

Что такое температура, давление и звук в газах с точки зрения квантовой механики

*Не создавайте себе кумиров ...
Библия*

Алексей Воеводский Email: SntAlexey@hotmail.com

*Памяти моей мамы посвящается,
тепло души которой согревало меня в течении многих лет.*

Аннотация

Выявлена основная ошибка молекулярно-кинетической теории – пренебрежение тепловыми фотонами, как равноправными частицами. На простом примере показано, что молекулы газа не движутся, а колеблются на месте в условиях термодинамического равновесия. Выявлена ошибочность выводов, сделанных на основе экспериментов Штерна и Броуна. Показано, что давление в газах осуществляется за счёт давления тепловых фотонов, а скорость звука есть скорость распространения волны тепловых фотонов.

Ключевые слова:

молекулярно-кинетическая теория (МКТ), закон Вина, абсолютно чёрное тело, теорема о равномерном распределении, теплоёмкость, давление света, скорость звука.

Прошло 110 лет с того момента, как Планк вывел свою знаменитую формулу для излучения абсолютно чёрного тела, введя предположение, что свет испускается квантами. Вин же ввёл совершенно отличное от молекулярно-кинетической теории (МКТ) определение температуры, как максимум в распределении светимости абсолютно чёрного тела.

$$T \cdot \lambda_m = v \quad (1)$$

Именно это соотношение используется во многих приборах для измерения температуры тел, измеряя максимум длины волны инфракрасных фотонов, причём в подавляющем большинстве случаев эти тела даже приближённо нельзя считать абсолютно чёрными. Дело тут в том, что если вместо абсолютно чёрного тела взять серое, то вид распределения совершенно не изменится. Связано это с тем, что инфракрасные фотоны испытывают огромное количество столкновений в течении одной секунды и поскольку в природе нет материалов с нулевой поглощательной способностью, то потребуется лишь разное время на то, чтобы установилось Планковское распределение. В состоянии термодинамического равновесия или близкого к нему, мы всегда имеем спектр излучения совпадающий со спектром абсолютно чёрного тела. Это означает, что закон Вина остаётся в силе. Прямым подтверждением вышесказанного, является инфракрасный термометр, массовое производство которых началось несколько лет назад [1].

Возникает резонный вопрос - если температуру тела можно измерить по длине волны фотонов, то причём тут летающие со сверхзвуковыми скоростями молекулы газов? Для молекул кислорода,

например, при нормальных условиях, МКТ даёт значение скорости равной 425 м/с. Это конечно раза в четыре ниже, чем скорость истечения газов из двигателей Шатла – всего лишь скорость оружейной пули, но можете себе представить, что стало бы с вашей кожей, если бы это было правдой. Если у читателя закралось чувство, что здесь что-то не так - значит вы на правильном пути.

Самое удивительное в МКТ и квантовой термодинамике это то, что эти теории вообще не принимают в рассмотрение фотоны – нет их и всё. Давайте на простом примере посмотрим, к чему приведёт учёт фотонного взаимодействия. Таким образом, будем рассматривать любой газ, как среду состоящей собственно из молекул газа и инфракрасных фотонов находящихся в тепловом равновесии.

В качестве примера, возьмём куб с абсолютно чёрными стенками в вакууме, заполненный кислородом при нормальных условиях (Рис. 1). Полагаем, что стенки куба теплоизолированы снаружи и система находится в термодинамическом равновесии.

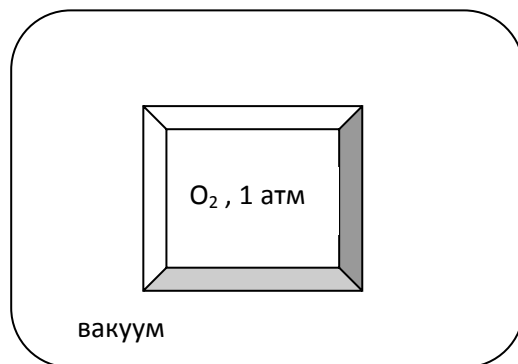


Рис 1. 1 м³ кислорода с абсолютно поглощающими для фотонов стенками. Давление - 760 мм рт. ст., t = 0 С

