

Лекция 11.

Уравнение состояния термодинамической системы. Уравнение Клапейрона-Менделеева. Идеально-газовый термометр. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории. Равномерное распределение энергии по степеням свободы молекул. Внутренняя энергия идеального газа. Эффективный диаметр и средняя длина свободного пробега молекул газа. Экспериментальные подтверждения молекулярно-кинетической теории.

Уравнение состояния термодинамической системы описывает зависимость между параметрами системы. Сами параметры являются функциями состояния, т.е. их значения не зависят от того, каким образом система пришла в это состояние, а только от самого состояния.

Параметрами состояния являются – давление, объём, температура, количество вещества. В общем виде уравнение состояния - это функциональная зависимость $F(p, V, T) = 0$.

Для большинства газов, как показывает опыт, при комнатной температуре и давлении около 10^5 Па достаточно точно выполняется уравнение Менделеева-Клапейрона

$$pV = \nu RT$$

p – давление (Па), V – занимаемый объём (м^3), $R=8,31$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная, T – температура (К).

Моль вещества – количества вещества, содержащее число атомов или молекул, равное числу Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ (Столько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C). Пусть m_0 – масса одной молекулы (атома), N – количество молекул, тогда $m = Nm_0$ – масса газа, $\mu = N_A m_0$ – молярная масса вещества. Поэтому количество молей вещества равно

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{Nm_0}{N_A m_0} = \frac{m}{\mu}.$$

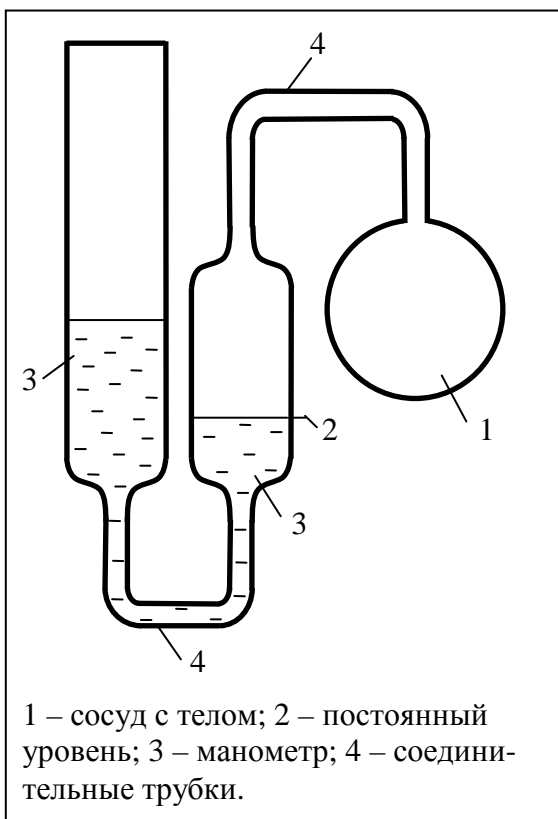
Газ, параметры которого удовлетворяют уравнению Клапейрона-Менделеева, является *идеальным* газом. Наиболее близки по свойствам к идеальному – водород и гелий.

Идеально-газовый термометр.

Газовый термометр постоянного объема состоит из термометрического тела – порции идеального газа, заключенного в сосуд, который с помощью трубки соединен с манометром.

С помощью газового термометра можно опытным путём установить связь между температурой газа и давлением газа при некотором фиксированном объеме. Постоянство объема достигается тем, что вертикальным перемещением левой трубки манометра уровень в его правой трубке доводят до опорной метки и измеряют разность высот уровней жидкости в манометре. Учет различных поправок (например, теплового расширения стеклянных деталей термометра, адсорбции газа и т.д.) позволяет достичь точности измерения температуры газовым термометром постоянного объема, равной 0,001 К.

Газовые термометры имеют то преимущество, что определяемая с их помощью температура при *малых плотностях* газа не зависит от его природы, а шкала такого термометра хорошо совпадает с абсолютной шкалой температур, определяемой с помощью идеально-газового термометра.



Таким способом определённая температура связана с температурой в градусах Цельсия соотношением $T = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$ К.

