моль) — молярная масса;

$R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ — газовая постоянная.

Уравнение Клапейрона-Менделеева выведено на основании опыта.

Если m_0 — масса одной молекулы, а N — число молекул газа, то $m = m_0N$, а $M = m_0N_A$. Тогда уравнение Клапейрона-Менделеева можно записать в виде

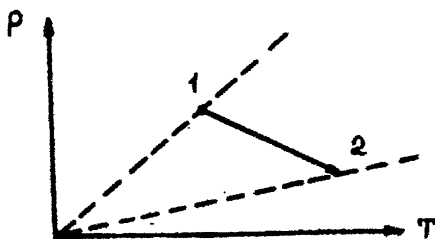
$$PV = NkT, \quad (3.1)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ — табличная константа (постоянная Больцмана).

Из формулы (3.1) видно, что в уравнение состояния идеального газа не входят специфические характеристики молекул, а только их общее число N .

ЗАДАНИЕ 1.

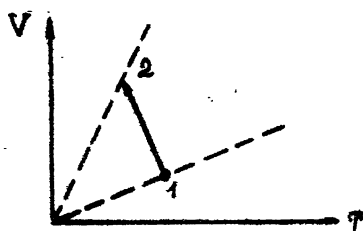
При нагревании газа была получена зависимость P от T , изображенная сплошной линией 1 \rightarrow 2 (см. рис.).



Определить, что происходило, сжатие или расширение газа?

ЗАДАНИЕ 2.

Определить по нижеприведенному рис. характер изменения давления, при переходе 1 \rightarrow 2.



3.2. Осмотическое давление

Пусть среди молекул растворителя находятся частицы какого-либо вещества (в частности, это могут быть молекулы другого сорта). Как известно, частицы растворенного вещества стремятся занять весь доступный объем. Растворенное вещество как бы расширяется, совершенно так же, как расширяется газ, чтобы занять весь предоставленный ему объем.

Подобно тому, как газ оказывает давление на стенки сосуда, растворенное вещество тоже должно оказывать давление на ту границу, которая разделяет раствор от чистого растворителя. Это давление можно наблюдать, если отделить раствор от чистого растворителя полупроницаемой перегородкой, через которую легко проходит растворитель, но не проходит растворенное вещество.

Частицы растворенного вещества стремятся раздвинуть перегородку и, если перегородка мягкая, то она выпучивается. Если же перегородка жестко закреплена, то фактически смещается уровень жидкости, то есть уровень раствора в отсеке с растворенным веществом — повышается — рис. 3.1.

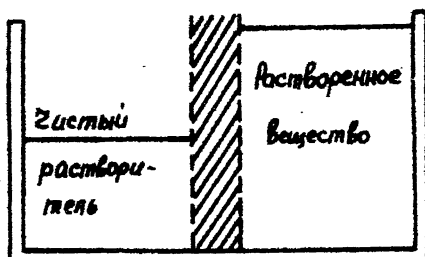


Рис. 3.1. Возникновение осмотического давления в отсеке с растворенным веществом

Подъем уровня раствора будет продолжаться до тех пор, пока возникшее гидростатическое давление не окажется равным осмотическому давлению. Осмотическое давление π пропорционально температуре и концентрации раствора (числу частиц в единице объема).

$$\pi V = N_A n V T = N k T = \frac{N}{V} k T \quad \pi = c R T$$

Этот закон называется законом Вант-Гоффа.

Полное сходство закона Вант-Гоффа с уравнением Клапейрона-Менделеева для идеального газа показывает, что частицы растворенного вещества в слабом растворе ведут себя так же, как молекулы идеального газа. Иначе говоря осмотическое давление, оказываемое растворенным веществом равно давлению, которое производило бы это же вещество в газообразном состоянии в том же объеме и при той же температуре.

Осмотическое давление, разумеется, не зависит от вида полупроницаемой перегородки или от рода растворителя. Любые растворы с одинаковой молярной концентрацией оказывают одинаковое осмотическое давление.

Сходство в поведении растворенного вещества и идеального газа обусловлено тем, что в разбавленном растворе частицы растворенного вещества практически не взаимодействуют между собой, как не взаимодействуют и молекулы идеального газа.

Величина осмотического давления часто довольно значительна. Например, если в литре раствора содержится 1 моль ($N_A = 6 \cdot 10^{23}$ частиц) растворенного вещества, то по формуле Вант-Гоффа при комнатной температуре имеем $\pi \approx 24$ атм.

Если растворенное вещество при растворении разлагается на ионы (диссоциирует), то по формуле Вант-Гоффа

$$\pi V = N k T$$

можно определить общее число N образовавшихся частиц — ионов обоих знаков и нейтральных (недиссоциированных) частиц. И, следовательно, можно узнать степень диссоциации вещества. Ионы могут быть сольватированы, но это обстоятельство не сказывается на справедливости формулы Вант-Гоффа.

Формулу Вант-Гоффа часто используют в химии для определения молекулярных масс белков и полимеров. Для этого к растворителю объема V добавляют m г исследуемого вещества, измеряют π и из формулы

$$\pi V = \frac{m}{M} R T$$

находят молекулярную массу.

В клетках человека растворены многие соли и белки. Величина осмотического давления внутри клеток составляет 7,6—7,9 атм. Однако в лимфе, окружающей эти клетки также имеются растворенные вещества, в основном, ионы солей, благодаря чему разницы осмотических давлений в клетке и лимфе почти нет (она всего 0,03—0,04 атм). При обессоливании организма осмотическое давление лимфы уменьшается, вследствие чего клетки набухают и разрываются (осмотический шок).

3.3. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Рассмотрим размерность величины pV в уравнении Клапейрона-Менделеева.

$$[pV] = \text{Па} \cdot \text{м}^3 = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \cdot \text{м}^3 = \text{Н} \cdot \text{М} = \text{Дж}.$$

Следовательно, pV имеет смысл энергии W . Очевидно, что W — это кинетическая энергия хаотического, беспорядочного движения молекул газа (поскольку притяжение между молекулами идеального газа отсутствует, потенциальная энергия молекул тождественно равна нулю). Можно строго показать, что для одноатомного газа

$$pV = \frac{2}{3}W$$

Если ввести среднюю кинетическую энергию \bar{W}_0 хаотического движения одной молекулы, то

$$W = N\bar{W}_0 \text{ и } pV = \frac{2}{3}N\bar{W}_0 \quad (3.2)$$

Сравнивая формулы (3.1) и (3.2), имеем

$$\bar{W}_0 = \frac{3}{2}kT \quad (3.3)$$

Формулу (3.3) называют основным уравнением молекулярно-кинетической теории. Согласно этой формуле, температура — это величина, пропорциональная средней кинетической энергии беспорядочного движения молекулы.

Поскольку

$$\bar{W}_0 = \frac{m_0 \bar{v}^2}{2},$$

то из формулы (3.3) следует, что средняя квадратичная скорость $v_{\text{кв}}$ беспорядочного движения молекул равна

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}.$$

Если числитель и знаменатель дроби в правой части этого равенства умножить на число Авогадро N_A , то

$$v_{\text{кв.}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Поскольку по уравнению состояния $\frac{RT}{M} = \frac{PV}{m}$, то

$$v_{\text{кв.}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}, \quad (3.4)$$

где $\rho = \frac{m}{V}$ — плотность газа.

Формула (3.4) показывает, что среднюю квадратичную скорость хаотического движения молекул можно вычислить, измеряя чисто макроскопические величины — давление газа и его плотность. При атмосферном давлении и температуре 0°C плотность азота $\rho \approx 1,25 \text{ кг/м}^3$.

Средняя квадратичная скорость молекул азота в этом случае равна

$$v_{\text{кв.}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^5 \text{ Па}}{1,25 \text{ кг/м}^3}} \approx 500 \text{ м/с.}$$

Интересно отметить, что скорости беспорядочного движения молекул газа близки к скорости звука в этом газе. Это связано с тем, что звуковые волны переносятся движущимися молекулами. Неудивительно поэтому, что скорость звука C определяется формулой

$$C = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$$

ЗАДАНИЕ 1.

Во сколько раз средняя квадратичная скорость молекулы азота отличается от скорости молекулы кислорода при прочих равных условиях?

ЗАДАНИЕ 2.

Температура газа возросла в 4 раза. Во сколько раз изменилась средняя квадратичная скорость молекул?

ЗАДАНИЕ 3.

Смешиваются кислород и водород одинаковой массы.

Каково отношение средних квадратичных скоростей молекул водорода и кислорода? Каково отношение давлений, оказываемых на стенку этими двумя типами молекул?

3.4. Внутренняя энергия идеального газа

Суммарную кинетическую энергию беспорядочного движения молекул называют внутренней энергией идеального газа U ($U = W$). Для одноатомного газа

$$U = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}\nu RT.$$

Внутренняя энергия зависит только от температуры газа и является функцией состояния газа. При комнатной температуре $T \approx 300$ К внутренняя энергия одного моля равна $U_M \approx 3,7$ кДж/моль.

