

# Лекция 11. Уравнения состояния термодинамической системы

Уравнения Клайперона-Менделеева.

Идеальный газовый термометр.

Основное уравнение МКТ.

Равномерное распределение энергии по степеням свободы молекул.

Внутренняя энергия идеального газа.

Эффективный диаметр и средняя длина свободного пробега молекул газа.

Экспериментальные подтверждения

МКТ

Не бойся, что не знаешь – бойся, что не учишься.

*Китайский афоризм*

Когда много учишься, то не только лицо, но и тело приобретает умное выражение.

*ФРИДРИХ НИЦШЕ*

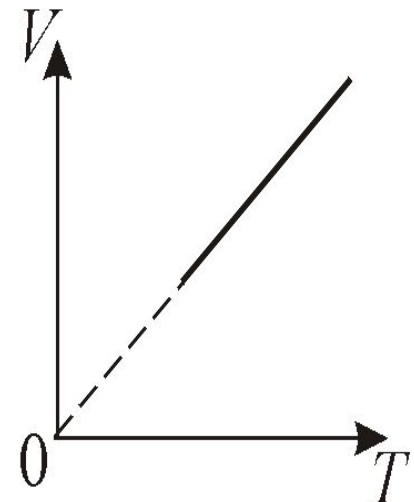
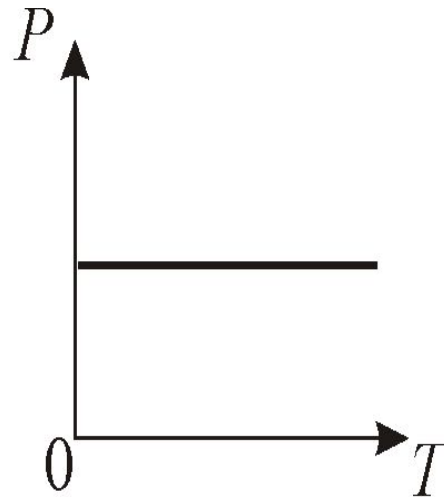
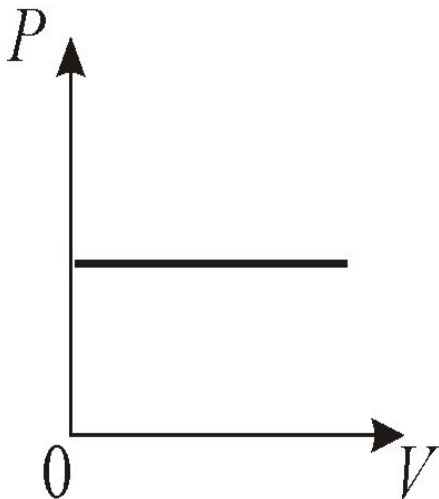
# **Изобарический процесс. $P = \text{const}$ .**

Изобарическим процессом называется процесс, протекающий при **постоянном давлении  $P$** .

Поведение газа при изобарическом процессе подчиняется **закону Гей-Люссака:**

$$V/T = \text{const}$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



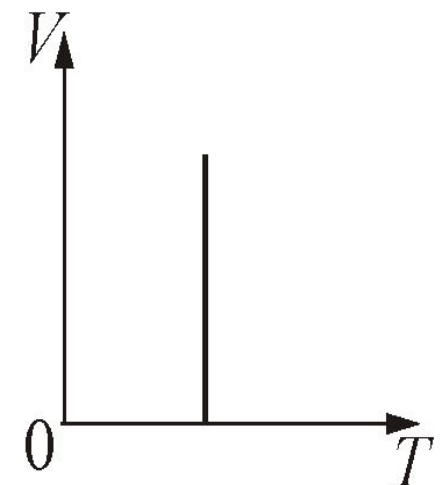
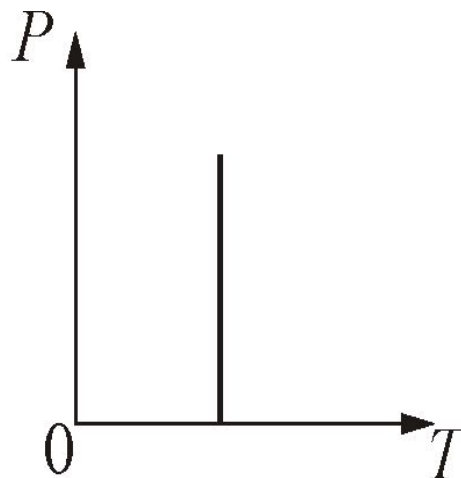
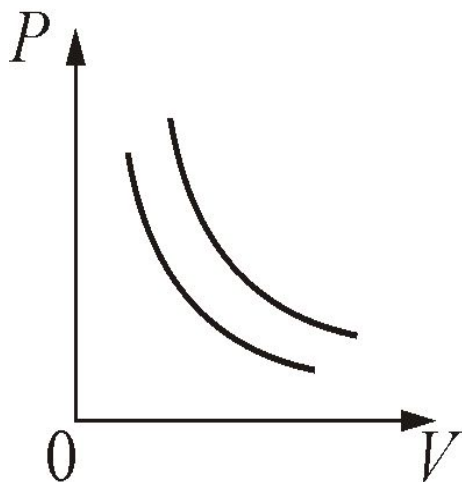
# ***Изотермический процесс. $T = const.$***

*Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной температуре  $T$ .*

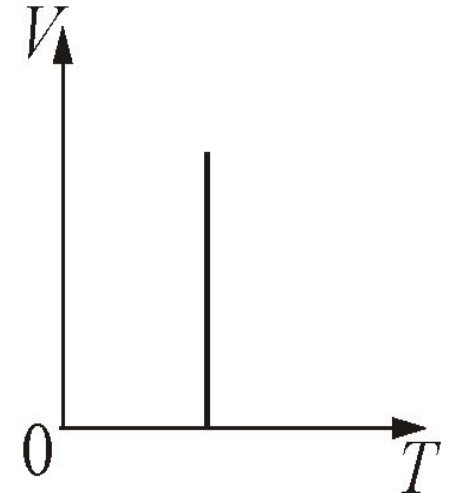
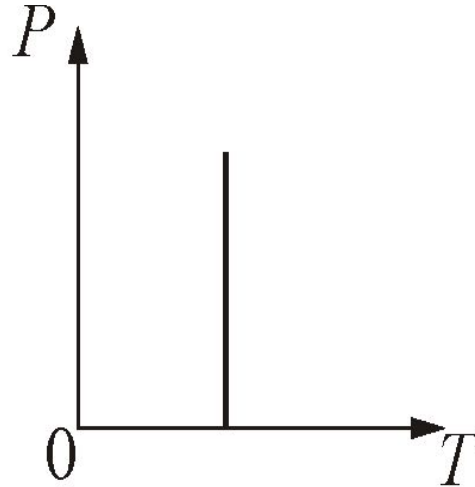
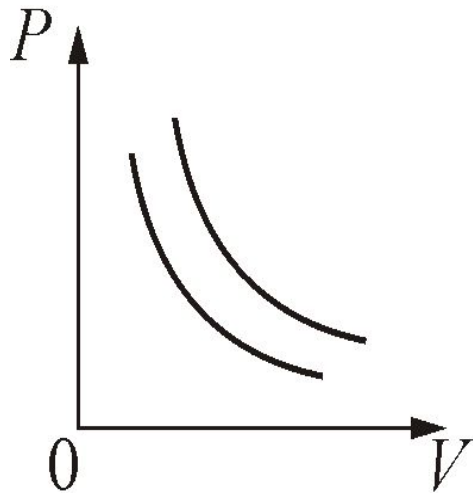
Поведение идеального газа при изотермическом процессе подчиняется **закону Бойля-Мариотта**:

$$PV = const$$

$$P_1V_1 = P_2V_2.$$



# Графики изотермического процесса на $PV$ , $PT$ и $VT$ диаграммах



**Уравнение изотермы:**  $P_1V_1 = P_2V_2$ .

# *Объединённый газовый закон* (Закон Клапейрона).

Совместив законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака можно получить, что **для данной массы газа**

