

**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 Клапейрона-Менделеева

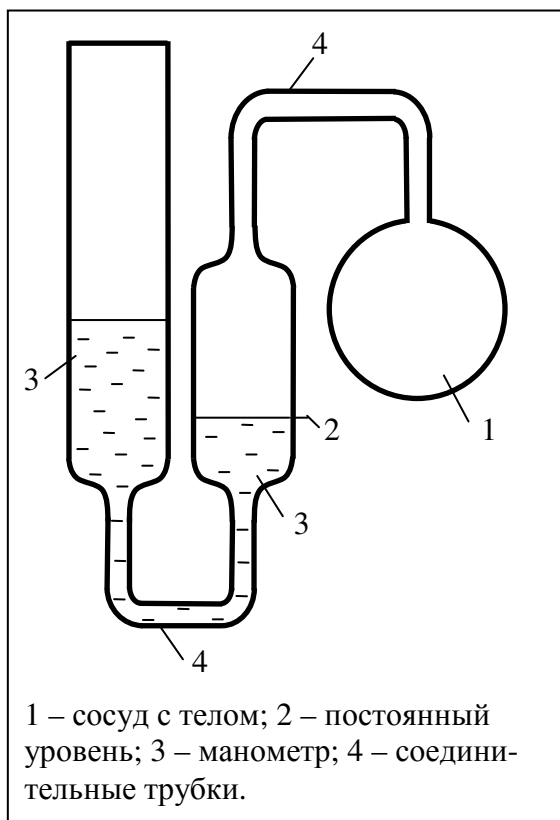
$$pV = \nu RT$$

$p$  – давление (Па),  $V$  – занимаемый объём ( $\text{м}^3$ ),  $R = 8,31$  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  $^{12}\text{C}$ ). Пусть  $m_0$  – масса одной молекулы (атома),  $N$  – количество молекул, тогда  $m = Nm_0$  – масса газа,

$$\mu = N_A m_0 \text{ – молярная масса вещества. Количество молей вещества } \nu = \frac{N}{N_A} = \frac{Nm_0}{N_A m_0} = \frac{m}{\mu}.$$

Газ, параметры которого удовлетворяют уравнению Клапейрона-Менделеева, является идеальным газом. Наиболее близкие 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. Измеряемая физическая величина (термометрический признак), обеспечивающая определение температуры, и давление 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  $T = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15 \text{ К}$ .

*Нормальные условия состояния газа* – давление  $p = 101325 \text{ Па} \approx 10^5 \text{ Па}$  и температура  $T = 273,15 \text{ К}$ .

Объем 1 моля газа при нормальных условиях  $V = \frac{\nu RT}{p} \approx 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ .

### Основы МКТ

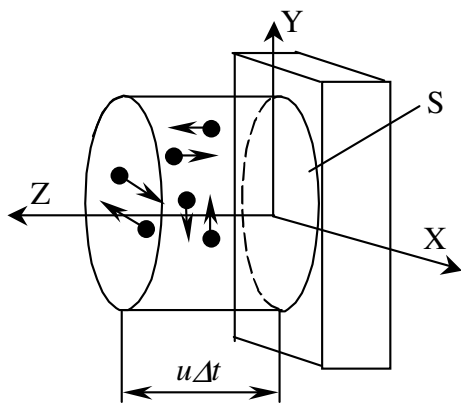
Молекулярно-кинетическая теория (МКТ) рассматривает термодинамические свойства газов с точки зрения их молекулярного строения. Молекулы находятся в постоянном беспорядочном тепловом движении, при котором они обмениваются импульсом и энергией.

### Давление газа.

Рассмотрим механическую модель газа, находящегося в термодинамическом равновесии со стенками сосуда. При этом молекулы упруго сталкиваются со стенками сосуда.

Молекулы заменим материальными точками, которые движутся с одинаковой скоростью. Потенциальной энергии взаимодействия между точками нет. Пусть  $n$  – концентрация молекул газа (количество молекул, содержащихся в единице объема газа),  $T$  – температура газа,  $u$  – средняя скорость поступательного движения молекул. Выберем систему координат таким образом, что стенка сосуда лежит в плоскости  $XY$ , а ось  $Z$  перпендикулярна стенке.