В отличие от одноатомных молекул молекулы из двух и более атомов не только хаотически летают, но при этом еще и беспорядочно вращаются. Поэтому кроме «поступательной» энергии они обладают и «вращательной» энергией. Соответственно, внутренняя энергия таких газов оказывается больше, чем одноатомных.

Для двухатомных газов,

$$U = \frac{5}{2}NkT,$$

а для трехатомных или многоатомных

$$U = \frac{6}{2}NkT.$$

ЗАДАНИЕ.

Изобразите на графиках зависимости внутренней энергии от параметров T , P , V , m .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие параметры описывают состояние идеального газа? Каково уравнение состояния идеального газа?
2. Какие изопроцессы вы знаете? Изобразите их на pV -диаграмме.
3. Как записать основное уравнение молекулярно-кинетической теории? Какие параметры связывают это уравнение?
4. От каких параметров газа зависит его внутренняя энергия?

4. СКОРОСТИ ГАЗОВЫХ МОЛЕКУЛ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

Как уже говорилось, средние скорости хаотического движения молекул

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

весьма велики. При комнатных температурах ($T \approx 300$ К) они составляют $\sim (500-2000)$ м/с, в зависимости от сорта молекул. Это сопоставимо со скоростью полета артиллерийских снарядов.

Из-за столкновений направление и величина скорости каждой молекулы непрерывно меняются, так как каждая молекула претерпевает в секунду $\sim 10^9$ соударений. В результате, в сосуде устанавливается определенное равновесное распределение молекул по скоростям — распределение Максвелла:

$$F(v) = Av^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) \quad (4.1)$$

где A — нормировочный множитель, не зависящий от v . График этой функции представлен на рис. 4.1.

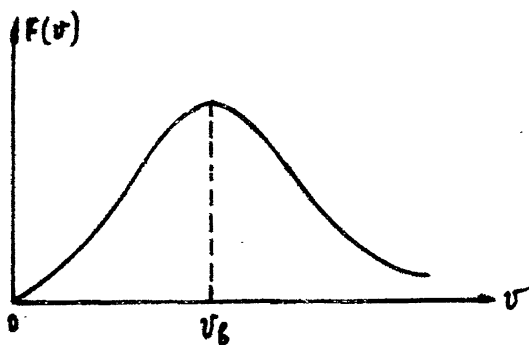


Рис. 4.1 Вид функции распределения молекул по скоростям

Скорость $v_{\text{в}}$, которая соответствует максимуму функции распределения, называется наиболее вероятной скоростью молекулы. Чтобы ее найти, нужно вычислить

$$\frac{dF(v)}{dv}$$

и приравнять полученное выражение нулю (так всегда делают при поиске экстремума функции). Оказывается, что

$$v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

и, следовательно, наиболее вероятная скорость молекул $v_{\text{в}}$ несколько меньше их среднеквадратичной скорости $v_{\text{кв}}$.

Полная площадь под кривой на рис. 4.1., то есть $\int_0^{\infty} F(v) dv$ — есть вероятность того, что молекула имеет какое-либо значение скорости (от нуля до бесконечности). Очевидно эта вероятность равна единице, поэтому

$$A \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^2 dv = 1.$$

Из этого условия находят

$$A = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{3/2}.$$

Таким образом

$$F(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right)$$

Рассмотрим физический смысл функции распределения $F(v)$. Пусть газ содержит N молекул. Найдем число молекул dN , скорости которых имеют значение от v до $v + dv$. Очевидно, площадь, заштрихованная на рис. 4.2 — есть вероятность обнаружения таких молекул, то есть их относительное число dN/N .

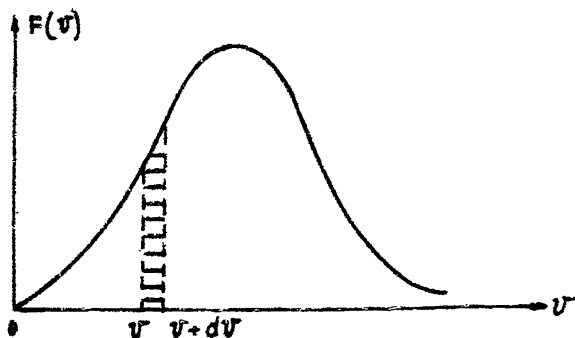


Рис. 4.2. Физический смысл функции распределения Максвелла (заштрихованная площадь — доля молекул со скоростями от v до $v + dv$)

Поскольку величина заштрихованной площади равна $F(v) \cdot dv$, то

$$F(v) \cdot dv = \frac{dN}{N}.$$

Таким образом, число молекул со скоростями в интервале $(v, v + dv)$ равно

$$dN = NF(v)dv.$$

Как видно из формулы (4.1) вид кривой распределения зависит от природы молекул (в формулу входит масса молекулы m_0) и от температуры. На рис. 4.3 приведены кривые распределения молекул азота по скоростям при различных температурах.

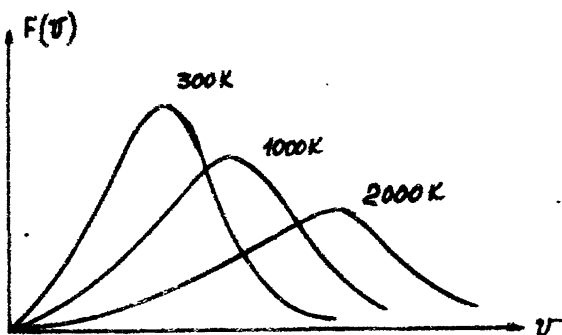


Рис. 4.3. Распределение Максвелла для данного газа при нескольких температурах

При повышении температуры вся кривая смещается в сторону больших скоростей (положение максимума, то есть v_s , пропорционально \sqrt{T}). Но площади, под этими кривыми остаются, конечно, неизменными. Вследствие этого максимум кривой при повышении температуры уменьшается.

Удобно пользоваться формулой Максвелла, если перейти к относительным скоростям молекул. Примем за единицу отсчета наивероятнейшую скорость

$$v_s = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}.$$

Относительная скорость u , следовательно, равна

$$u = \frac{v}{v_s}.$$

Заменив в формуле Максвелла $\frac{m_0}{2kT}$ на $\frac{1}{v_s^2}$, получим

$$F(u) \cdot du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 \exp(-u^2) du$$

В таком виде функция распределения не зависит ни от рода газа, ни от температуры — рис. 4.4.

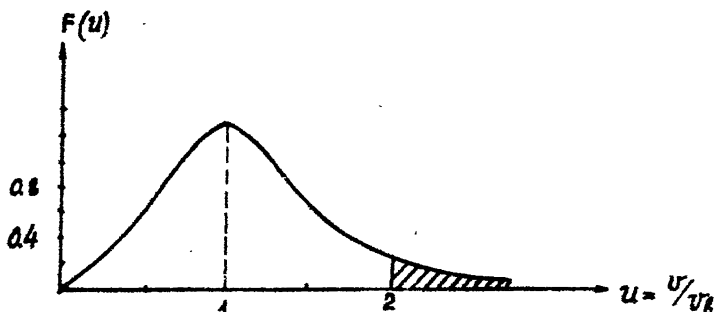


Рис. 4.4. Распределение молекул по относительным скоростям. Заштрихована доля молекул, скорости которых вдвое превышают наиболее вероятную скорость

Формула Максвелла позволяет вычислить число молекул газа, которые рассеиваются из атмосферы Земли в космическое пространство. Известно, что для того, чтобы покинуть Землю тело должно обладать так называемой второй космической скоростью, равной $11,2 \text{ км/с} = 1,12 \cdot 10^4 \text{ м/с}$. Согласно распределению Максвелла, среди молекул атмосферы имеются и такие, скорости которых превосходят вторую космическую. Очевидно, что такие молекулы (и только такие) покидают атмосферу и рассеиваются в пространстве. Так как вторая космическая скорость в 28 раз превосходит наиболее вероятную скорость, которая при комнатной температуре равна $3,94 \cdot 10^2 \text{ м/с}$, то на рис. 4.4 этому соответствует $u = 28$. Из вида кривой без всяких вычислений видно, как ничтожна доля молекул, покидающих Землю. Для сравнения на рис. 4.4 заштрихована доля молекул, скорости которых в два раза больше наиболее вероятной.

Для Луны вторая космическая скорость равна $2,4 \text{ км/с} = 2,4 \cdot 10^3 \text{ м/с}$. На том же рис. 4.4 этой скорости отвечает значение $u \approx 6$. Такой скоростью тоже обладает весьма малая доля частиц, но все же достаточная, чтобы Луна полностью утратила свою атмосферу.

ЗАДАНИЕ 1.

Сравните наиболее вероятные скорости молекул водорода и кислорода при одинаковых условиях.

ЗАДАНИЕ 2.

Укажите на графике функции распределения Максвелла v_x и v_y молекул газа.