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{PV}{T} = \text{const.}$$

Это *объединённый газовый закон Клапейрона.*

Менделеев объединил известные нам законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля с законом Авогадро. Уравнение, связывающее все эти законы, называется *уравнением Менделеева-Клапейрона* и записывается так:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

здесь  $\frac{m}{\mu}$  – число молей. Для одного моля можно записать

$$PV_{\mu} = RT$$

Если обозначить  $\frac{m}{V} = \rho$  – плотность газа, то

$$P = \frac{m}{\mu V} RT = \frac{\rho}{\mu} RT.$$

Если рассматривать **смесь газов**,  
заполняющих объём  $V$  при температуре  $T$ ,  
тогда можно найти **парциальные давления**:

$$P_1 = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V} \quad P_2 = \frac{m_2 RT}{\mu_2 V} \dots \quad P_n = \frac{m_n RT}{\mu_n V}$$



## *Закон Дальтона.*

Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений  $P$ , входящих в неё газов

$$P_{\text{см}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

( $P_i$  – давление, которое оказывал бы определённый газ из смеси, если бы он занимал весь объём).

$$P_{\text{ñi}} = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V} + \frac{m_2 RT}{\mu_2 V} = \frac{RT}{V} \left( \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right).$$

Так как согласно закону Дальтона:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

МОЖНО ЗАПИСАТЬ

$$PV = \left( \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_n}{\mu_n} \right) RT$$

– ЭТО *уравнение Менделеева-Клапейрона для смеси газов.*

# Термометры. Единица измерения температуры.

Наиболее естественно было бы использовать для измерения температуры определение

$$T = \frac{1}{3} \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$$

т.е. измерять среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул газа.

Однако это невозможно. Поэтому для определения температуры идеального газа

используется уравнение

$$PV = (m/\mu)RT.$$

Действительно, величины  $P$  и  $V$  легко поддаются измерению.

В качестве примера рассмотрим изображенный на рисунке простейший газовый термометр с постоянным давлением.

*Объем газа в трубке*  $V = \frac{nk}{P_0} T$

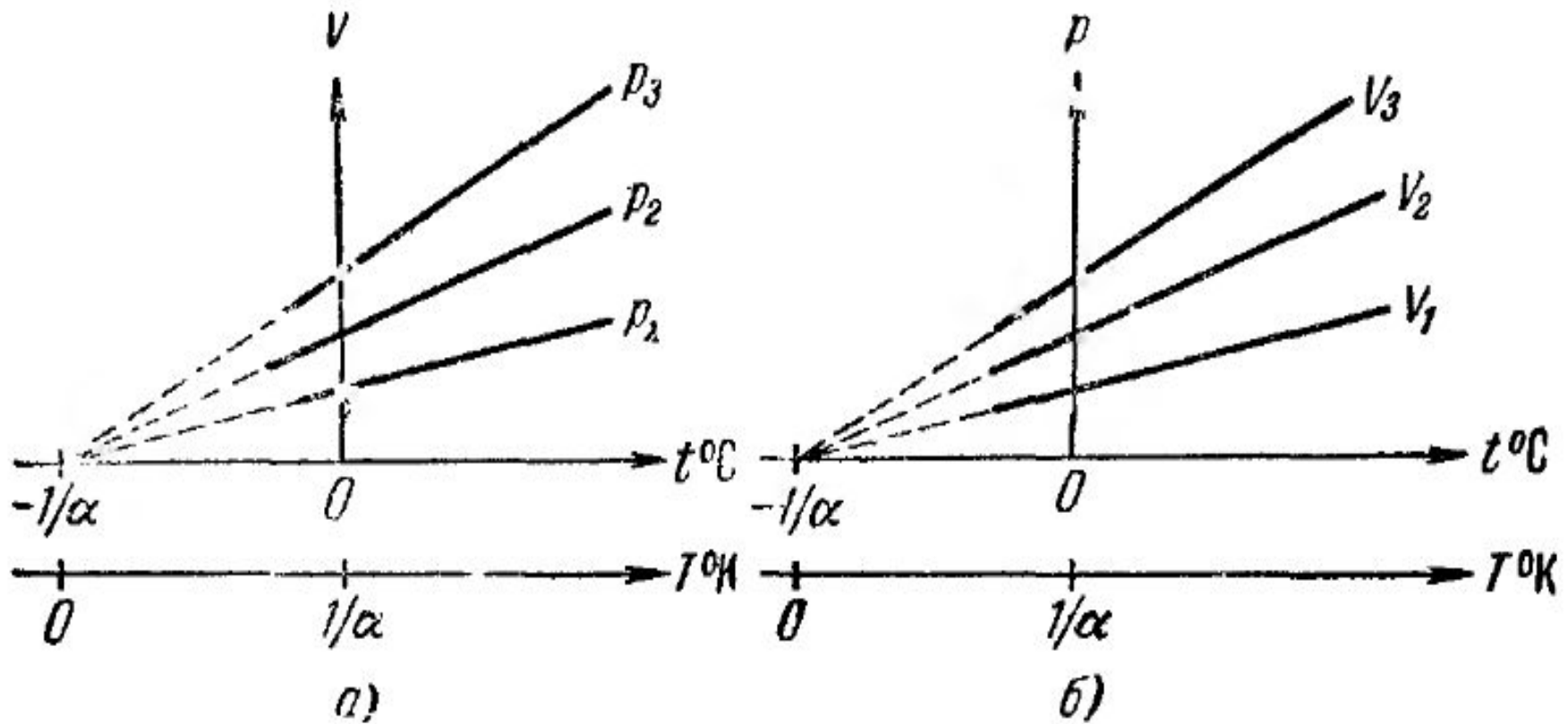
*пропорционален температуре*, а поскольку высота подъема ртутной капли пропорциональна  $V$ , то она пропорциональна и  $T$ .

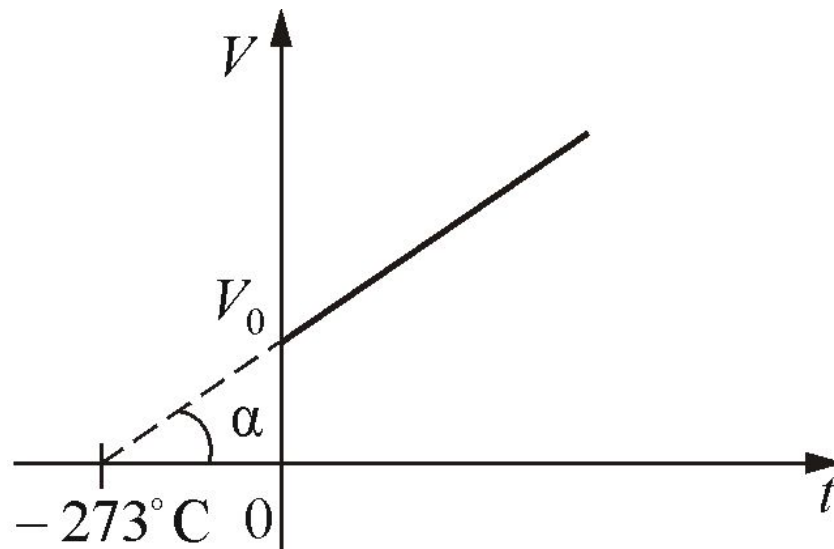


# Идеальный газовый термометр



# Зависимость давления и объема от температуры (изобара)





Если температура газа выражена в градусах Цельсия, то уравнение изобарического процесса записывается в виде

$$V = V_0(1 + \alpha t),$$

где  $\alpha = 1 / 273 \text{ град}^{-1}$  - температурный коэффициент объёмного расширения.

В физике и технике за *абсолютную шкалу температур принята **шкала Кельвина***, названная в честь знаменитого английского физика, **лорда Кельвина**.

1 К – одна из основных единиц системы СИ

Кроме того, используются и другие шкалы:

– ***шкала Фаренгейта*** (немецкий физик 1724 г.) – точка таянья льда  $32^{\circ}\text{F}$ , точка кипения воды  $212^{\circ}\text{F}$ .