Нормальные условия состояния газа – состояние, при котором давление равно нормальному атмосферному $p_0 = 101325 \text{ Па} \approx 10^5 \text{ Па}$ и температура $T = 273,15 \text{ К}$.

Из уравнения Менделеева-Клапейрона следует, что объём 1 моля газа при нормальных условиях $V = \frac{\nu RT}{p} \approx 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

ОСНОВЫ МКТ

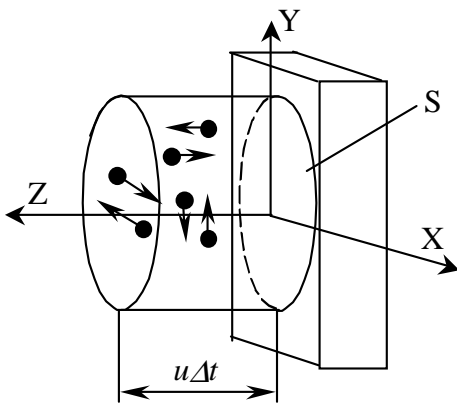
Молекулярно-кинетическая теория (МКТ) рассматривает термодинамические свойства газов с точки зрения их молекулярного строения. Молекулы находятся в постоянном беспорядочном тепловом движении, постоянно сталкиваясь с друг другом. При этом они обмениваются импульсом и энергией.

Давление газа.

Рассмотрим механическую модель газа, находящегося в термодинамическом равновесии со стенками сосуда. Молекулы упруго сталкиваются не только друг с другом, но и со стенками сосуда, в котором находится газ.

В качестве идеализации модели, заменим атомы в молекулах материальными точками. Величина скорость всех молекул предполагается *одинаковой*. Также предполагаем, что материальные точки не взаимодействуют друг с другом на расстоянии, поэтому потенциальную энергию такого взаимодействия принимаем нулевой.

Пусть $n = \frac{N}{V}$ – концентрация молекул газа, T – температура газа, u – средняя скорость



поступательного движения молекул. Выберем систему координат так, чтобы стенка сосуда лежала в плоскости XY, а ось Z была направлена перпендикулярно стенке внутрь сосуда. Рассмотрим удары молекул о стенки сосуда. Т.к. удары упругие, то после удара о стенку импульс молекулы меняет направление, но его величина не меняется.

За период времени Δt до стенки долетят только те молекулы, которые находятся от стенки на расстоянии не далее, чем $L = u \cdot \Delta t$. Общее число молекул в цилиндре, с площадью основания S и высотой L , объём которого равен $V = LS = u \cdot \Delta t \cdot S$ равно $N = n \cdot V = n \cdot u \cdot \Delta t \cdot S$.

В данной точке пространства можно условно выделить три различных направления движения молекул, например, вдоль осей X, Y, Z. Молекула может двигаться вдоль каждого из направлений «вперед» и «назад».

Поэтому по направлению к стенке, будут двигаться не все молекулы в выделенном объёме, а только шестая часть от их общего числа. Следовательно, количество молекул, которые за время Δt ударятся о стенку:

$$N_1 = N/6 = n \cdot u \cdot \Delta t \cdot S/6.$$

Изменение импульса молекул при ударе равно импульсы силы, действующей на молекулы со стороны стенки - с такой же по величине силой молекулы действуют на стенку

$$\Delta P_Z = P_{2Z} - P_{1Z} = F \cdot \Delta t,$$

или

$$N_1 \cdot m_0 \cdot u - (-N_1 \cdot m_0 \cdot u) = F \cdot \Delta t, \quad 2 \cdot N_1 \cdot m_0 \cdot u = F \cdot \Delta t, \quad \frac{n \cdot u \cdot \Delta t \cdot S}{6} \cdot 2 \cdot m_0 \cdot u = F \cdot \Delta t,$$

$$\frac{1}{3} n \cdot m_0 u^2 = \frac{F}{S}.$$

Откуда находим давление газа на стенку: $p = \frac{F}{S} = \frac{1}{3} n \cdot m_0 u^2 = \frac{2}{3} n \cdot W_k^{пост}$,

где $W_K^{пост} = \frac{m_0 u^2}{2}$ - кинетическая энергия материальной точки (поступательного движения молекулы). Следовательно, давление такого (механического) газа пропорционально кинетической энергии поступательного движения молекул (центра масс молекулы)

$$p = \frac{2}{3} n W_K^{пост} .$$

Это уравнение называется *основным уравнением МКТ*.