Полная энергия этой системы состоит из энергии фотонов и энергии молекул кислорода. В соответствии с теоремой о равнораспределении и следуя логики Рэля-Джинса и Макса Планка, на каждую степень свободы приходится энергия $\frac{1}{2} kT$, поэтому для фотона имеющего два направления поляризации, мы получим $\epsilon_{\phi} = k \cdot T$ [2]. Для двухатомных молекул кислорода при такой температуре, МКТ даёт значение $\epsilon_m = 5/2 \cdot k \cdot T$. Обозначим полное количество фотонов как N_{ϕ} , а полное количество молекул кислорода как N_m . Тогда полная энергия системы будет равна:

$$Q = 5/2 \cdot k \cdot T \cdot N_m + k \cdot T \cdot N_{\phi} \quad (2)$$

Отсюда легко найти полное количество тепловых фотонов:

$$N_{\phi} = Q / (k \cdot T) - 2.5 \cdot N_m \quad (3)$$

Теперь давайте посчитаем, какое количество тепла выделится при охлаждении кислорода до абсолютного нуля, которое равно количеству тепла, которое нужно затратить на то, чтобы нагреть исходную массу кислорода от нуля до 270 С.

Учитывая данные таблицы 1,

Таблица 1.

Т плавления	Теплота плав.	Т кипения	Теплота парообразования
54.4 К	445 Дж/гмоль	90.2 К	6840 Дж/гмоль

удельную теплоёмкость кислорода $C_v = 21$ Дж/гмоль и плотность кислорода при нормальных условиях 1.429 кг/м³ [3], получим

$$Q = 4.97 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

Эта величина несколько ниже необходимой, так как не было учтено количество тепла необходимое на нагрев твёрдого кислорода от 0 К до 54.4 К и нагрев жидкого кислорода от 54.4 до 90.2 К, из-за отсутствия данных.

Исходя из закона Вина можно определить энергию фотонов, соответствующую максимуму в распределении для данной температуры

$$\lambda = b/T = 10.6 \cdot 10^{-6} \text{ м ;}$$

$$E_m = h \cdot c / \lambda = 1.86 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Средняя же энергия фотонов равна

$$E_{av} = k \cdot T = 0.377 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \quad (5)$$

Полное количество молекул в объёме, исходя из закона Авогадро, равно числу Лодшмитта

$$N_{\text{мол}} = 2.69 \cdot 10^{25} \quad (6)$$

Используя формулу (3) и данные (5) и (6), получим:

$$N_{\phi} = 6.46 \cdot 10^{25}$$

Заметим, что если пренебречь фотонами в формуле (2), то полная энергия газа, равная

$$5/2 \cdot k \cdot T \cdot N_m = 2.53 \cdot 10^5 \text{ Дж,}$$

составит лишь около половины всей энергии Q.

Теперь оценим, какое количество соударений испытает один фотон за 1 секунду точно таким же образом, как это делается в МКТ. Для этого выделим объём с радиусом, равным длине волны фотона со средней энергией и длиной, равной расстоянию, который проходит свет за 1 секунду, полагая что взаимодействие фотона с молекулой происходит мгновенно (Рис 2). Теперь подсчитаем, сколько молекул кислорода находится в выделенном объёме – это и есть полное количество взаимодействий, которое испытывает один фотон в 1 секунду, поскольку размеры фотона гораздо больше размеров молекул.