– ***шкала Цельсия*** (шведский физик 1842г.) – точка таянья льда  $0^{\circ}\text{C}$ , точка кипения воды  $100^{\circ}\text{C}$ .

$$0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ К.}$$



По  
Фаренгейту

По  
Цельсию

Абсолютная  
Температура  
(по Кельвину)

Точка кипения — 212 °F

— 100 °C

— 373 K

Точка замерзания — 32  
— 0

— 0

— 300

— 273

— 200

— 100

— 100

— 200

Абсолютный нуль — 459

— 273

— 0

Так как  $\frac{mv^2}{2} \geq 0$  Всегда, то и ***T*** не может быть отрицательной величиной.

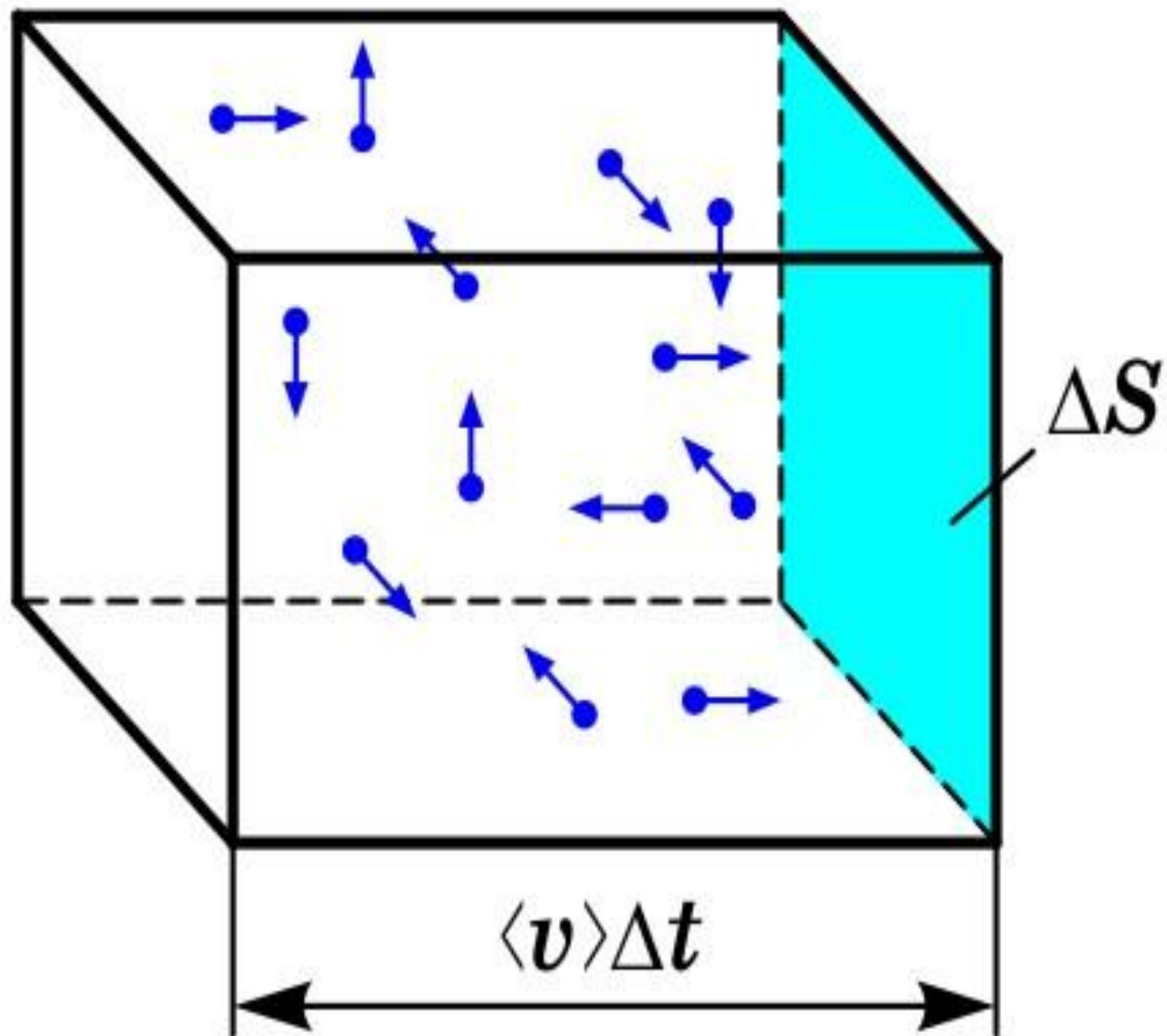
Своеобразие температуры заключается в том, что она ***не аддитивна*** (аддитивный – получаемый сложением).

Если мысленно разбить тело на части, то температура всего тела не равна сумме температур его частей (длина, объём, масса, сопротивление, и так далее – ***аддитивные величины***).

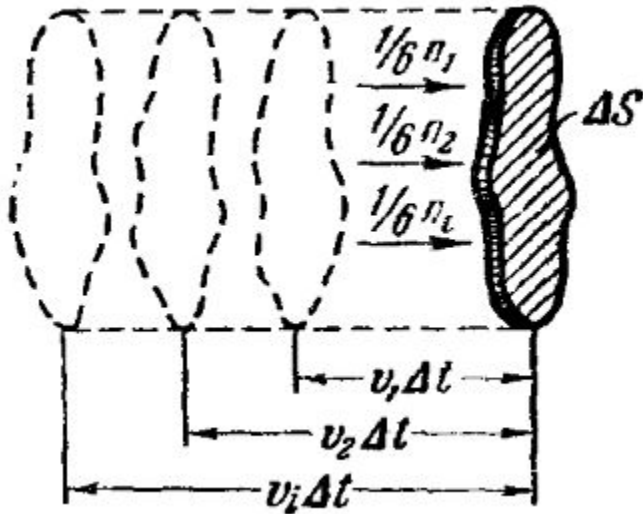
Поэтому температуру нельзя измерять, сравнивая её с эталоном.

# ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

(выражение через температуру)



## Число ударов молекул о стенку.



Для молекул, имеющих скорость  $v_i$

$$\text{за время } \Delta t \quad \Delta N_i = \frac{1}{6} n_i v_i \Delta S \Delta t.$$

полное число ударов молекул любых скоростей

$$\Delta N = \sum \Delta N_i = \frac{1}{6} \Delta S \Delta t \sum n_i v_i.$$

Заменяя  $\sum n_i v_i$  через  $n\bar{v}$ , получим:  $\frac{\Delta N}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{6} n\bar{v}$

$$\bar{v} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle,$$

Прошлая лекция:

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle,$$

***Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов*** иллюстрирует: ***давление газов определяется средней кинетической энергией поступательного движения молекул и их плотностью.***

*Основное уравнение молекулярно-кинетической теории* можно записать через температуру. Так как

$$P = 2/3n \langle E_k \rangle, \quad \langle E_k \rangle = 3/2kT$$

Отсюда

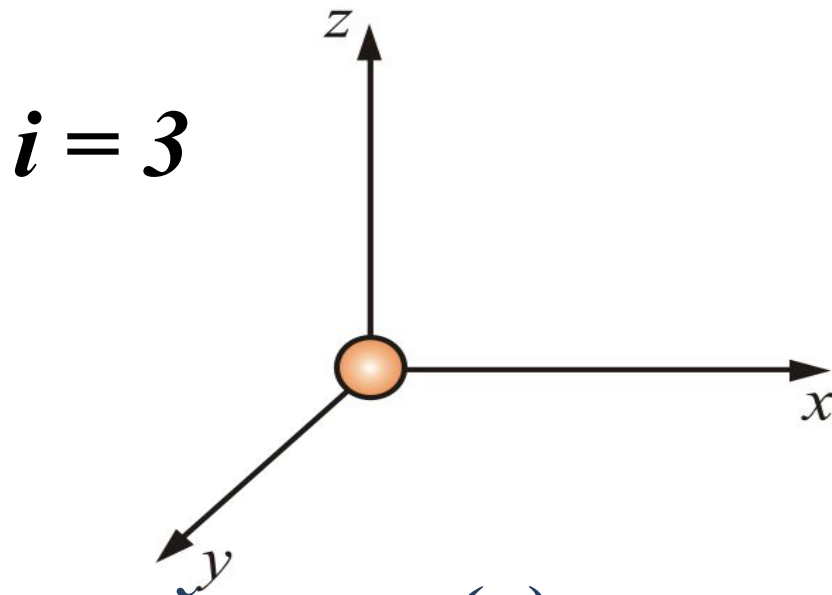
$$P = nkT$$

Другая запись ***основного уравнения молекулярно-кинетической теории.***  
(Употребляется чаще).

# РАВНОМЕРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛ



**Число степени свободы** называется число независимых переменных, определяющих положение тела в пространстве и обозначается  **$i$**

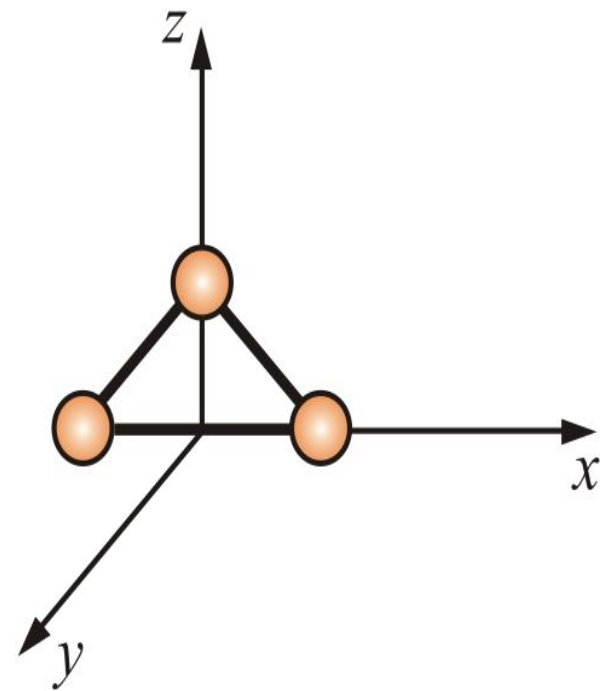
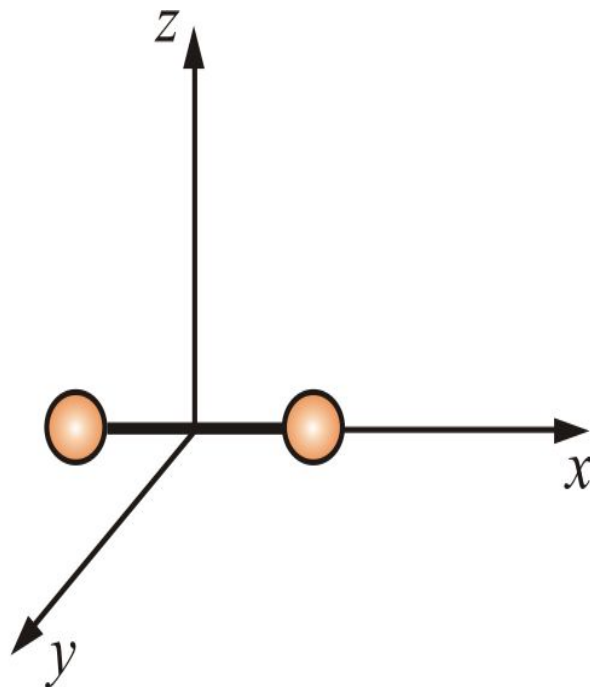
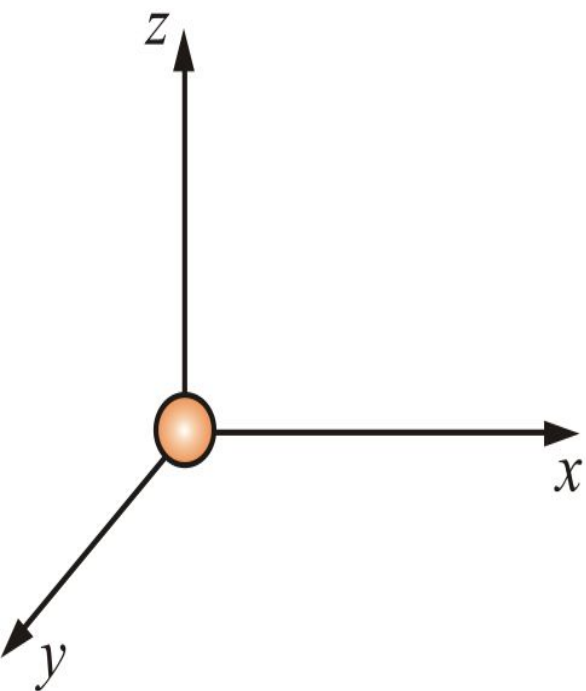


Положение материальной точки (одноатомной молекулы) задаётся тремя координатами, поэтому **она имеет три степени свободы:  $i = 3$**

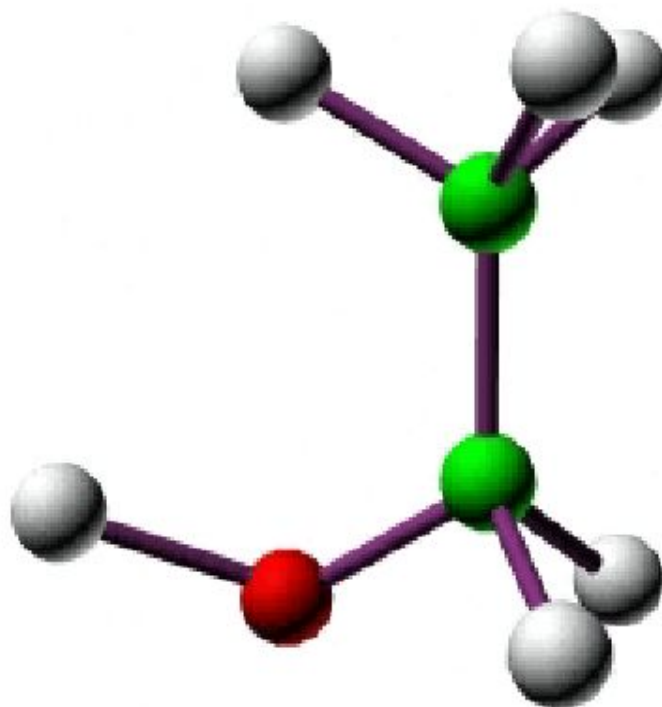
*Многоатомная* молекула может ещё и вращаться. Например, у двухатомных молекул вращательное движение можно разложить на два независимых вращения, а любое произвольное вращение можно разложить на три вращательных движения вокруг 3-х взаимно перпендикулярных осей.

Но для двухатомных молекул вращение вокруг оси  $x$  не изменит её положение в пространстве, а момент инерции относительно этой оси равен нулю (*см. следующий рисунок*).