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Количество степеней свободы тела i называется минимальное количество координат, которые надо задать для однозначного определения положения тела.

Для материальной точки – это три координаты (x, y, z) – поэтому количество степеней свободы для материальной точки равно $i=3$.

Для двух материальных точек, соединенных жестким стержнем постоянной длины, необходимо задать 5 координат: 3 координаты для одной точки и 2 угла для определения положения второй точки относительно первой. Поэтому в этом случае количество степеней равно $i=5$.

Максимально возможное количество степеней свободы, связанных с движением в пространстве, равно 6.

Вещество	Химическое обозначение	Молярная масса μ , кг/моль	Число степеней свободы одной молекулы i
Атомарный водород	H	$1 \cdot 10^{-3}$	3
Молекулярный водород	H ₂	$2 \cdot 10^{-3}$	5
Гелий	He	$4 \cdot 10^{-3}$	3
Неон	Ne	$20 \cdot 10^{-3}$	3
Атомарный азот	N	$14 \cdot 10^{-3}$	3
Молекулярный азот	N ₂	$28 \cdot 10^{-3}$	5
Атомарный кислород	O	$16 \cdot 10^{-3}$	3
Молекулярный кислород	O ₂	$32 \cdot 10^{-3}$	5
Аргон	Ar	$40 \cdot 10^{-3}$	3

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы гласит, что средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы при тепловом движении равна

$$W_1 = \frac{1}{2} kT .$$

где $k = \frac{R}{N_A} \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ - постоянная Больцмана (Дж/К). Поэтому полная кинетическая энергия одной молекулы, у которой число степеней свободы равно i определяется соотношением

$$W_K = i \cdot W_1 = \frac{i}{2} kT .$$

Замечание. Кроме степеней свободы, связанных с движением тела в пространстве, могут существовать и степени свободы, связанные с собственными колебаниями тела. Их принято называть колебательными степенями свободы. При колебательных степенях свободы надо учитывать и потенциальную и кинетическую энергии колебаний, поэтому на одну *колебательную* степень свободы приходится энергия kT .

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы равна, очевидно, кинетической энергии движения центра масс (как точки), поэтому:

$$\langle W_K^{пост} \rangle = \frac{3}{2} kT .$$

Средняя кинетическая энергия вращательного движения (вокруг центра масс) молекулы:

$$\langle W_K^{BPAИ} \rangle = \frac{i-3}{2} kT.$$

Подставим в основное уравнение МКТ выражение для $\langle W_K^{ПOCT} \rangle$

$$p = \frac{2}{3} n W_K^{ПOCT} = nkT.$$

Т.к. концентрация молекул $n = \frac{N}{V}$, полное число молекул $N = \nu N_A$, постоянная Больцмана

$k = \frac{R}{N_A}$, то получаем уравнение $p = \frac{\nu N_A}{V} \frac{R}{N_A} T$ или

$$pV = \nu RT.$$

Это уравнение Менделеева-Клапейрона, справедливое для идеального газа. Следовательно, механическая модель газа, в котором молекулы заменены материальными точками, не взаимодействующими на расстоянии друг с другом, является идеальным газом. Поэтому говорят, что *идеальный газ состоит из материальных точек, не взаимодействующих друг с другом на расстоянии*.

Средний квадрат скорости, одинаковый для всех молекул можно определить из соотношения

$$\langle W_K^{ПOCT} \rangle = \frac{3}{2} kT = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} \text{ или } \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m_0}.$$

Средней квадратичной скоростью называется величина

$$v_{KB} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

Так как у идеального газа отсутствует потенциальная энергия взаимодействия молекул, то *внутренняя энергия равна суммарной кинетической энергии всех молекул*:

$$U = \sum_N W_K = N W_K = \nu \cdot N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} \nu \cdot RT.$$

$$U = \nu \cdot \frac{i}{2} RT = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{i}{2} RT.$$

Из этого соотношения следует, как и предполагалось, что температура – это мера внутренней энергии идеального газа.

Закон Дальтона.