ЗАДАНИЕ 3.

Температура газа возросла в 4 раза. Как и во сколько раз изменилась при этом наиболее вероятная скорость?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы скорости движения молекул газа в замкнутом сосуде?
2. Какая скорость называется наиболее вероятной?
3. Что представляет собой функция распределения молекул газа по скоростям?

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ МОЛЕКУЛ

Скорости молекул впервые экспериментально измерил О. Штерн в 1920 году. Схема опыта представлена на рис. 5.1.

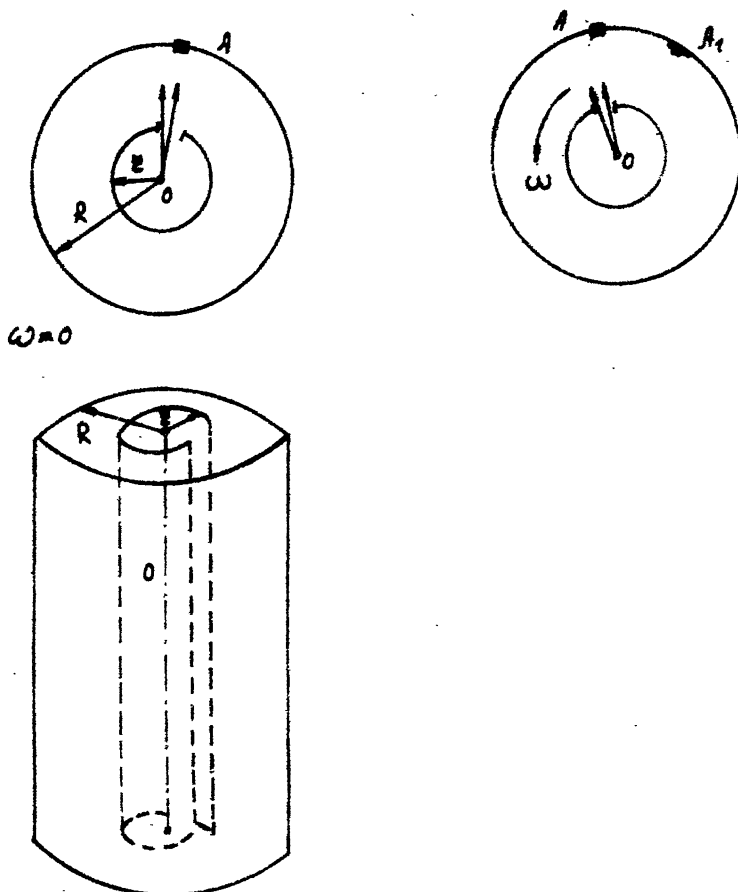


Рис. 5.1. Схема опыта Штерна.

По оси латунного цилиндра натянута тонкая платиновая нить, покрытая слоем серебра. Пропусканием электрического тока нить раскаляется до 1200°C и серебро испаряется во все стороны. Вокруг нити — цилиндрик малого радиуса r с узкой продольной щелью. Этот цилиндрик жестко скреплен с охватывающим его большим цилиндром радиуса R . Вся система находится под колпаком, из-под которого воздух выкачен.

Если цилиндры неподвижны, то поток атомов серебра оседает на внешнем цилиндре в виде узкой полосы A . Если оба цилиндра вращать с угловой скоростью ω , то атомы серебра попадут уже не в A , а в A' . Ведь расстояние $(R-r)$ от щели до стенки большого цилиндра атомы, летящие со скоростью v , проходят за время $t = \frac{R-r}{v}$. Но за это время цилиндр повернется на угол $\varphi = \omega t$.

Измеряя этот угол φ , зная угловую скорость ω и радиусы цилиндров R и r , вычисляют скорость атомов. Измеренные таким образом значения скорости атомов оказались близкими к

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

Важно отметить, что при покоящихся цилиндрах полоска в месте A была узкой (она являлась изображением щели). Если же цилиндры вращались, полоса в месте A' получилась довольно широкой. Дело в том, что атомы серебра вылетают с различными скоростями и медленные атомы попадают на мишень с большим смещением. Измерения размытой полосы подтвердили правильность распределения Максвелла.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы скорости движения молекул серебра, полученные в опыте Штерна? Все ли молекулы могут иметь одинаковые скорости?
2. Покажите на рис. 5.1. куда попадают самые быстрые молекулы?

6. ПРИНЦИП БОЛЬЦМАНА. БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА

Принцип Больцмана описывает распределение молекул (или частиц) во внешнем потенциальном поле. Если $W_{\text{век.}}(z)$ потенциальная энергия молекул газа в точке z , то их концентрация в этой точке равна

$$n(z) = n_0 \exp \left(- \frac{W_{\text{пот.}}(z)}{kT} \right). \quad (6.1)$$

В точке z_0 , где концентрация частиц равна n_0 , потенциальная энергия принята равной $W_{\text{пот.}}(z_0) = 0$.

В формуле (6.1) T — абсолютная температура газа, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана. Найдем значение потенциальной энергии, для которой число частиц в единице объема, то есть концентрация молекул n , уменьшается в $e \approx 2,72$ раз по сравнению с n_0

$$\frac{n}{n_0} = \frac{1}{e} = e^{-\frac{W_{\text{пот.}}(z)}{kT}}.$$

Логарифмируя последнее выражение, получим

$$W_{\text{пот.}}(z) = kT.$$

Таким образом, если потенциальная энергия равна kT , то концентрация молекул в этом месте в 2,72 раза меньше, чем в том месте, где потенциальная энергия равна нулю. Если молекулы находятся в поле тяготения, то их потенциальная энергия $W_{\text{пот.}}(z) = mgz$ и согласно принципа Больцмана

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

Так как $p = nkT$, то

$$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

Эта барометрическая формула показывает, как меняется давление газа с высотой.



Рис. 6.1. График уменьшения давления с высотой

Найдем высоту $z_{1/2}$, при которой давление уменьшается в 2 раза:

$$p(z_{1/2}) = \frac{p_0}{2}$$

Из барометрической формулы следует, что

$$\ln 2 = \frac{mgz_{1/2}}{kT} \quad \text{и} \quad z_{1/2} = \frac{kT \ln 2}{mg}$$

Для кислорода при температуре ~ 300 К характерная высота составляет $z_{1/2} \approx 5$ км, для водорода $z_{1/2} \approx 80$ км.

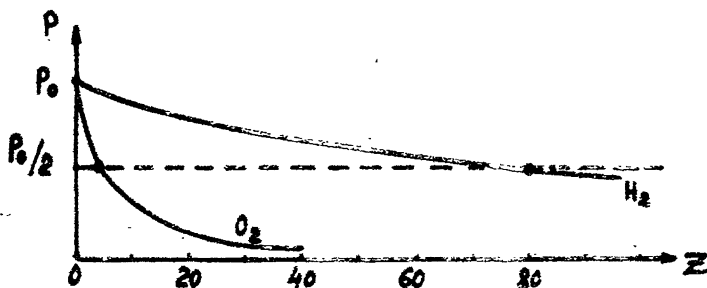


Рис. 6.2. Зависимость давления кислорода и водорода в атмосфере от высоты z .

Распределение частиц в поле силы тяжести проверил Перрен, наблюдая с помощью микроскопа за распределением частиц эмульсии в жидкости. Он измерил значение постоянной Больцмана k , а, следовательно, и получил число Авогадро $N_A = \frac{R}{k} = 6 \cdot 10^{23}$ 1/моль.

ЗАДАНИЕ.

Найдите высоту, на которой давление воздуха убывает в $e \approx 2,72$ раз. Сравните это выражение с формулой для расчета высоты $z_{1/2}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как зависит концентрация молекул в потенциальном поле от величины потенциальной энергии?
2. Что показывает барометрическая формула?
3. Концентрация какого газа — кислорода или водорода — быстрее убывает с высотой в атмосфере?

7. ДИФФУЗИЯ

Хаотическое движение молекул приводит к непрерывному перемешиванию молекул газа и жидкости. Опыт показывает, что, если плотность молекул газа или жидкости в разных частях объема неодинакова, то с течением времени она выравнивается; это явление носит

название диффузии. Если разные части вещества имели различную температуру, то за счет переноса молекулами энергии происходит выравнивание температуры — это явление называется теплопроводностью. Наконец, явление трения между слоями вещества, обусловленное переносом импульса от одних слоев вещества к другим, называют вязкостью. Все эти явления получили название явлений переноса. Рассмотрим их подробнее.

7.1. Закон Фика

Диффузия — это процесс самопроизвольного выравнивания концентрации молекул, то есть процесс перемешивания молекул из-за их теплового хаотического движения. При самодиффузии перемешиваются молекулы одного сорта, при взаимной диффузии — молекулы разных сортов. Диффузия является примером необратимого процесса.