После упругого удара о стенку импульс молекулы меняет направление на обратное не



изменяя своей длины. За период времени  $\Delta t$  до стенки долетят только те молекулы, которые находятся от стенки на расстоянии не далее, чем  $L = u\Delta t$ . Общее число молекул в цилиндре, с площадью основания  $S$  и высотой  $L$  (объем которого равен  $LS = u\Delta t S$ ) равно  $N = nu\Delta t S$ .

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, в направлении к стенке, могут двигаться не все молекулы, а только шестая часть от их общего числа. Следовательно, количество молекул, которые за время  $\Delta t$

ударятся о стенку:

$$N_1 = N/6 = nu\Delta t S/6.$$

Изменение импульса молекул равно импульсу силы, действующей на молекулы со стороны стенки (с такой же силой молекулы действуют на стенку)

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

или

$$N_1 \cdot m_0 V - (-N_1 \cdot m_0 V) = F\Delta t,$$

$$2N_1 \cdot m_0 u = F\Delta t,$$

$$\frac{n \cdot u \cdot \Delta t \cdot S}{6} \cdot 2 \cdot m_0 u = F \cdot \Delta t,$$

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

Поэтому 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), т.е. давление пропорционально кинетической энергии

$$p = \frac{2}{3} n W_K^{пост}.$$

Это уравнение называется *основным уравнением МКТ* (молекулярно-кинетической теории).

### Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.

*Количеством степеней свободы* тела  $i$  называется минимальное число 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 возможно количество степеней свободы равно 6.

Вещество	Химическое обозначение	Молярная масса $\mu$ , Кг/моль	Число степеней свободы одной молекулы $i$
Атомарный водород	H	$1 \cdot 10^{-3}$	3
Молекулярный водород	H <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-3}$	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 <sub>2</sub>	$28 \cdot 10^{-3}$	5
Атомарный кислород	O	$16 \cdot 10^{-3}$	3
Молекулярный кислород	O <sub>2</sub>	$32 \cdot 10^{-3}$	5
Аргон	Ar	$40 \cdot 10^{-3}$	3

*Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы:* средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы при тепловом движении равна  $\frac{1}{2}kT$ .

где постоянная Больцмана определяется соотношением  $k = \frac{R}{N_A} \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

Поэтому полная кинетическая энергия одной молекулы, у которой число степеней свободы равно  $i$

$$W_k = \frac{i}{2} kT.$$

*Замечание.* При колебательных степенях свободы надо учитывать и потенциальную и кинетическую энергии, поэтому на одну *колебательную* степень свободы приходится энергия  $kT$ .

Средняя кинетическая энергия поступательного движения, приходящаяся на одну молекулу:

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

Средняя кинетическая энергия вращательного движения, приходящаяся на одну молекулу:

$$\langle W_k^{вращ} \rangle = \frac{i-3}{2} kT.$$

Подставим в основное уравнение МКТ выражение для  $\langle W_k^{пост} \rangle$

$$p = \frac{2}{3} n W_k^{пост} = nkT.$$

Т.к. концентрация молекул  $n = \frac{N}{V}$ , 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 Клапейрона-Менделеева для идеального газа. Следовательно, механическая модель газа, в котором молекулы заменены материальными точками, не взаимодействующими на

расстоянии друг с другом, являются идеальным газом. Поэтому *идеальный газ состоит из материальных точек, не взаимодействующих друг с другом на расстоянии.*

Средний квадрат скорости всех молекул можно определить из

$$\langle W_K^{пост} \rangle = \frac{3}{2} kT = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2},$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m_0}.$$

Средняя 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.

Внутренняя энергия идеального газа

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

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

Поэтому температура – это мера внутренней энергии идеального газа.

#### Закон Дальтона.

Пусть газ представляет смесь различных идеальных газов 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 отсутствии других газов при том же объеме и температуре.

**ЗАКОН ДАЛЬТОНА.** 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,

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

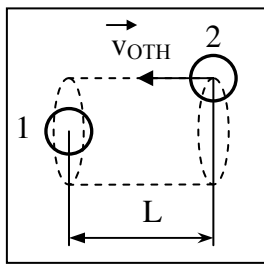
$$\mu = \frac{\mu_1 \mu_2}{\alpha_1 \mu_2 + \alpha_2 \mu_1} = \frac{28 \cdot 10^{-3} \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{0,75 \cdot 32 \cdot 10^{-3} + 0,25 \cdot 28 \cdot 10^{-3}} \approx 28,9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}. \clubsuit$$

*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** - Это среднее расстояние, которое пролетает молекула между двумя последовательными столкновениями с другими молекулами. Обозначим его  $\lambda$ .