Пусть газ представляет смесь различных идеальных газов (например, трех) с концентрациями n_1, n_2, n_3 , находящихся при одинаковой температуре. Тогда суммарная концентрация смеси равна сумме концентраций каждого из газов $n = n_1 + n_2 + n_3$.

Действительно, $n = \frac{N}{V} = \frac{N_1 + N_2 + N_3}{V} = \frac{n_1 \cdot V + n_2 \cdot V + n_3 \cdot V}{V} = n_1 + n_2 + n_3$.

Парциальным давлением газа называется давление газа, которое он имел бы в отсутствие других газов при тех же объеме и температуре.

Закон Дальтона гласит, что *давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений газов смеси*

$$p = nkT = (n_1 + n_2 + n_3)kT = n_1 kT + n_2 kT + n_3 kT = p_1 + p_2 + p_3.$$

Давление газовой смеси определяется только концентрацией газов и температурой смеси.

Пример. Определить среднюю молярную массу смеси, состоящей из $\alpha_1 = 75\%$ азота и $\alpha_2 = 25\%$ кислорода.

Решение. По закону Дальтона давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений каждого из газов $p = p_1 + p_2$. С другой стороны, из уравнения Менделеева – Клапейрона для смеси:

$$p = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V}, \text{ где } m = m_1 + m_2 \text{ – суммарная масса смеси,}$$

и для каждого из газов можно найти парциальное давление $p_1 = \frac{m_1}{\mu_1} \cdot \frac{RT}{V}$, $p_2 = \frac{m_2}{\mu_2} \cdot \frac{RT}{V}$.

Откуда $\frac{m_1 + m_2}{\mu} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{m_1}{\mu_1} \cdot \frac{RT}{V} + \frac{m_2}{\mu_2} \cdot \frac{RT}{V}$. Следовательно,

$$\mu = \frac{(m_1 + m_2)\mu_1\mu_2}{m_1\mu_2 + m_2\mu_1} = \frac{m\mu_1\mu_2}{\alpha_1 m\mu_2 + \alpha_2 m\mu_1} = \frac{\mu_1\mu_2}{\alpha_1\mu_2 + \alpha_2\mu_1}.$$

$$\mu = \frac{\mu_1\mu_2}{\alpha_1\mu_2 + \alpha_2\mu_1} = \frac{28 \cdot 10^{-3} \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{0,75 \cdot 32 \cdot 10^{-3} + 0,25 \cdot 28 \cdot 10^{-3}} \approx 28,9 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль. } \clubsuit$$

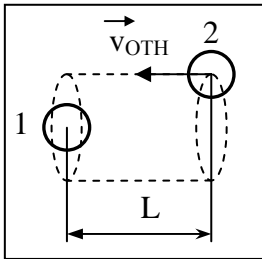
Замечание. Смесь газов, приведенная в задаче близка по составу к обычному воздуху. Поэтому можно для воздуха принять $\mu_{\text{воздуха}} \approx 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$.

Длина свободного пробега молекулы.

Длина свободного пробега молекулы λ - это среднее расстояние, которое пролетает молекула между двумя последовательными столкновениями с другими молекулами.

Замечание. Если молекула чаще сталкивается с другими молекулами, чем со стенками сосуда, то это означает, что размеры сосуда много больше длины свободного пробега.

Рассмотрим газ, состоящий из одинаковых молекул. Размерами молекул *не пренебрегаем*, но средние значения величин скоростей молекул считаем одинаковыми.



Две молекулы столкнутся, если центр одной из них находится на расстоянии не большем, чем $d=2r$ от центра другой при их встречном движении (r – радиус молекулы). Пусть одна из них покоится, а вторая налетает с относительной скоростью v_{OTN} . Рассмотрим прямой цилиндр, связанный с этой покоящейся молекулой, определяемый условием, что внутри цилиндра не должно быть других молекул. Если объем этого цилиндра $V_0 = L\pi d^2$ (L – расстояние до соседней молекулы), то объем всего газа можно определить как $V=N \cdot V_0$, где N – количество молекул. Тогда концентрация молекул

$n = \frac{N}{V} = \frac{N}{NV_0} = \frac{1}{V_0} = \frac{1}{L\pi d^2}$. Откуда получаем, что $L = \frac{1}{\pi d^2 n}$.