Процесс диффузии описывается законом Фика: диффузионный поток J пропорционален градиенту концентрации $\frac{dn}{dx}$ и направлен в сторону уменьшения этого градиента

$$J = -D \frac{dn}{dx},$$

где D — коэффициент диффузии

Поток J — есть количество молекул, переносимое за единицу времени через единицу площади; $J = \frac{\Delta N}{S \Delta t}$

Размерность потока: $[J] = 1/(m^2 \cdot c)$.

Градиент концентрации имеет размерность $\left[\frac{dn}{dx} \right] = 1/(m^3 \cdot m) = 1/m^4$

Напомним, что градиент скалярной величины показывает резкость изменения этой величины (здесь — концентрация молекул) вдоль некоторого направления (у нас — вдоль оси x). Поэтому коэффициент диффузии имеет размерность

$$[D] = \frac{[J]}{\left[\frac{dn}{dx} \right]} = m^4 / (m^3 \cdot c) = m^2/c.$$

Таким образом, коэффициент диффузии численно равен потоку молекул через единицу площади за единицу времени при градиенте концентрации, равном единице.

7.2. Диффузия, как случайные блуждания молекул

Если сфотографировать траекторию какой-либо молекулы газа, то она окажется весьма причудливой. Из-за столкновения с другими

молекулами эта молекула будет совершать хаотическое движение или, как говорят, случайные блуждания.

Будем считать, что в течение времени τ (от столкновения до столкновения) молекула летит прямолинейно в некотором случайном направлении. Для простоты примем длину такого прямолинейного участка одинаковой и равной l . За время t молекула совершит $k = \frac{t}{\tau}$ таких пролетов (шагов.). Упростим задачу и станем рассматривать одномерные блуждания по оси x , считая, что каждый шаг может с равной вероятностью произойти вдоль x или в противоположном направлении. Очевидно, среднее смещение частицы за время t окажется равным нулю: $\langle x_n \rangle = 0$. Поэтому, чтобы описать случайные блуждания молекулы, будем рассматривать средний квадрат ее смещения $\langle x_n^2 \rangle$.

Если в начальный момент молекула находилась в начале координат $x_0 = 0$, то через один шаг ее координата будет $x_1 = \pm l$ (молекула сместится вправо или влево на расстояние l). Еще через один шаг ее координата $x_2 = x_1 \pm l$, а средний квадрат смещения за два шага равен

$$\langle (x_2)^2 \rangle = \langle (x_1)^2 \rangle \pm 2\langle x_1 \rangle l + l^2$$

Поскольку $\langle (x_1)^2 \rangle = l^2$, а $\langle x_1 \rangle = 0$, то $\langle (x_2)^2 \rangle = 2l^2$

Через три шага: $x_3 = x_2 \pm l$ и

$$\langle (x_3)^2 \rangle = \langle (x_2)^2 \rangle \pm 2\langle x_2 \rangle l + l^2$$

Поскольку $\langle (x_2)^2 \rangle = 2l^2$, а $\langle x_2 \rangle = 0$, то $\langle (x_3)^2 \rangle = 3l^2$

Аналогично $\langle (x_n)^2 \rangle = kl^2$. Подставляя $k = t/\tau$, имеем

$$\langle (x_n)^2 \rangle = \frac{l^2}{\tau} t.$$

Итак: при случайном блуждании средний квадрат смещения молекулы пропорционален времени. Величина

$$D = \frac{l^2}{\tau}$$

носит название коэффициента диффузии. Поскольку

$$\frac{l}{\tau} = \bar{v}$$

средняя скорость молекулы (точнее средняя квадратичная скорость), а l — длина свободного пробега молекулы, то $D = v l$. Если хаотическое движение происходит в двухмерном пространстве (на плоскости), то $D = 1/2 v l$, в трехмерном пространстве $D = 1/3 v l$.

Таким образом, коэффициент диффузии равен одной трети от произведения средней скорости молекулы на среднюю длину свободного пробега.

Пример: как далеко уходит человек при диффузионном движении.

Каждую секунду человек делает шаг длиной 1 м ($l = 1$ м). За час он сделает 3600 шагов и пройдет путь в 3,6 км. Скорость $v = 3,6$ км/час = 1 м/с. Коэффициент диффузии при случайном блуждании на плоскости $D = 1/2 v l = 0,5$ м²/с. Средний квадрат смещения за час: $\langle (x)^2 \rangle = 1/2 \cdot 3600 = 1800$ м² и среднее удаление

$$\sqrt{\langle (x)^2 \rangle} = 30\sqrt{2} \approx 42 \text{ м}$$

7.3. Зависимость коэффициента диффузии от температуры, давления и молекулярной массы газа

Рассмотрим, как меняется коэффициент диффузии газа с изменением условий, в которых находится газ. Подставим в формулу $D \sim v l$ выражения для средней скорости молекул газа

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$$

и средней длины свободного пробега $l = \frac{1}{\sigma n}$, где n — концентрация.

$$\text{Тогда } D \sim \sqrt{\frac{kT}{m_0}} \cdot \frac{1}{\sigma n}$$

Таким образом, коэффициент диффузии зависит от сорта молекул (через эффективное сечение молекулы σ и ее массу m_0). По мере возрастания концентрации коэффициент диффузии уменьшается ($D \sim 1/n$). Поэтому следует ожидать, что коэффициент диффузии газов будет в 10^4 — 10^5 раз больше, чем у жидкостей. При увеличении температуры коэффициент диффузии возрастает $D \sim T^{1/2}$.

Поскольку концентрация газа пропорциональна давлению, (при постоянной температуре), то $D \sim 1/P$. При нормальных условиях $l \sim 10^{-7}$ м, $v \sim 10^3$ м/с и, следовательно, $D \sim 10^{-4}$ м²/с.

Диффузия играет важную роль в процессе жизнедеятельности клеток тканей животных и человека: благодаря диффузии кислород поступает из легких в кровь и из крови в ткани, а также происходит всасывание продуктов пищеварения из кишечника.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова размерность коэффициента диффузии?
2. Чему пропорционален средний квадрат смещения молекулы при случайном блуждении?
3. Как изменяется коэффициент диффузии газов с ростом температуры?

8. ВЯЗКОСТЬ (ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ)

8.1. Вязкость жидкостей и газов; формула Ньютона

Если в жидкости или газе движется пластина со скоростью v_0 , она увлекает за собой слои жидкости, чем дальше слой окружающей среды от пластины, тем меньше его скорость. Возникает градиент скорости $\frac{dv}{dx}$.

В разных слоях молекулы обладают разными скоростями (и разными импульсами). Молекулы переходят из слоя в слой из-за хаотического движения, перенося импульс. Это приводит к выравниванию скоростей слоев и проявляется как действие сил трения между слоями и описывается формулой Ньютона

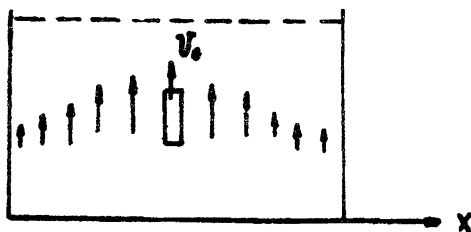


Рис. 8.1. Возникновение градиента скорости при движении пластины в жидкости

$$F = -\eta \frac{dv}{dx} S$$

Сила внутреннего трения, действующая при взаимном движении слоев, пропорциональна площади слоя, вязкости и градиенту скорости.

Коэффициент вязкости η численно равен силе, действующей на единицу площади слоя при градиенте скорости, равном 1,

$$[\eta] = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{м}/\text{с}} \sim \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} = \text{Па} \cdot \text{с}$$

Рассмотрим механизм вязкости газов. Почему соседние слои тормозят друг друга при своем движении? Следующая модель поможет

нам в этом: представим лодки, движущиеся вниз по реке с разными скоростями — см. рис. 8.2.

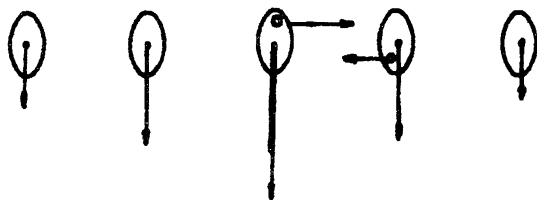


Рис. 8.2. Механизм вязкости газов

Чем ближе лодки к центру реки, тем больше стараются гребцы. На лодках перевозят арбузы. Торговки решают обменяться товаром. Арбузы имеют скорость лодки, в которой они находятся. Поэтому при перебрасывании «быстрых» арбузов в медленно движущиеся лодки, последние ускоряются; быстрые же лодки замедляют свое движение при попадании в них медленно движущихся арбузов.

При нормальных условиях следующие вещества имеют такие коэффициенты вязкости:

вода	$1 \cdot 10^{-3}$ (Па·с)
кровь (в норме)	$4 \div 5 \cdot 10^{-3}$ (Па·с)
глицерин	0,85 (Па·с)
воздух	$1,7 \cdot 10^{-5}$ (Па·с)

Расчет показывает, что коэффициент вязкости газов

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} l, \text{ т. е. } \eta = \rho D$$

где ρ — плотность газа.