# Типы простейших молекул



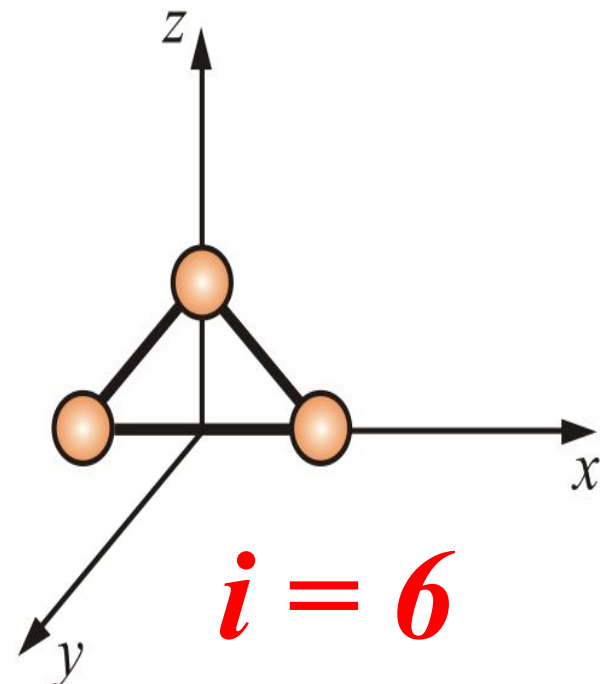
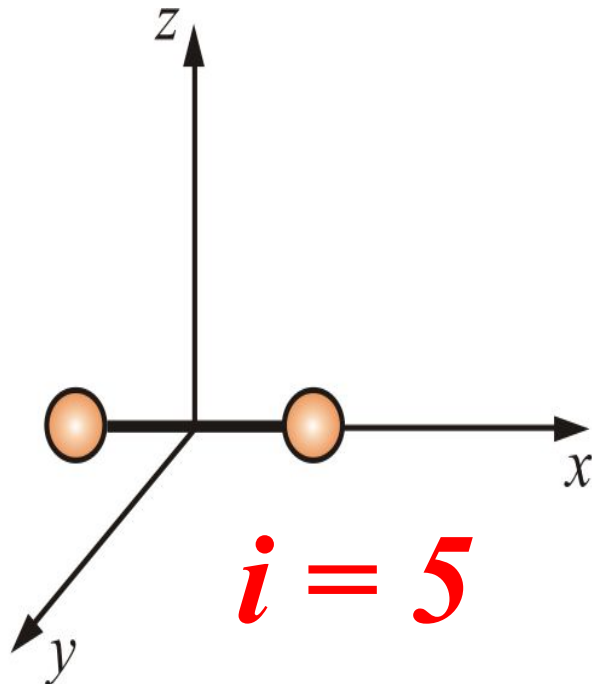
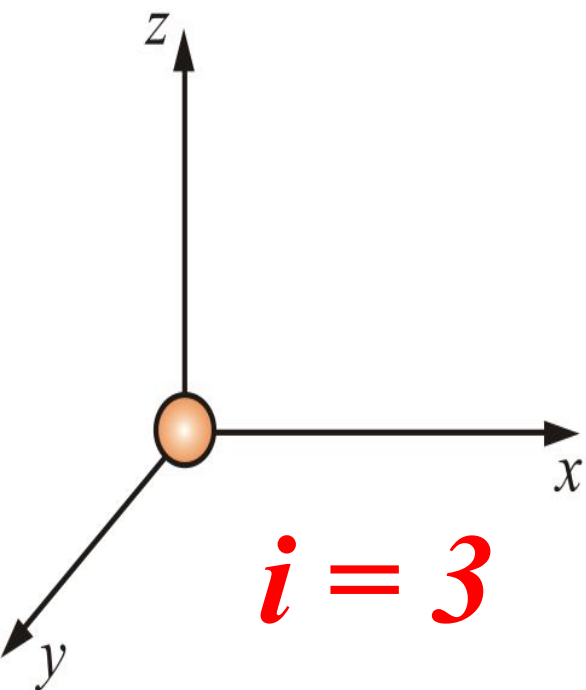
# Сложная молекула



Молекулярные структуры ЭТАНОЛ

2020 г. Чуев А.С.

*У двухатомных молекул пять степеней свободы  $i = 5$ ,  
у трёхатомных шесть степеней свободы  $i = 6$ .*



При взаимных столкновениях молекул возможен обмен их энергиями и превращение энергии вращательного движения в энергию поступательного движения и обратно.

Таким путём устанавливается равновесие между значениями средних энергий поступательного и вращательного движений молекул.

# Гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы

*Больцман обосновал, что, средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы равна  $\frac{1}{2}kT$ .*

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2}kT.$$

*На среднюю кинетическую энергию молекулы, имеющей  $i$ -степеней свободы приходится*

$$\langle K \rangle = \frac{i}{2} kT$$

*Это и есть закон Больцмана о равномерном распределении средней кинетической энергии по степеням свободы.*

Здесь 
$$i = i_{\text{п}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}$$





$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$$

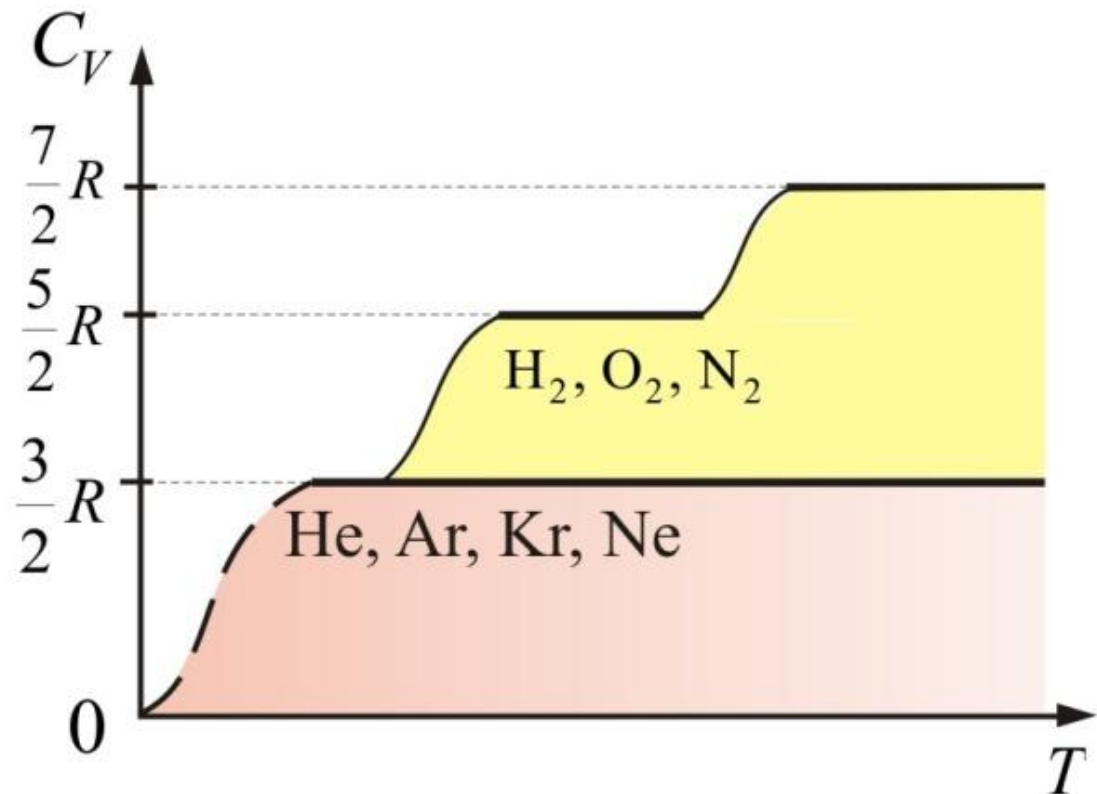
Молекула	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			$i$	$C_V$	$C_p$	$\gamma$
		поступат.	вращат.	колебат.				
Одноатомная	—	3	—	—	3	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	1,67
Двухатомная	Жесткая	3	2	—	5	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	1,40
»	Упругая	3	2	1	7	$\frac{7}{2} R$	$\frac{9}{2} R$	1,29
С числом атомов три и более	Жесткая	3	3	—	6	$\frac{6}{2} R$	$\frac{8}{2} R$	1,33

При этом: *для двухатомных молекул:*

$$C_V = \frac{5}{2}R = 20,8 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}},$$