Если λ - длина свободного пробега, то время между двумя последовательными столкновениями не зависит от системы отсчета. Пусть $\langle v \rangle$ - средняя скорость молекул, тогда

$$\Delta t = \frac{L}{v_{OTN}} = \frac{\lambda}{\langle v \rangle}, \text{ откуда } \lambda = \frac{\langle v \rangle}{v_{OTN}} L.$$

Относительная скорость двух молекул $\vec{v}_{OTN} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$, поэтому

$$(\vec{v}_{OTN})^2 = (\vec{v}_2 - \vec{v}_1, \vec{v}_2 - \vec{v}_1) = v_2^2 + v_1^2 - 2v_1v_2 \cos \alpha$$

Усредняем это выражение

$$\langle (\vec{v}_{OTN})^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle - 2\langle v_1v_2 \rangle \langle \cos \alpha \rangle$$

Для среднего значения должно выполняться $\int_0^{2\pi} \langle \cos \alpha \rangle d\alpha = \int_0^{2\pi} \cos \alpha d\alpha = 0$, откуда $\langle \cos \alpha \rangle = 0$.

Поэтому $\langle (\vec{v}_{OTN})^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle$, так как по предположению $\langle v_2^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle = \langle v^2 \rangle$.

Вообще-то, $\langle v^2 \rangle \neq \langle v \rangle^2$, но в грубом приближении можно записать $\langle v_{OTN} \rangle \approx \sqrt{2} \langle v \rangle$.

Окончательно, для длины свободного пробега молекул получаем формулу $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$.

Величина $\sigma = \pi d^2$ называется *эффективным сечением взаимодействия* молекул. Принято считать, что эта величина слабо зависит от температуры.

Длина свободного пробега молекул обратно пропорциональна концентрации молекул

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$$

Средняя частота соударений молекул газа между собой $\nu = \frac{\langle v \rangle}{\lambda} = \sqrt{2}\sigma n \langle v \rangle$.

Экспериментальные подтверждения молекулярно-кинетической теории.

Наиболее известными экспериментами, демонстрирующими молекулярную структуру вещества и подтверждающими молекулярно-кинетическую теорию, являются опыты Дюнуайе и Отто Штерна, выполненные соответственно в 1911 и 1920 годах. В этих опытах молекулярные пучки создавались путем испарения различных металлов, и поэтому молекулы исследуемых газов представляли собой атомы этих металлов. Такие эксперименты позволили проверить

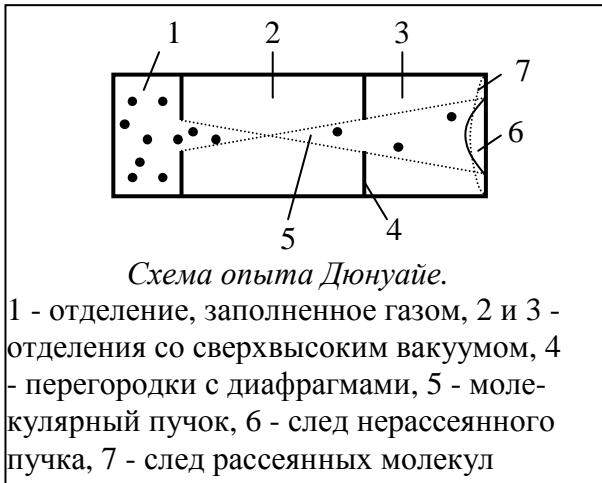


Схема опыта Дюнуайе.

1 - отделение, заполненное газом, 2 и 3 - отделения со сверхвысоким вакуумом, 4 - перегородки с диафрагмами, 5 - молекулярный пучок, 6 - след нерассеянного пучка, 7 - след рассеянных молекул

предсказания молекулярно-кинетической теории, которые она дает для случая газов, молекулы которых можно рассматривать как материальные точки (т.е. для одноатомных газов).