Так как средняя квадратичная скорость молекул газа

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}},$$

длина свободного пробега молекул $l = \frac{1}{\sigma n}$ (σ — эффективное сечение молекул; n — концентрация молекул), а $\rho = n m_0$, то для коэффициента вязкости можно получить

$$\eta = \sqrt{\frac{m_0 k T}{3}} \frac{1}{\sigma}$$

С ростом температуры коэффициент вязкости газа η возрастает. От давления же вязкость не зависит (что заметил еще 300 лет назад Бойль, наблюдая за качанием маятника под колоколом насоса). В отличие от газов вязкость жидкостей уменьшается с температурой (рис. 8.3).

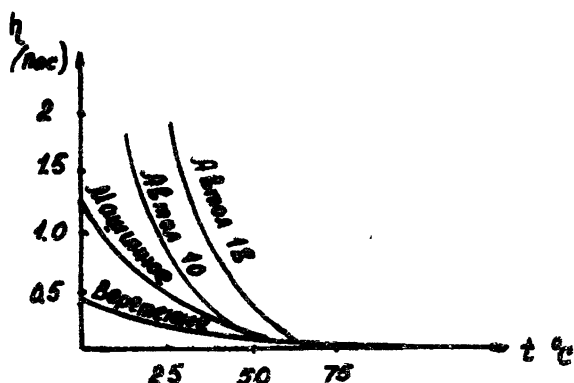


Рис. 8.3. Зависимость вязкости масел от температуры

Такая же зависимость справедлива и для крови. При патологии вязкость колеблется от $1,7 \cdot 10^{-3}$ до $22,9 \cdot 10^{-3}$ Па·с, что отражается в реакции оседания эритроцитов (РОЭ).

8.2. Формула Стокса

На тело, движущееся в вязкой среде, действует сила сопротивления. Для небольших тел сферической формы сила сопротивления при малых скоростях движения определяется формулой Стокса

$$F = -6\pi\eta r v_0$$

где r — радиус шарика;
 v_0 — скорость его движения.

Выведем эту формулу.

Шарик, движущийся со скоростью v_0 в вязкой среде, увлекает за собой слой жидкости. Возникает градиент скорости в слоях вдоль направления x (см. рис. 8.4).

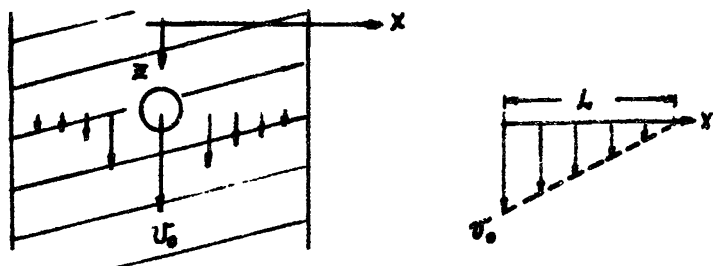


Рис. 8.4. Движение шарика в вязкой среде

Если считать, что градиент скорости слоев жидкости линейен, т. е.

$$\frac{dv_z}{dx} = \frac{v_0}{L}$$

а длина L пропорциональна r ($L \cong \alpha r$; α — коэффициент пропорциональности), то подставляя эти данные в закон Ньютона, получим

$$F = -\eta S \frac{v_0}{\alpha r} = -\eta \frac{4\pi r}{\alpha} v_0 = -6\pi\eta r v_0$$

(здесь взяли $S = 4\pi r^2$ и $\alpha = 2/3$).

Эта формула используется в лабораторной практике для определения коэффициента вязкости η жидкости.

8.3. Теплопроводность

Если в объеме газа создан градиент температуры $\frac{dT}{dx}$ вдоль оси x , то создается поток тепла (закон Фурье) $q = -\lambda \frac{dT}{dx}$, стремящийся уменьшить этот градиент. q — здесь поток тепла:

$$q = \frac{dQ}{Sdt},$$

то есть количество тепла, проходящее через единицу площади слоя перпендикулярно направлению убывания температуры за единицу времени. λ — коэффициент теплопроводности. Можно показать, что

$$\lambda = \frac{1}{3} \eta c_V$$

где c_V — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме;

$c_V = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$ для одноатомных газов.

Законы диффузии, вязкости, теплопроводности были установлены на опыте задолго до их обоснования и вывода из молекулярно-кинетической теории. Эта теория позволила установить, что внешнее сходство математических выражений этих законов обусловлено общностью лежащего в основе этих явлений молекулярного механизма перемешивания молекул в процессе их хаотического движения и столкновения друг с другом.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова размерность коэффициента вязкости?
2. Как зависит коэффициент вязкости от температуры для газов и жидкостей?
3. Когда можно применять формулу Стокса?

9. ФАРМАКОКИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Часто при лечении бывает нужно создать в крови больного постоянную концентрацию лекарства. Как это сделать? Если в момент времени t_0 впрыснуть m_0 (г) лекарства в кровь, то затем концентрация лекарства будет убывать, так как кровь очищается почками. Пусть $m = m(t)$ — масса лекарства в момент времени t в крови больного, а $\frac{dm}{dt}$ — скорость уменьшения лекарства. Очевидно, скорость уменьшения массы лекарства в крови пропорциональна массе имеющегося в крови лекарства

$$\frac{dm}{dt} = -\alpha m$$

Здесь α (1/с) — константа удаления лекарства, равная по смыслу некоторому обратному времени

$$\alpha = \frac{1}{\tau}$$

Разделим переменные в уравнении и проинтегрируем его:

$$\frac{dm}{m} = -\frac{dt}{\tau}; \quad \int_{m_0}^m \frac{dm}{m} = -\frac{1}{\tau} \int_0^t dt$$

Получаем окончательно

$$m = m_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (9.1)$$

Если разделить последнее выражение на объем крови V , можно перейти к концентрации $C = m/V$ лекарства, график которого

$$C_1 = \frac{m_0}{V} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

представлен на рис. 9.1.

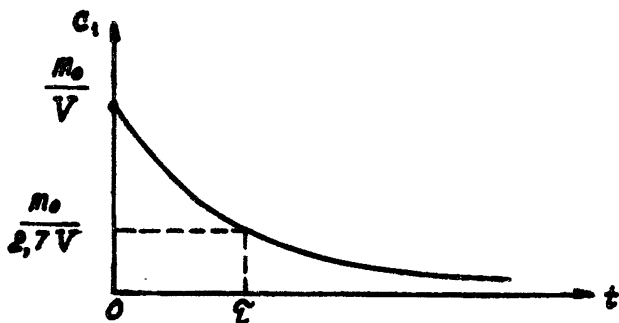


Рис. 9.1. Зависимость концентрации лекарства в крови от времени при однократном введении лекарства

τ — время, в течение которого концентрация лекарства в крови уменьшается в $e \approx 2,72$ раза.

Из формулы (9.1) следует, что концентрация лекарства в крови убывает с течением времени по экспоненциальному закону. Как же создать постоянную концентрацию лекарства в крови? Очевидно, для этого необходимо постоянно добавлять лекарство.

Пусть Q (г/с) — скорость введения лекарства, то есть количество лекарства, постоянно вводимого человеку за секунду. Тогда

$$\frac{dm}{dt} = Q - \frac{m}{\tau} \quad (9.2)$$

Будем искать решение этого уравнения в виде

$$m = A - Be^{-t/\tau}$$

Так как $m(0) = A - B$, и $m(0) = 0$ (в начальный момент лекарства в организме нет), то $A = B$ и $m(t) = A(1 - e^{-t/\tau})$. Подставим это предполагаемое решение в уравнение (9.2). Получим

$$A \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} = Q - \frac{1}{\tau} A(1 - e^{-t/\tau})$$

Откуда следует, что

$$Q = \frac{1}{\tau} A \quad \text{или} \quad A = Q\tau$$

Окончательно $m(t) = Q\tau(1 - e^{-t/\tau})$

Для концентрации лекарства имеем

$$C_2(t) = \frac{Q\tau}{V}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (9.3)$$

Представим последнюю формулу графически (рис. 9.2).