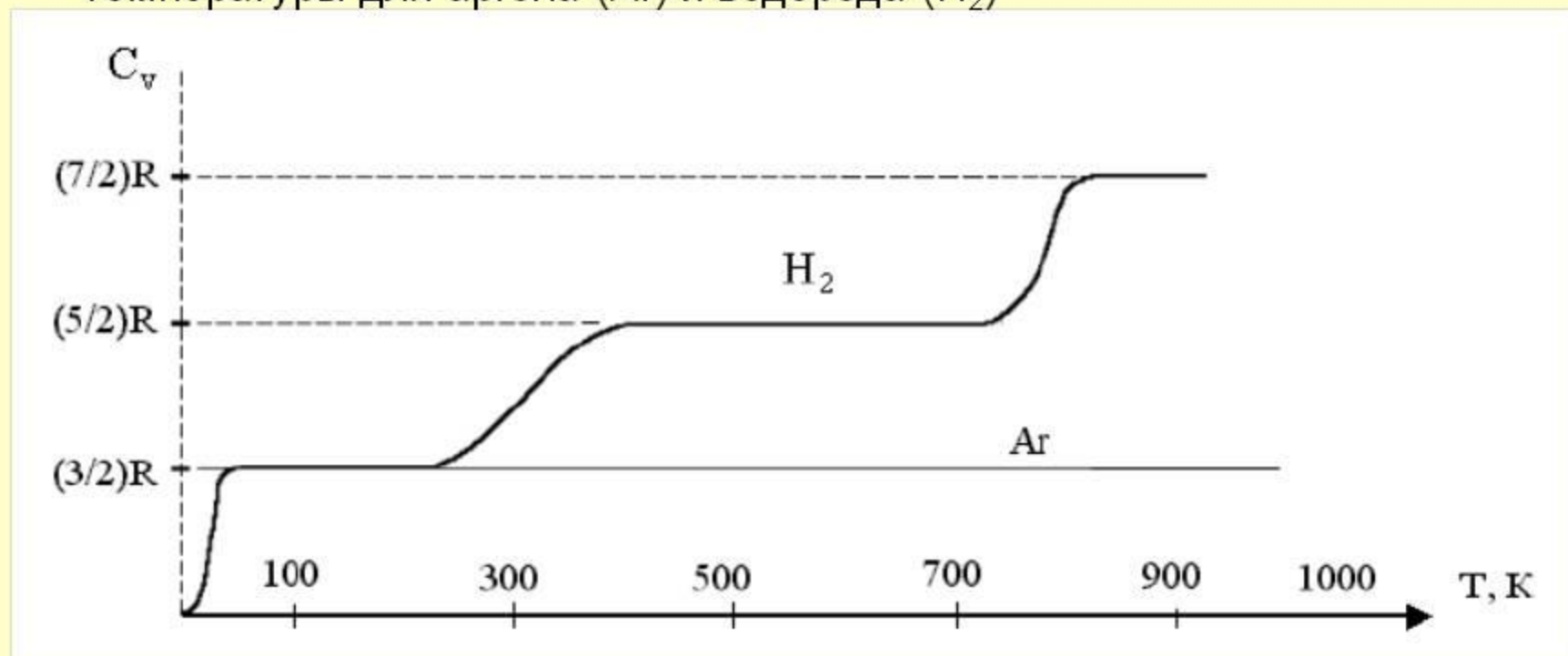
*для трехатомных молекул:*

$$C_V = \frac{6}{2}R = 25 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$



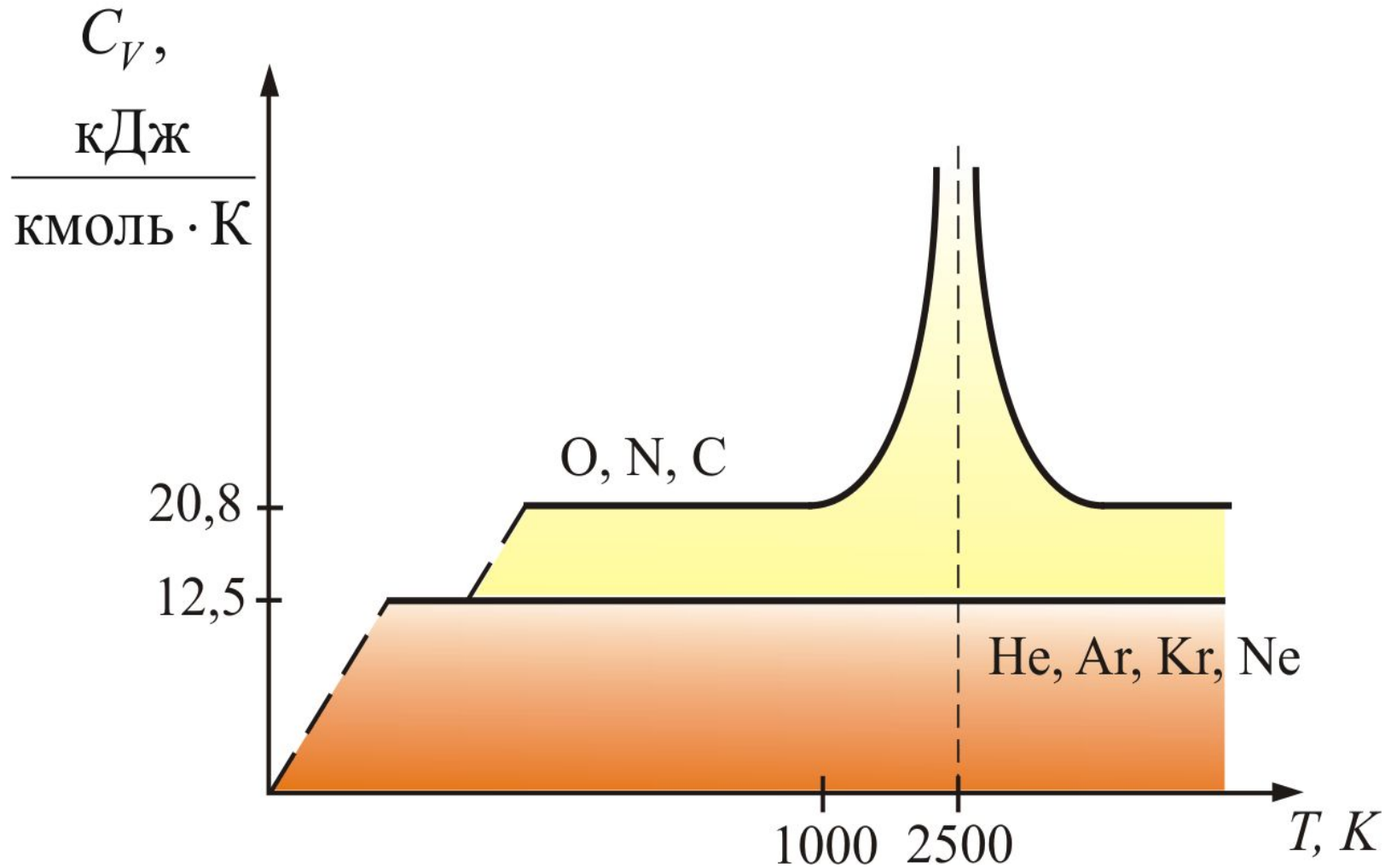
Число степеней свободы, проявляющееся в теплоемкости зависит от температуры.

Рис. качественная зависимость молярной теплоемкости  $C_V$  от температуры для аргона (Ar) и водорода ( $H_2$ )



Результаты МКТ верны для определенных температурных интервалов, причем каждому интервалу соответствует свое число степеней свободы.

# Явление температурного резонанса теплоемкости



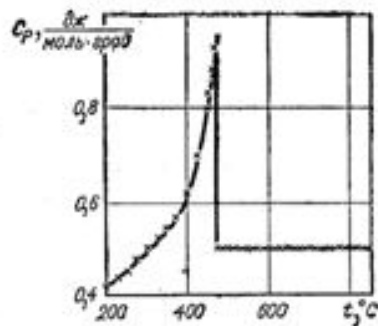


Рис. 10.2. Температурная зависимость теплоемкости  $\beta$ -латуни вблизи точки упорядочения [3].

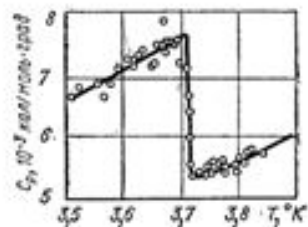


Рис. 10.3. Температурная зависимость теплоемкости Sn вблизи перехода в сверхпроводящее состояние [39].