Схема опыта Дюнуайе с молекулярными пучками показана на рис. Стеклянный сосуд, материал которого выбирался таким, чтобы обеспечивать высокий вакуум, был разделен на три отделения 1, 2 и 3 двумя перегородками с диафрагмами 4. В отделении 1 находился газ, в качестве которого в данном эксперименте были использованы пары натрия, полученные при его нагревании. Молекулы этого газа могли свободно пролетать через отверстия в диафрагмах, коллимиру-

ющих молекулярный пучок 5, то есть позволяющие ему проходить только в пределах малого телесного угла. В отделениях 2 и 3 был создан сверхвысокий вакуум, такой, чтобы атомы натрия могли пролетать их без столкновений с молекулами воздуха.

Нерассеянный молекулярный пучок оставлял на торцевой стенке сосуда след 6. Но даже в случае сверхвысокого вакуума имело место рассеяние молекулярного пучка на краях диафрагм 4. Поэтому на торцевой стенке сосуда имелась область «полутени» 7, в которой оставляли следы частицы, претерпевшие рассеяние. По мере ухудшения вакуума в отделении 3 область 7 увеличивалась. По величине размытости следа рассеянных атомов натрия можно было оце-

нить длину их свободного пробега. Такие оценки были проведены Максом Борном на основании результатов опытов, аналогичных опыту Дюнуайе.

Одними из самых знаменитых опытов с молекулярными пучками были эксперименты Штерна, в которых впервые удалось осуществить прямые измерения молекулярных скоростей. Наиболее известная схема опыта Штерна показана на рисунке. Платиновая нить 1, на которую была нанесена капля серебра, находилась на оси двух коаксиальных цилиндров 2 и 3, причём в цилиндре 2 имела щель, параллельная его оси. Цилиндры могли вращаться вокруг своей оси. В опытах Штерна угловая скорость их вращения составляла 2...3 тысячи оборотов в минуту.

При пропускании через платиновую нить электрического тока она разогревалась до максимальной температуры порядка 1200 °С. В результате чего серебро начинало испаряться, и его атомы пролетали через щель 4 цилиндра 2, затем оседали на поверхности цилиндра 3, остав-

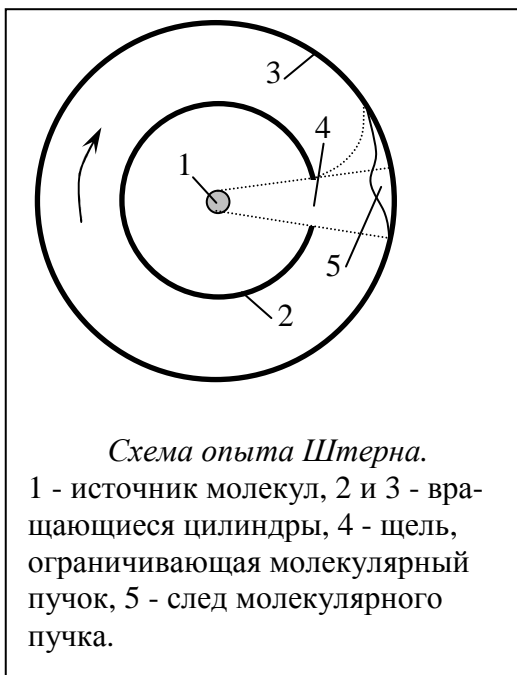


Схема опыта Штерна.

1 - источник молекул, 2 и 3 - вращающиеся цилиндры, 4 - щель, ограничивающая молекулярный пучок, 5 - след молекулярного пучка.

ставляя на нём след 5. Для не вращающихся цилиндров, атомы серебра, двигаясь прямолинейно,

более-менее равномерно оседали на поверхности внешнего цилиндра, внутри сектора, соответствующего прямолинейному их распространению. Вращение цилиндров приводило к искривлению траектории молекул в системе отсчёта, связанной с цилиндрами и, как следствие, к изменению положения атомов серебра, осевших на внешний цилиндр.

Анализируя плотность осевших молекул, можно было оценить характеристики распределения молекул по скоростям, в частности, максимальную и минимальную скорости, соответствующие краям следа, а также найти наиболее вероятную скорость, соответствующую максимуму плотности осевших молекул.

При температуре нити 1200 °С среднее значение скорости атомов серебра, полученное после обработки результатов опытов Штерна, оказалось близким к 600 м/с, что вполне соответствует значению средней квадратичной скорости, вычисленному по формуле $v_{KB} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$.