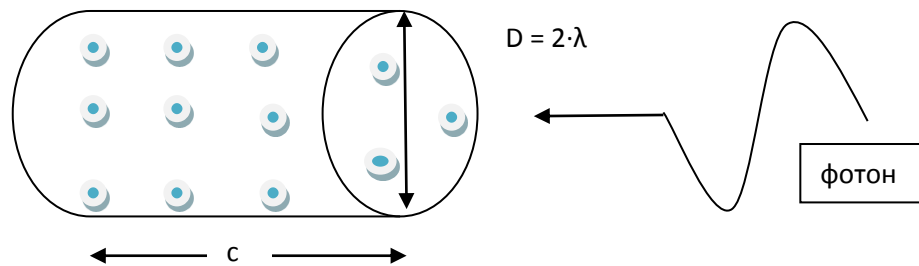


Рис. 2

Расчёт даёт:

$$N_1 = n \cdot V = n \cdot \pi \cdot \lambda^2 \cdot c \cdot t = 2 \cdot 10^{19}$$

столкновений испытывает один фотон за 1 секунду. Чтобы определить, сколько соударений испытывает одна молекула кислорода в 1 секунду, помножим полученную величину на полное количество фотонов и поделим на полное количество молекул

$$\nu = N_1 \cdot N_{\phi} / N_m = 4.8 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$$

Давайте теперь оценим, на какое расстояние сместиться молекула кислорода поглотившая фотон за время между соударениями $1/\nu$:

$$\frac{M \cdot v^2}{2} = E_m,$$

где M есть масса молекулы кислорода,

v - скорость молекулы кислорода, поглотившей фотон.

Отсюда получаем скорость молекулы

$$v = 548 \text{ м/с}$$

и путь

$$L = v/\nu = 1.14 \cdot 10^{-17} \text{ м.}$$

Даже не смотря на то, что это приближённые оценки, выводы достаточно очевидны :

- молекулы стоят, а роль переносчика энергии выполняют инфракрасные фотоны

- молекулы стоят на одинаковых расстояниях и эта структура больше похожа на кристаллическую решетку

Следующий закономерный вопрос, который немедленно возникает: «А что же тогда создаёт давление, если молекулы стоят на месте?» Давайте покажем, что давление в газах – это давление инфракрасных фотонов света, то самое давление, которое открыл Лебедев 110 лет назад.

Чтобы рассчитать давление, создаваемое фотонами на стенки куба, воспользуемся хорошо известной формулой для давления света абсолютно чёрного тела [2]:

$$P = f(T)/c,$$

где f есть плотность потока фотонов, а c - скорость света. Теперь перейдём от плотности потока фотонов к объёмной плотности фотонов, используя формулу, которая используется при выводе закона Планка [2]:

$f(T) = c/4 \cdot u(T)$ где $1/4$ появляется после интегрирования по телесному углу для плоскости, а $u(T)$ есть объёмная плотность энергии фотонов, которая в нашем случае равна:

$$u(T) = N_{\phi} \cdot V \cdot k \cdot T$$

Таким образом получаем для давления фотонов

$$P = N_{\phi} \cdot V \cdot k \cdot T / 4 \quad (6)$$

$$P = 0.61 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$$

что несколько ниже $1 \text{ атм} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$. В приведённой ниже таблице, показаны результаты расчёта для некоторых других газов:

газ	O ₂	N ₂	H ₂	Ar	Kr	Xe	He
P, атм	0.6	0.5	0.1	0.9	1.1	1.5	0.2

Причины такого разброса достаточно понятны.

Во первых, довольно сложно вычислить полное количество тепла из-за отсутствия данных по теплоёмкостям при низких температурах.

Во вторых, в соответствии с МКТ, теплоёмкость меняется с температурой от $3/2$ до $7/2$ для двухатомных газов для каждого газа по своему. Соответственно, в уравнении (2), должен быть несколько разный коэффициент, а не $5/2R$.

В третьих, настораживает тот факт, что во всех справочниках, которые мне удалось найти, практически приводятся одни и те же значения теплоёмкостей – $5/2 \cdot R$ и $3/2 \cdot R$, и для гелия с водородом тоже. Есть все основания считать, что либо эти газы имеют аномальную зависимость от температуры, либо измеренные термодинамические константы неверны, так как такого рода

измерения в случае газов, задача исключительно сложная и избежать утечек тепла при криогенных температурах очень трудно. Водород, к примеру, состоит из ортоводорода и пароводорода и их пропорция меняется с температурой.