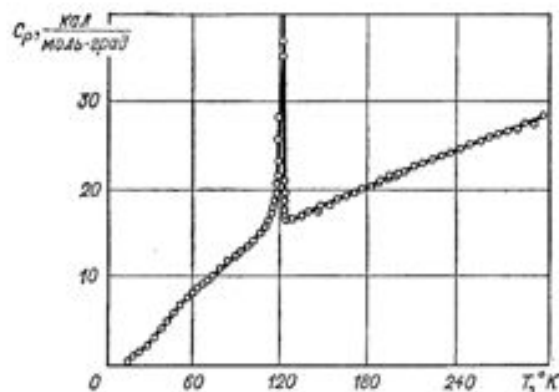


Рис. 10.4. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  вблизи сегнетоэлектрического перехода [31].

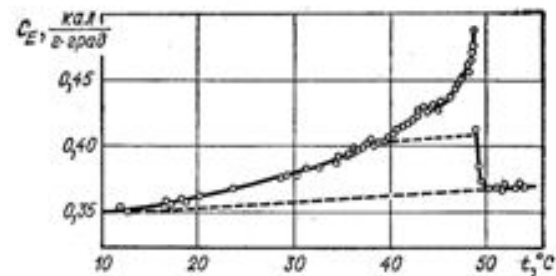


Рис. 10.5. Температурная зависимость теплоемкости  $C_E$  короткозамкнутого кристалла триглицинсульфата  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  вблизи сегнетоэлектрического перехода [40].

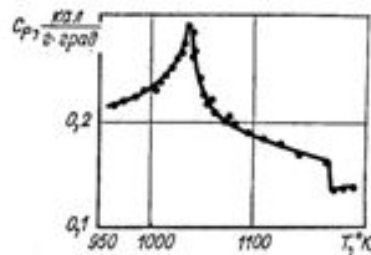


Рис. 10.6. Температурная зависимость теплоемкости Fe вблизи ферромагнитного перехода [41].

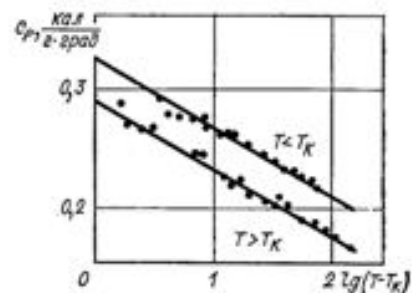
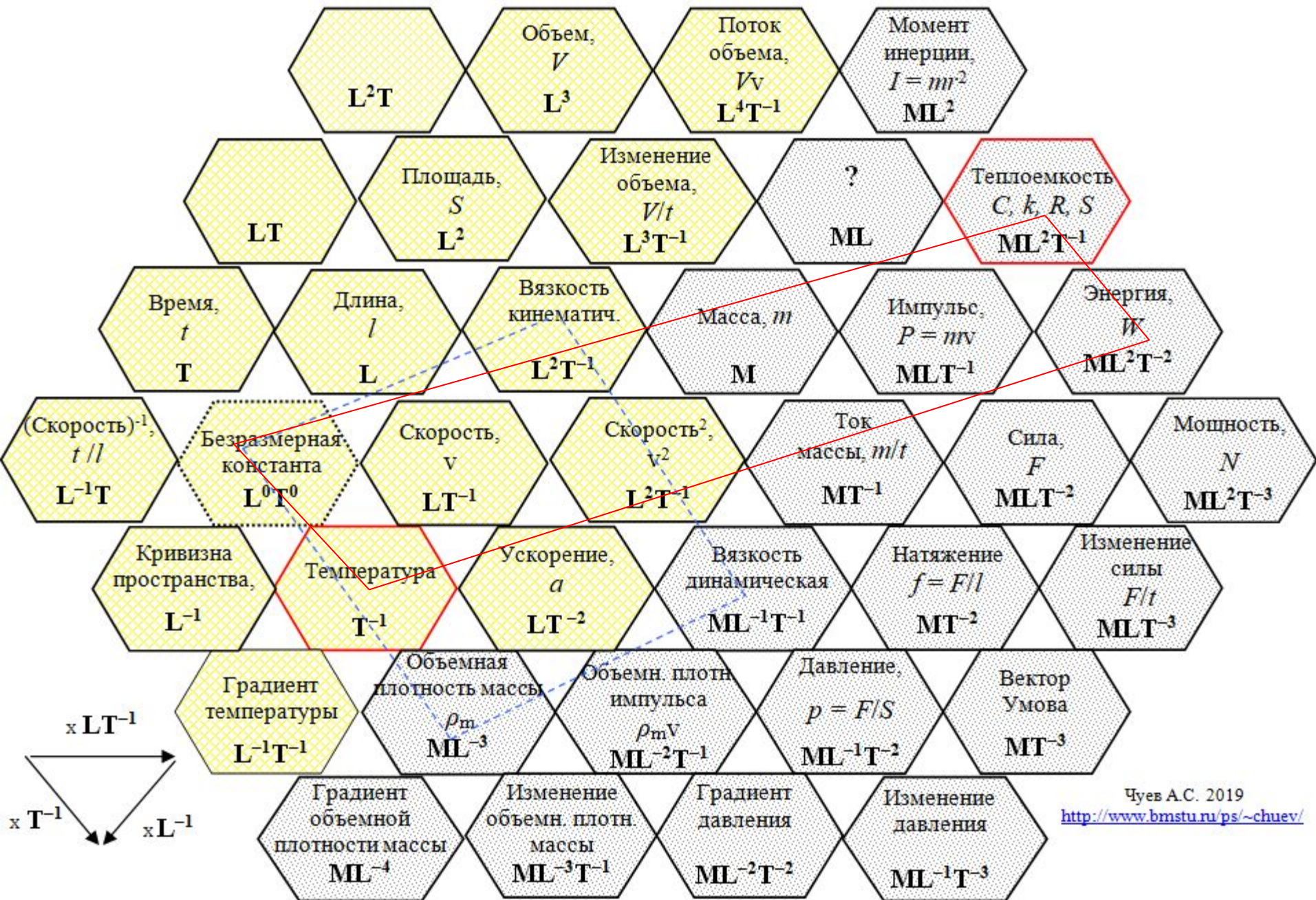
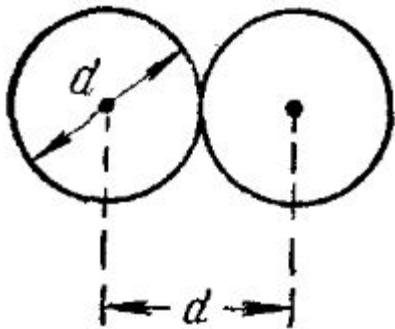


Рис. 10.7. Температурная зависимость теплоемкости Fe вблизи ферромагнитного перехода (в логарифмической шкале).  $T_K$  — температура перехода (точка Кюри) [41].