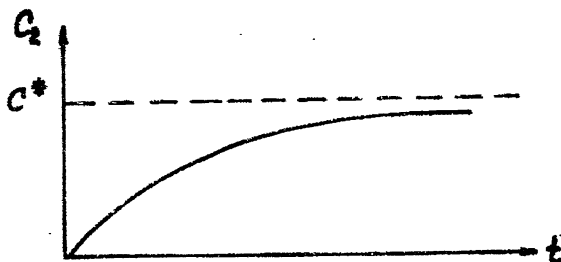


Рис. 9.2. Зависимость концентрации лекарства в крови при непрерывном добавлении его в организм

При $t \rightarrow \infty$

$$C^* = \frac{Q\tau}{V}$$

Суммарная концентрация C при однократном впрыскивании и постоянном введении лекарства равна

$$C = C_1(t) + C_2(t) = \frac{m_0}{V} e^{-t/\tau} + \\ + \frac{Q\tau}{V} - \frac{Q\tau}{V} e^{-t/\tau}$$

Чтобы величина C не зависела от времени, очевидно необходимо, чтобы $m_0 = Q\tau$. Тогда концентрация лекарства в крови будет постоянной и равной

$$C = C^* = \frac{Q\tau}{V}$$

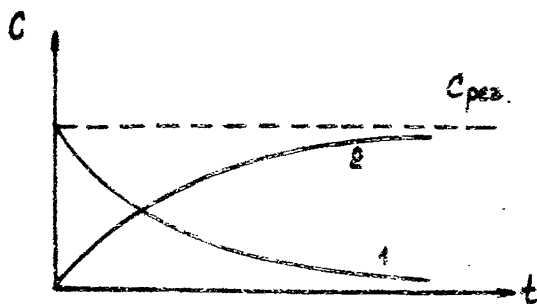


Рис. 9.3. Зависимость концентрации лекарства в крови при однократном впрыскивании C_1 и при постановке капельницы C_2 . Пунктир — суммарная предельная концентрация $C_{рез.} = C_1 + C_2$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какая задача решается с помощью фармакологической модели?
2. Что представляет собой константа удаления лекарства α ?

10. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

10.1. Теплота

Теплота долгое время была неясным понятием в физике. Много лет придерживались теории теллорода, согласно которой тепло представляет собой некоторую невесомую жидкость, «переливающуюся» от одного тела к другому. Экспериментальные факты заставили изменить это мнение.

Было замечено, например, что тепло появляется при высверливании стволы пушек, причем тупые сверла «порождают» тепла особенно много. При трении друг о друга кусков льда также выделяется тепло, и это тепло расплавляет лед при трении не только в воздухе, но и в вакууме, где существование теплорода невозможно.

Результаты этих опытов привели к следующему представлению о природе теплоты.

1. Работа и теплота — это две формы передачи энергии.
2. Если тела обмениваются энергией упорядоченного движения, то этот обмен происходит в форме работы. Если тела обмениваются энергией беспорядочного движения, то эта форма обмена называется теплотой.
3. Внутри того или иного тела имеется только энергия. Нельзя говорить о запасе работы или тепла в теле.
4. Работа и теплота существуют только в момент их передачи от одного тела к другому.
5. Работа и теплота эквивалентны: при превращении 1 Дж в тепло всегда выделяется 0,24 кал. и наоборот — из 1 кал можно получить 4,18 Дж работы.
6. Работа и теплота имеют разную ценность: работу легко превратить в тепло. Превратить же тепло в работу можно, но это требует некоторых усложнений.

10.2. Первое начало термодинамики

Количество теплоты Q , переданное системе, идет на совершение системой работы A против внешних сил и на изменение внутренней энергии ΔU системы

$$Q = A + \Delta U$$

Если тепло и работа невелики, то первое начало термодинамики записывают в дифференциальной форме

$$\delta Q = \delta A + dU$$

Рассмотрим, почему малые количества теплоты и работы обозначают через δQ и δA , а небольшое изменение внутренней энергии — через dU .

10.3. Внутренняя энергия идеального газа

Изменение внутренней энергии идеального газа определяется только начальным и конечным состояниями газа и совершенно не зависит от того, каким образом газ переводят из одного состояния в

другое. Внутренняя энергия газа складывается из кинетической энергии беспорядочно летающих молекул и равна

$$U = W_{\text{кин.}} = N \frac{m_0 v^2}{2} = N \cdot \frac{3}{2} kT$$

для одноатомного газа.

$$U_2 - U_1 = \Delta U = 3/2 Nk(T_2 - T_1)$$

При малом изменении температуры dT

$$dU = \frac{3}{2} Nk dT$$

10.4. Работа газа

Если V — объем газа под поршнем, а P — его давление, то при небольшом расширении газа на величину $dV = d(Sh) = Sdh$ (S — площадь поршня) производится работа

$$\delta A = Fdh = F \frac{dV}{S} = p dV$$

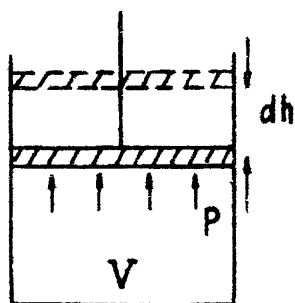


Рис. 10.1. К выводу формулы работы газа

Полная работа газа при расширении от объема V_1 , до V_2 равна

$$A_{2,1} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Графически работа изображается площадью под кривой на диаграмме pV (рис. 10.2).

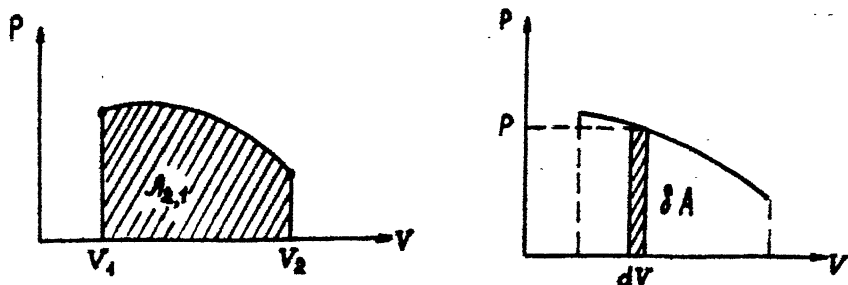


Рис. 10.2. Малая работа δA при небольшом расширении газа dV и полная работа $A_{2,1}$ при увеличении объема от V_1 до V_2

Рассчитаем работу при изобарическом расширении газа — при $p = p_0$ (рис. 10.3).

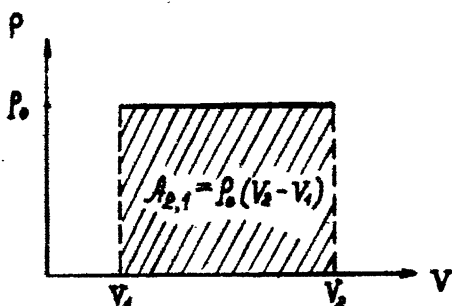


Рис. 10.3. Работа при изобарическом расширении газа ($p = p_0$)

Очевидно

$$A_{2,1} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_0 \int_{V_1}^{V_2} dV = p_0(V_2 - V_1)$$

Поскольку согласно уравнения Клапейрона-Менделеева $pV = NkT$,

$$\text{то } V_1 = \frac{NkT_1}{p_0}, \quad V_2 = \frac{NkT_2}{p_0}$$

и

$$A_{2,1} = Nk(T_2 - T_1)$$

Таким образом работа при изобарическом расширении идеального газа пропорциональна изменению температуры газа. Для 1 моля $N_{\text{Ав}} = R$ и, следовательно, универсальная газовая постоянная R численно равна работе изобарического расширения 1 моля идеаль-

ного газа при повышении температуры на 1 градус. Напомним, что $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

Рассчитаем теперь работу при изотермическом расширении газа (при $T = T_0$) (рис. 10.4).

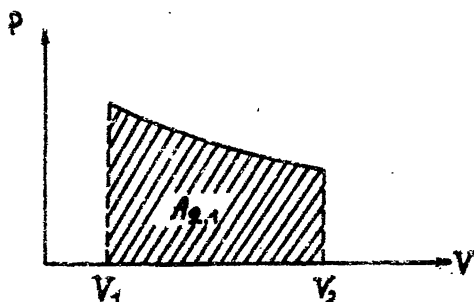


Рис. 10.4. Работа при изотермическом расширении газа

$$\begin{aligned}
 A_{2,1} &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT_0}{V} dV = \\
 &= NkT_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = NkT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}.
 \end{aligned}$$

Из сравнения формул для работы газа при изобарическом и изотермическом процессах видно, что даже при одинаковых V_1 и V_2 эти работы оказались разными.

Следовательно, при расширении газа совершаемая работа зависит от характера процесса (соответственно, сила давления газа на поршень не является консервативной). Чтобы не забывать об этом малое количество работы обозначают через δA , в отличие, например, от малого изменения объема dV или малого изменения температуры dT .