Казалось бы, что материал стенки куба, должен играть существенную роль в подобных измерениях. Чтобы понять это, давайте заменим в исходном кубе стенки на абсолютно отражающие. В этом случае, для того, чтобы создать при 0С то же самое давление потребуется в два раза меньше фотонов, так как при абсолютно упругом соударении передаваемый импульс в два раза выше, чем в случае с абсолютно чёрными стенками [2]. Это означает, что количества тепла потребуется меньше. Иными словами, получаемое значение теплоёмкости в эксперименте, будет зависеть от коэффициента отражения материала стенок сосуда. Естественно, что ни один экспериментатор над этим даже и не задумывался. Оценка разброса экспериментальных данных для одноатомных газов составляет 45%, а для двухатомных – 32%. В реальности всё обстоит намного лучше, потому что, как показано в [4], для серых тел в условиях теплового баланса, давление будет одно и то же.

Давайте теперь оценим отношение количества фотонов к количеству молекул идеального газа, полагая, что давление создаётся фотонами. Для этого воспользуемся уравнением Менделеева-Клайперона и формулой (6):

$$V \cdot p = n \cdot R \cdot T, \quad (7)$$

где n есть количество молей в объёме V и равно

$$n = V / V_{\mu}, \text{ а } V_{\mu} \text{ равно } 22.4207 \text{ литра.}$$

Из формулы (7) получаем:

$$p = n \cdot R \cdot T / V = R \cdot T / V_{\mu} \quad (8)$$

Приравнявая (6) и (8) имеем:

$$N_{\phi} = 4 \cdot R \cdot (V / V_{\mu}) / k$$

Учитывая, что для идеального газа число молекул(атомов) равно:

$$N_m = N_A \cdot (V / V_{\mu}),$$

получим:

$$N_{\phi} / N_m = 4 \cdot R / (k \cdot N_A) = 4$$

Таким образом, количество фотонов, в не зависимости от температуры, в четыре раза больше числа молекул(атомов). Это означает также, что давление газа при постоянном объёме, растёт за счёт увеличения энергии фотонов. Следует напомнить, что число 4 появилось за счёт интегрирования всех возможных траекторий падения фотонов на поверхность куба. У некоторых авторов, рассматривающих фотоны, как три стоячие волны по всем возможным направлениям,

получен аналогичный коэффициент, равный $1/3$ [4], что собственно говоря неверно, так как испускание фотона происходит изотропно, а идеализированных полностью отражающих стенок в природе нет. Стоячие фотонные волны, пока что, наблюдаются только для отдельно выделенного направления в случае, например лазерного резонатора. Число четыре, а точнее 2 фотона с разной поляризацией плюс ещё два таких же, совершенно не случайно и имеет глубокий физический смысл.

Предвидя ряд вопросов, следует остановиться на следующих моментах.

Первый вопрос: «Учитывается ли гравитационная составляющая в давлении?»

Да, учитывается. Она присутствует в теплоте парообразования.

Второй вопрос: « Какое давление будет внутри куба, если откачать весь воздух?»

Давление будет определяться из закона Стефана-Больцмана для абсолютно чёрного тела:

$$P = R^*/c = 6 \cdot T^4/c = 10^{-6} \text{н/м}^2 = 10^{-11} \text{атм} = 1.3 \cdot 10^{-14} \text{мм.рт.ст.}$$

Такая колоссальная разность появляется вследствие того, что в случае отсутствия газа внутри излучает лишь поверхность куба, а в случае присутствия газа - весь объём газа внутри.

Поскольку МКТ базируется на экспериментальных результатах, необходимо остановиться на анализе этих экспериментов, но сначала сделаем следующий мысленный эксперимент.

Итак, что будет если сделать микроскопическую дырку в рассматриваемом выше кубе? Первая же молекула кислорода, которая окажется у этой дыры, испытает недостаток фотонов с этой стороны и поглотив фотон, вылетит со скоростью, близкой к рассчитанной выше 548 м/с (в реальном эксперименте, всегда меньше из-за низкого вакуума – обычно это форвакуум с остаточным давлением 10^{-3} - 10^{-4} мм.рт.ст.). Так как, в действительности, мы имеем Планковское распределение по энергиям, то экспериментатор получает соответствующее распределение по скоростям.