**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. 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 объём этого цилиндра  $V_0 = L\pi d^2$  ( $L$  – расстояние до соседней молекулы), то объём всего газа можно определить как  $V = N \cdot V_0$ , где  $N$  – количество молекул концентрация молекул. Тогда концентрация молекул  $n = \frac{N}{V} = \frac{N}{NV_0} = \frac{1}{V_0} = \frac{1}{L\pi d^2}$ . Следовательно  $L = \frac{1}{\pi d^2 n}$ .

Если  $\lambda$  - 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  $\vec{v}_{OTN} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$ , откуда

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

Усредняем это выражение

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

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, очевидно,  $\langle v_2^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle = \langle v^2 \rangle$ .

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

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

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

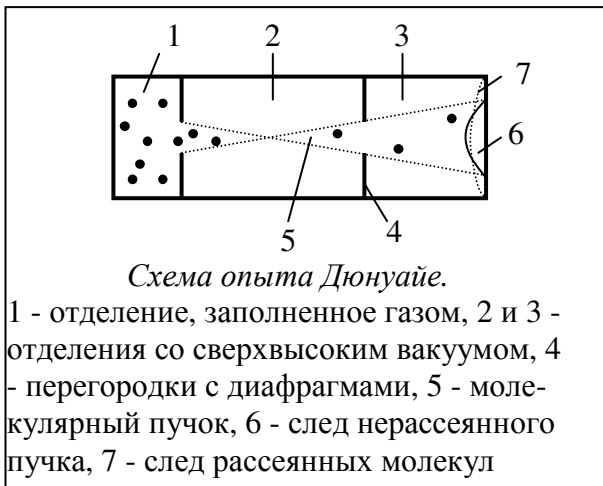
Длина свободного пробега молекул обратно пропорциональна концентрации молекул

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

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.

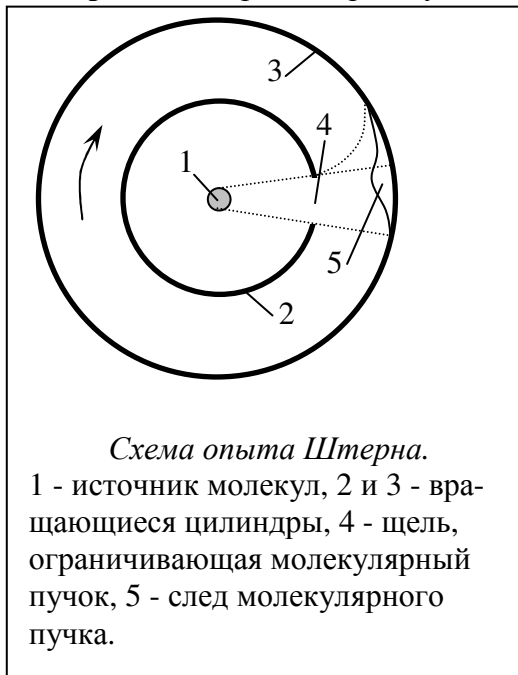
Наиболее известными экспериментами, демонстрирующими молекулярную структуру вещества и подтверждающими молекулярно-кинетическую теорию, являются опыты Джонса и Отто Штерна (1888 - 1969), выполненные соответственно в 1911 и 1920 годах. В этих опытах молекулярные пучки создавались путем испарения различных металлов, и поэтому молекулы исследуемых газов представляли собой атомы этих металлов. Такие эксперименты позволили проверить предсказания молекулярно-кинетической теории, которые она дает для случая газов, молекулы которых можно рассматривать как материальные точки, то есть для одноатомных газов.



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 имела 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 оценить длину их свободного пробега. Такие оценки были проведены Максом Борном (1882 - 1970) 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 рис. 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 этого серебро начинало испаряться, его атомы пролетали через щель 4 цилиндра 2 и оседали на поверхности цилиндра 3, оставляя 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  $v_{KB} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$ .

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