При изохорическом процессе ($V = V_0$) газ не расширяется и, следовательно,

$$A_{2,1} = 0$$

10.5. Теплоемкость газа при различных процессах

Теплоемкостью C называют количество теплоты, необходимое для повышения температуры газа (или данного вещества) на один градус. Если температура повысилась на dT при передаче тепла δQ ,

$$C = \frac{\delta Q}{dT}; \quad [C] = \text{Дж/К}.$$

У одного и того же газа может оказаться совершенно разная теплоемкость, в зависимости от условий, при которых происходит его нагревание. Мы рассмотрим только два случая:

1. Нагревание газа при постоянном давлении ($p = p_0$) и, соответственно, изобарическую теплоемкость газа

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p = p_0}$$

2. Нагревание газа, имеющего постоянный объем ($V = V_0$), и отвечающую этому процессу изохорическую теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V = V_0}$$

Во всех случаях при повышении температуры внутренняя энергия газа будет увеличиваться на величину $dU = \frac{3}{2} Nk dT$

При $p = p_0$

$$\delta A = p_0 dV = Nk dT$$

и, следовательно,

$$\delta Q = \delta A + dU = \frac{5}{2} Nk dT \text{ для одноатомных газов.}$$

Поэтому

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{5}{2} Nk$$

С другой стороны, при $V = V_0$

$$\delta A = 0 \text{ и } \delta Q = dU = \frac{3}{2} Nk dT$$

так, что

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

Таким образом изобарическая теплоемкость C_p всегда больше изохорической C_V и $C_p - C_V = N \cdot k$. Физическая причина этого понятна. При постоянном объеме газ не расширяется и не совершает работу, поэтому все подведенное тепло превращается в кинетическую энергию беспорядочного движения молекул, то есть полностью идет на повышение температуры газа. Если же постоянным является давле-

ние, то при нагревании газ расширяется, совершая работу. Соответственно на увеличение температуры (на увеличение скорости молекул) тратится только часть передаваемого тепла. Наблюдатель же фиксирует, что газ стал «труднее нагреваться» — его теплоемкость увеличилась.

Соотношение $C_p - C_v = N \cdot k$ называют формулой Майера. Ее часто записывают для одного моля газа: при $N = N_A$, $N_A \cdot k = R$

$$C_{Mp} - C_{Mv} = R$$

Молярная теплоемкость C_M связана с обычной теплоемкостью C очевидным равенством

$$C_M = \frac{C}{\nu}, \quad [C_M] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad \text{где } \nu \text{ — число молей.}$$

Внутреннюю энергию часто для удобства записи выражают через теплоемкость C_v ; $U = C_v T$

Работа, теплота и теплоемкость газа для различных изопроцессов

Процесс	Изменение внутренней энергии	Работа	Теплота	Теплоемкость
Изобарический $p = p_0$	$dU = \frac{3}{2} N k dT$	$\delta A = p_0 dV$ $\delta A = N k dT$	$\delta Q = \delta A + dU$ $\delta Q = N k dT + \frac{3}{2} N k dT$	$C_p = \frac{5}{2} N k$
Изохорический $V = V_0$	$dU = \frac{3}{2} N k dT$	$\delta A = 0$	$\delta Q = dU$ $\delta Q = \frac{3}{2} N k dT$	$C_v = \frac{3}{2} N k$
Изотермический $T = T_0$	$dU = 0$	$\delta A = N k T_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\delta Q = \delta A$	$C = \infty$
Адиабатический	$dU = \frac{3}{2} N k dT$	$\delta A = -dU$	$\delta Q = 0$	0

Энергия, извлекаемая из химических связей питательных веществ при биологическом окислении, используется для жизнедеятельности. Много энергии идет на синтез макромолекул. Например, для синтеза 1 моля белка надо примерно $2 \cdot 10^5$ кДж.

Энергия необходима и для поддержания физико-химических градиентов на клеточных мембранах. На это идет примерно 7800 кДж в сутки, что составляет мощность 90 Вт. Причем на работу мозга тратится 20% энергии, печени — 22%, почек — 8%, мышц (в покое) — 25%. Энергозатраты измеряются калориметрически или газообменом.

ЗАДАНИЕ

Рассмотрите каждый из изопроцессов по следующему плану:

1. Какой параметр остается постоянным в изопроцессе. Уравнение процесса.
2. Графики процесса в координатах PV , VT , PT .
3. Работа δA для данного процесса.
4. Изменение внутренней энергии dU .
5. Первое начало термодинамики для процесса.
6. Теплоемкость.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие из величин, входящих в уравнение первого начала термодинамики, являются функциями состояния газа? что это значит?
2. Какова единица измерения универсальной газовой постоянной и каков ее физический смысл?
3. Какие величины связывают соотношение Майера?

11. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

11.1. Почему происходит перемешивание?

Задумаемся над очевидной вещью: «Почему частицы разных сортов перемешиваются?»

Ответ обычно дают сразу — «в результате теплового, беспорядочного движения молекул». Но почему же при тепловом движении молекулы не разделяются? Более того, возьмем миску с сахаром и солью и потрясем. Сахар и соль перемешиваются. И сколько бы мы потрясли миску после этого — они не разделятся. А почему?

11.2. Обратимые и необратимые процессы. Формулировка II начала термодинамики

Реальные явления — необратимы. Упавшая чашка разбивается и никогда не станет целой. А в тех законах физики, которые мы изучили, все было обратимо. И действительно, все явления на молекулярном уровне обратимы. Кинофильм «Из жизни молекулы» можно показать наоборот, а зритель этого не заметит. А в кинофильме «Из жизни

людей, животных, предметов» это сразу заметно. На каком же этапе возникает необратимость явлений?

Рассмотрим прежде, какие процессы являются обратимыми, то есть способны самопроизвольно протекать в обратном направлении, причем их исходное состояние может быть достигнуто без каких-либо остаточных изменений.

1. Механические, электрические и магнитные процессы, при которых не выделяется тепло, обратимы. Примеры: механические или электромагнитные колебания, падение и подсаживание стального шарика при ударе о твердую плиту и т. п.

2. Молекулярные процессы, которые происходят медленно (квазистатически), тоже обратимы. Примеры: расширение или сжатие газа под поршнем; превращение жидкости в насыщенный пар; плавление и т. п. Достаточно сколь угодно малой разности температур, чтобы процесс направить в ту или другую сторону.

С другой стороны, большинство реальных явлений необратимы. Упавшая чашка разбивается и никогда не станет целой. Духи испаряются из флакона и не соберутся обратно. Перемешанные вещества самопроизвольно не разделяются.

Конечно, можно опять разделить вещества или собрать молекулы одеколона в бутылку, но это требует серьезных затрат энергии.

Объяснение необратимости явлений дает второе начало термодинамики. Оно гласит: если в замкнутой системе идет какой-либо самопроизвольный процесс, то энтропия системы всегда возрастает; если же система находится в равновесии, то энтропия достигает максимального значения и перестает изменяться. (Напомним, что замкнутой называется система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией).

Итак, согласно второму началу термодинамики, перемешивание происходит потому, что при этом возрастает энтропия.

Понятие энтропии, как и второе начало термодинамики, ввел немецкий ученый Клаузиус в докладе на Цюрихском обществе естествоиспытателей 27 января 1862 г.

Ниже мы получим формулу для энтропии при медленных, обратимых процессах, а затем при необратимых. Для простоты, всегда будем рассматривать только идеальные газы.

11.3. Энтропия идеального газа для обратимых процессов

Как известно, внутренняя энергия U идеального газа равна,

$$U = \frac{3}{2}NkT$$

а небольшая работа δA , совершенная газом при его расширении dV , равна

$$\delta A = pdV$$

Напомним, что эта формула, как и графическое представление работы через площадь под кривой pV справедливы только для медленных, обратимых процессов.

Запишем первое начало термодинамики для идеального газа

$$\delta Q = \delta A + dU = pdV + \frac{3}{2}NkdT$$

Разделив все члены этого уравнения на NkT и используя уравнение Клапейрона-Менделеева $pV = NkT$, получим

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q}{NkT} &= \frac{pdV}{pV} + \frac{\frac{3}{2}NkdT}{NkT} = \\ &= \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} \frac{dT}{T} = d(\ln V) + \frac{3}{2}d(\ln T) = \\ &= d\left(\ln V + \frac{3}{2}\ln T\right) \end{aligned}$$

Таким образом

$$\frac{\delta Q}{T} = d\left(Nk\left(\ln V + \frac{3}{2}\ln T\right)\right)$$

Величину

$$S = Nk\left(\ln V + \frac{3}{2}\ln T\right) \quad (11.1)$$

называют энтропией идеального газа для обратимых процессов. Изменение энтропии зависит только от начального T_1, V_1 и конечного T_2, V_2 состояний системы

$$S_2 - S_1 = Nk\left(\ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2}\ln \frac{T_2}{T_1}\right)$$

Рассмотрим формулу для энтропии. Видно, что

1) энтропия прямо пропорциональна числу молекул N , то есть растет с увеличением числа молекул идеального газа

$$S \sim N.$$

2) нагревание газа, то есть подведение тепла, увеличивает энтропию

$$S \sim \ln T.$$

3) увеличение объема, то есть расширение газа, увеличивает энтропию

$$S \sim \ln V$$

Применим второй закон термодинамики к идеальному газу: в замкнутой системе энтропия может только возрастать. Если система замкнута, то T и V — постоянны и значит число молекул N может только возрастать. Это значит, что в идеальном газе может происходить самопроизвольная диссоциация, а самопроизвольной агрегации не бывает. Для агрегации нужны силы притяжения, чего нет в идеальном газе.

11.4. Изменение энтропии газа при различных изопроцессах

Вычислим изменение энтропии для нескольких изопроцессов.