А теперь, детально проанализируем с позиций МКТ опыт О.Штерна с испарением серебра, который ознаменовал победу МКТ [6]. Температура плавления серебра при атмосферном давлении составляет $T=1234\text{K}$ (961C). Штерн же использовал $T=1498\text{K}$ (1225C). Возникает вопрос, если температура кипения серебра равна $T=2433 \text{ K}$, каким же образом происходит испарение? Да точно также, как вода оставленная в стакане при комнатной температуре испаряется со временем, хотя кипит при 100C . В распределении Максвелла всегда присутствуют часть атомов(молекул) температура которых выше температуры кипения. Это означает, что при расчёте среднеквадратичной скорости нужно брать не $T=1225\text{K}$, а температуру кипения серебра. Но это неверные рассуждения, поскольку чтобы испарить вещество, предварительно нагретое до температуры кипения, необходимо затратить дополнительное количество тепла, называемое теплотой испарения. Давайте теперь сделаем правильный расчёт. Вычислим полное количества тепла, необходимое чтобы испарить один моль серебра и поделим эту величину на число

Авогадро. Таким образом, находится необходимое количество тепла, чтобы испарить один атом. Расчёт даёт величину среднеквадратичной скорости 2200 м/с. О.Штерн получил среднее значение 600 м/с. Так подтверждением чего является данный результат?

Что же в таком случае наблюдал Броун? А Броун наблюдал тот самый квантомеханический эффект, когда сам наблюдатель влияет на результат эксперимента, так как температура его тела и масса значительно отличается от жидкости. Попросту говоря, перемещение рук и тела Броуна создавало градиент фотонов, который изменялся во времени и пространстве.

Таким образом:

- температура есть не что иное, как максимум энергии фотонов в распределении Планка и определяется по закону Вина
- давление в газах есть не что иное, как давление инфракрасных фотонов
- теплоёмкость любого тела имеет две составляющие: фотонную и молекулярную (атомарную)
- молекулы газа, твёрдого тела или жидкости, являются своеобразными накопителями тепловой энергии, а фотоны – накопителями и переносчиками энергии

Вывод о том, что давление в газах создаётся фотонами на первый взгляд кажется шокирующим, но после ознакомления с работой кандидата технических наук Ю.А.Мучулаева [6], вы будете шокированы обратным – а результаты его работы до сих пор ни Российская, ни Белорусская Академия Наук объяснить не может.

В заключении несколько необычных выводов:

- при сонолюминесценции образуются вакуумные полости с температурой близкой к абсолютному нулю, а вытесненные на периферию фотоны создают громадное давление, которое разгоняет и сталкивает в центре молекулы жидкости. При правильном подборе параметров, возможно получение управляемого термоядерного синтеза. Аналогом является инерционное сжатие мишени лазерным пучком.
- ветер дует из-за того, что неравномерный нагрев создаёт градиент в давлении фотонов и под действием этого происходит перемещение фотонов и как вторичный эффект, перенос вещества
- температура внутри молекулы ДНК должна быть очень низкой, так как инфракрасные фотоны из-за своих размеров не проникают внутрь. Это вызывает её деформацию и скручивание.
- звук - это в первую очередь распространение фотонной волны, состоящей из совокупности инфракрасных фотонов имеющих распределение по скоростям и модулированных частотой внешнего устройства (динамик, к примеру). Это связано с тем, что скорость механического перемещения внешнего устройства на много меньше скорости света и фотон играет роль

посредника. Колебание молекул газа - это вторичное явление (Рис 3). Скорость распространения такой волны определяется процессами распространения инфракрасных фотонов при данной температуре в конкретной среде и частотой внешнего устройства, и **эта скорость есть скорость звука**.