1. изотермический процесс

$$T_2 = T_1, \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = 0, \quad S_2 - S_1 = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2. изохорический процесс

$$V_2 = V_1, \quad \ln \frac{V_2}{V_1} = 0, \quad S_2 - S_1 = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_2}{T_1}$$

при сообщении газу тепла энтропия возрастает

3. изобарический процесс

$$P_2 = P_1, \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$S_2 - S_1 = Nk \left(\ln \frac{T_2}{T_1} + 3/2 \ln \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{5}{2} Nk \ln \frac{T_2}{T_1}$$

с ростом температуры газа энтропия растет

4. адиабатический процесс

$$\delta Q = 0 \quad S_2 - S_1 = 0 \quad S = \text{const}$$

это изоэнтропийный процесс.

Полезно запомнить и такую формулу для энтропии при обратимых процессах

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (11.2)$$

из которой следует, что размерность энтропии Дж/К.

Заметим, что формула $\delta Q = TdS$ аналогична формуле $\delta A = pdV$. Действительно, p и T — это интенсивные величины, они не зависят от размеров системы. Напротив, S и V — это экстенсивные величины, они складываются из отдельных частей системы.

11.5. Расширение газа в пустоту; полная формула для энтропии

Рассмотрим изменение энтропии при расширении газа в пустоту. Пусть сосуд разделен перегородкой на два отсека V_1 и V_2 и газ находится в первом отсеке. Если убрать перегородку, то газ расширится и изменение энтропии будет

$$S_2 - S_1 = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

С другой стороны, мы не подводили и не отнимали теплоту, а просто убрали перегородку. Следовательно, $\delta Q = 0$ и по формуле $\delta Q = TdS$, $dS = 0$, то есть никакого изменения энтропии не происходило. Значит ли это, что эти формулы неправильны?

Ответ таков: эти формулы справедливы для медленных, обратимых процессов. Расширение же газа в пустоту, вызванное убираанием перегородки, — процесс быстрый и необратимый, для него эти формулы неприменимы.

Правильное выражение для энтропии идеального газа, справедливое во всех случаях, в том числе и для необратимых процессов, таково

$$S = Nk \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T \right) = Nk \left(- \ln C + \frac{3}{2} \ln T \right)$$

где $C = \frac{N}{V}$ — концентрация газа.

Если число молекул газа постоянно, то изменение энтропии как и раньше равно

$$S_2 - S_1 = Nk \left(\ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} \right)$$

Поэтому изменение энтропии при расширении газа в пустоту мы считали верно.

С другой стороны формула $\delta Q = TdS$ применима только для обратимых процессов. Для необратимых процессов формул для расчета теплоты не существует.

Чтобы вернуть газ в прежнее состояние, надо сжать газ при постоянной температуре, совершив работу

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{NkT dV}{V} = NkT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Следовательно, $A = T\Delta S$

Аналогичным образом можно получить, что при смешении двух разных газов из N_1 и N_2 молекул

$$\Delta S_{\text{смеш.}} = (N_1 + N_2) k \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Значит, чтобы разделить эти газы, надо затратить работу

$$A = T\Delta S_{\text{смеш.}}$$

11.6. Свободная энергия

Итак, если процесс происходит при постоянной температуре (изотермически) и энтропия возрастает, то при этом теряется возможность совершить работу — потери составляют $T\Delta S$. Поскольку совершение работы может происходить за счет уменьшения внутренней энергии ΔU , то ясно, что максимальная работа, которую сможет совершить система, может быть только

$$A_{\text{max}} = \Delta U - T\Delta S$$

Величина $F = U - TS$ носит название свободной энергии. Изменение величины свободной энергии $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ определяет способность системы совершить работу при постоянной температуре. Для идеального газа

$$\Delta F = \Delta U + NkT \ln \frac{C_2}{C_1}$$

11.7. Формула Больцмана

Физический смысл энтропии, раскрытый великим австрийским физиком Людвигом Больцманом, выражается формулой

$$S = k \ln W$$

где W — термодинамическая вероятность состояния; то есть число способов, которыми можно осуществить данное состояние (число микросостояний, которыми осуществляется данное макросостояние).

Чем больше число способов реализации данного состояния, тем больше его энтропия. Самопроизвольный процесс — есть переход от менее вероятного состояния системы к более вероятному. Природа стремится перейти из состояний менее вероятных в состояния более вероятные, пока энтропия не достигнет своего наибольшего значения. Это не значит, что в системе невозможны процессы, при которых эн-

тропия убывает. По второму закону термодинамики такие процессы маловероятны, и поэтому реализуются весьма редко. Наиболее вероятным состоянием системы является состояние большого беспорядка, хаоса. Энтропия — мера беспорядка. Полный порядок соответствует минимуму энтропии. Система самопроизвольно стремится перейти в состояние с наибольшим беспорядком.

Например, при перемешивании щепотки соли и сахара энтропия возрастает. Обратный процесс разделения веществ самопроизвольно не происходит (вероятность этого крайне мала).

ЗАДАНИЕ 1.

Газ расширяется обратимо:

1. изотермически
2. изобарно
3. адиабатно

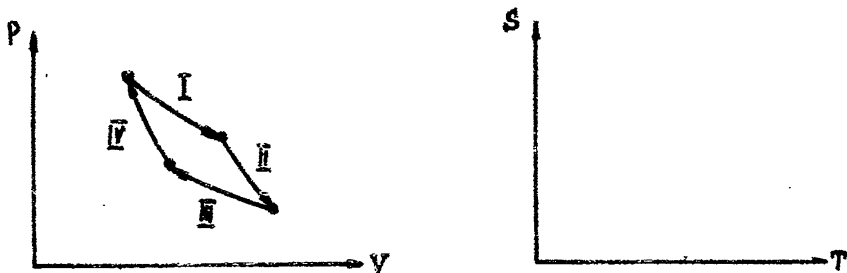
Начальные и конечные объемы во всех процессах совпадают. Для какого процесса прирост энтропии минимален? максимален?

ЗАДАНИЕ 2.

Газ расширяется изотермически, а затем сжимается адиабатно до начального объема. Как изменилась энтропия газа?

ЗАДАНИЕ 3.

Цикл Карно в осях pV состоит из двух изотерм I и III и двух адиабат II и IV. Нарисовать цикл Карно в осях ST .



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем различие обратимых и необратимых процессов?
2. Что значит, что энтропия является функцией состояния системы?
3. Что представляет собой термодинамическая вероятность состояния системы?

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврова И. В. Курс физики. Учеб. пособие для студентов биол.-хим. фак. пед. ин-тов. М. Просвещение, 1981. 256 с., ил.
2. Зисман Г. А., Тодес О. М. Курс общей физики. Т. Л. М. Наука, 1974, 340 с., ил.
3. Деглаф А. А., Яворский Б. М., Милковская Л. Б. Курс физики. Т. Л. М. Высш. шк., 1977.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Размеры, времена и энергия в мире молекул	3
1.1. Размеры в мире молекул	3
1.2. Времена в мире молекул	3
1.3. Энергия в мире молекул	4
Контрольные вопросы	5
2. Зависимость скорости метаболических процессов от массы организма	5
Контрольные вопросы	6
3. Уравнение состояния идеального газа. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории	7
3.1. Уравнение состояния идеального газа	7
3.2. Осмотическое давление	8
3.3. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории	10
3.4. Внутренняя энергия идеального газа	12
Контрольные вопросы	12
4. Скорости газовых молекул. Распределение Максвелла	12
Контрольные вопросы	17
5. Экспериментальное определение скоростей молекул	17
Контрольные вопросы	18
6. Принцип Больцмана. Барометрическая формула	18
Контрольные вопросы	20
7. Диффузия	20
7.1. Закон Фика	21
7.2. Диффузия, как случайные блуждания молекул	21
7.3. Зависимость коэффициента диффузии от температуры, давления и молекулярной массы газов	23
Контрольные вопросы	24
8. Вязкость (внутреннее трение)	24
8.1. Вязкость жидкостей и газов; формула Ньютона	24
8.2. Формула Стокса	26
8.3. Теплопроводность	27
9. Фармакокинетическая модель	28
Контрольные вопросы	30
10. Первое начало термодинамики	30
10.1. Теплота	30
10.2. Первое начало термодинамики	31
10.3. Внутренняя энергия идеального газа	31
10.4. Работа газа	32
10.5. Теплоемкость газа при различных процессах	34
Контрольные вопросы	37
11. Второе начало термодинамики	37
11.1. Почему происходит перемешивание?	37
11.2. Обратимые и необратимые процессы. Формулировка второго начала термодинамики	37
11.3. Энтропия идеального газа для обратимых процессов	38
11.4. Изменение энтропии газа при различных изопроцессах	40
11.5. Расширение газа в пустоту; полная формула для энтропии	41
11.6. Свободная энергия	42
11.7. Формула Больцмана	42
Контрольные вопросы	43
Литература	44