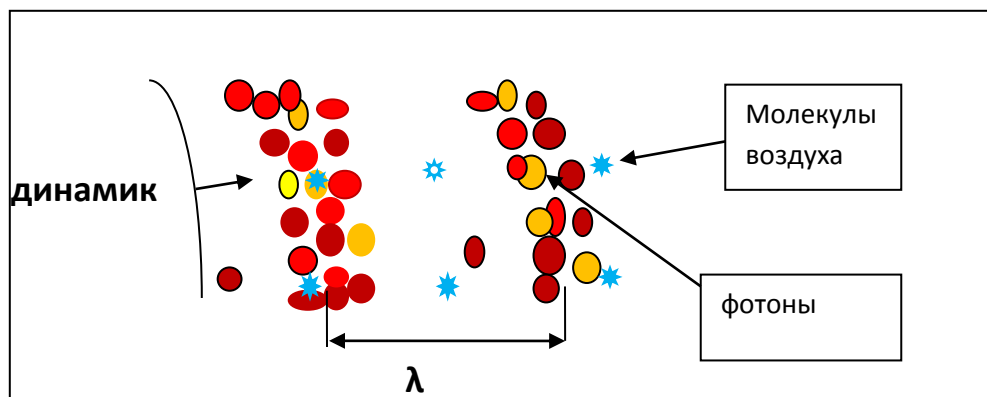


Рис. 3 Скорость перемещения диафрагмы динамика в звуковом диапазоне $20\text{-}2 \cdot 10^4$ гц составляет примерно от 0.02 до 20 м/с, а скорость звука – 331 м/с

Данное утверждение наконец-то можно проверить, благодаря созданию квантового каскадного лазера с перенастраиваемой длиной волны до 9.5 микрон, правда газ придётся немного подогреть до 33С.

Следует отметить, что при подсчёте числа соударений молекул кислорода в 1 секунду была использована скорость света $2.998 \cdot 10^8$ м/с, но правильно использовать скорость звука, так как предположение о том, что взаимодействие фотона с молекулой мгновенное является очень грубым. В результате для смещения молекулы, а точнее говоря внешнего электрона, между соударениями получаем вместо $1.14 \cdot 10^{-17}$ величину 10^{-11} м, которая примерно в 30 раз меньше диаметра молекулы и в 300 раз меньше расстояния между молекулами. Однако данная ошибка, которая была сделана преднамеренно, ничуть не меняет результаты и выводы.

Такое сильное различие в скоростях тепловых фотонов в сравнении со световыми связано с тем, что энергетические уровни молекул газа подстраиваются фотонами в унисон для каждой температуры и мы имеем каждый раз сильно поглощающую среду. Процесс распространения фотонов в такой среде связан с непрерывным поглощением и испусканием, что уже больше похоже на диффузию. Таким образом, теплоёмкость газа оказывает решающую роль на скорость звука при прочих равных условиях. В реальной жизни мы каждый раз сталкиваемся с этим эффектом, когда воздух меняет влажность.

Вначале было слово, гласит Библия, что можно теперь интерпретировать так – вначале был свет, определённым образом промодулированный Создателем. Проще говоря, он рассмеялся.

14 Октября 2011г.

Список используемой литературы:

1. <http://www.reliabilitydirectstore.com/Infrared-Thermometers-s/30.htm?gclid=CM6x0cPb9asCFdAEQAodeAIFKQ>
2. Курс общей физики, Том 3, И.В. Савельев, Москва «НАУКА» 1982 г.
3. Справочник по элементарной физике, Н.И.Кошкин и М.Г.Ширкевич, Москва «НАУКА» 1976 г.
4. Том 5 курса системы открытого образования "Физика в техническом университете" КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ, Л.К. Мартинсон, Е.В. Смирнов, МГТУ им. Баумана, кафедра физики, <http://fn.bmstu.ru/phys/bib/physbook/tom5/content.htm>
5. <http://mdito.pspu.ru/nfpk/um17/Shtren.html>
6. НЕОЖИДАННЫЙ РЕЗУЛЬТАТ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СКОРОСТИ ВЫХОДА МОЛЕКУЛ ИЗ ЖИДКОСТИ ПРИ ИСПАРЕНИИ, Доцент, кандидат технических наук Мучулаев Ю.А. <http://314159.ru/muchulaev/muchulaev1.htm>

All rights reserved

Все права зарезервированы