# Эффективный диаметр и средняя длина свободного пробега молекул

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется **эффективным диаметром**

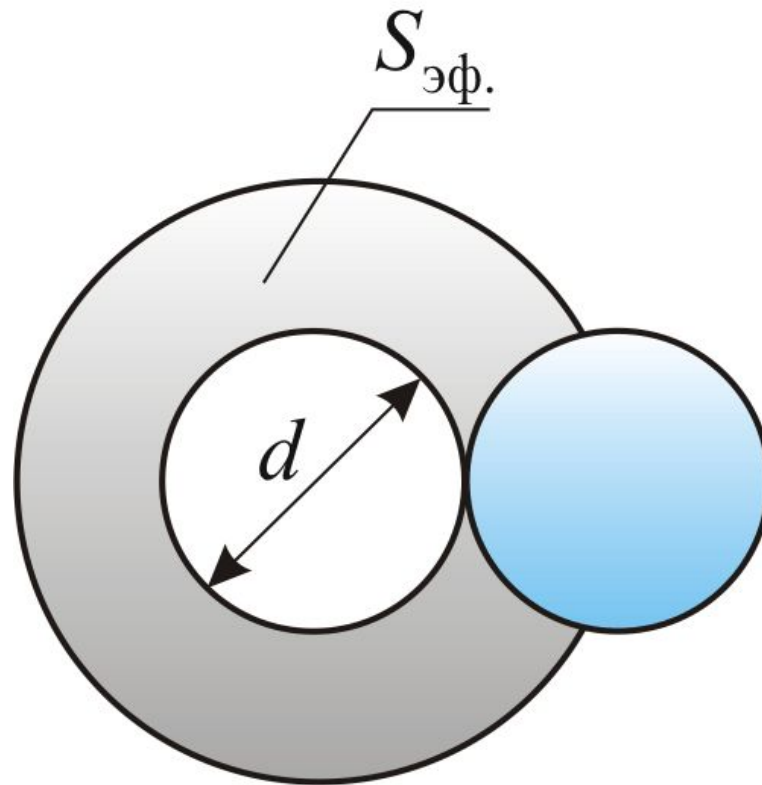


$$\sigma = \pi d^2$$

Эффективное сечение молекулы



$\sigma$  – эффективное сечение молекулы. Оно больше площади круга с ее диаметром

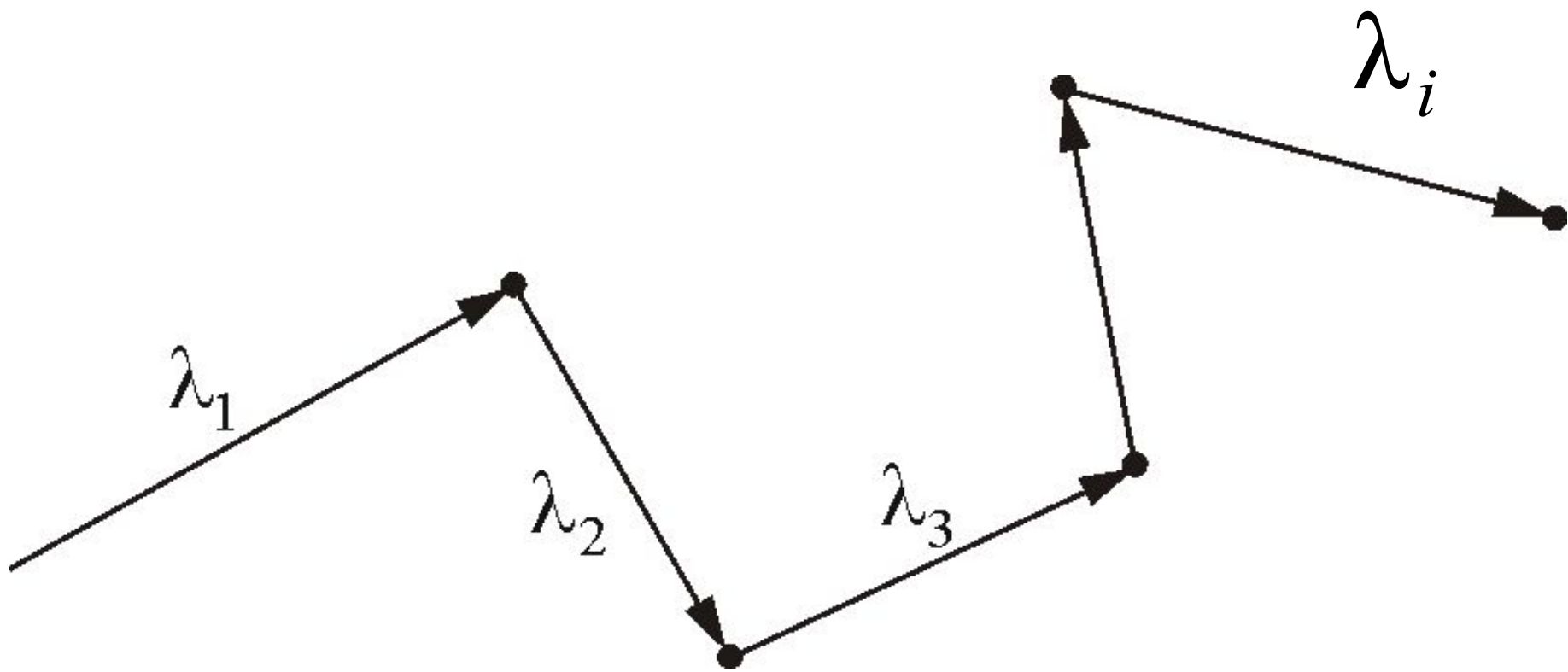


$\sigma = \pi d^2$  – площадь в которую не может проникнуть центр любой другой молекулы.

Расстояние, проходимое молекулой в среднем без столкновений, называется *средней длиной свободного пробега*:

$$\langle \lambda \rangle = v_{cp} \tau,$$

– средняя скорость теплового движения,  
– среднее время между двумя столкновениями.



За одну секунду молекула проходит путь,  
равный средней арифметической скорости

$$\langle v \rangle$$

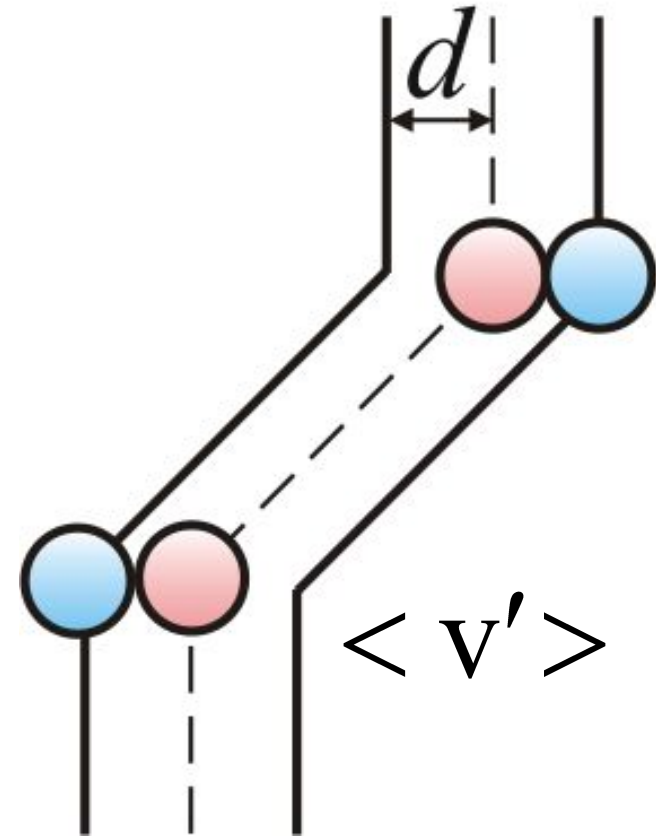
За ту же секунду молекула претерпевает  $\nu$   
столкновений. Поэтому средняя длина свободного  
пробега молекулы:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\nu}$$

**Путь**, который пройдет молекула  
за одну секунду, равен длине  
цилиндра  $\langle v' \rangle$

$\langle v' \rangle \sigma$  - объём цилиндра

$n$  - число молекул в единице объёма



**среднее число столкновений в одну секунду:**

$$v = \pi d^2 \langle v' \rangle n.$$

За секунду молекула пройдет путь, равный  $\bar{v}$ .  
 число происходящих за это время соударений с неподвижными молекулами равно количеству молекул, центры которых попадают внутрь коленчатого цилиндра длины  $\bar{v}$  и радиуса  $d$ , объем которого равен  $\pi d^2 \bar{v}$ . Умножив этот объем на число молекул в единице объема  $n$ , получим среднее число столкновений за секунду движущейся молекулы с неподвижными:

$$v' = \pi d^2 \bar{v} n.$$

С учетом разнонаправленности скоростей  $v = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n.$

Тогда средняя длина свободного пробега молекул без столкновений

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle}{v}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}.$$

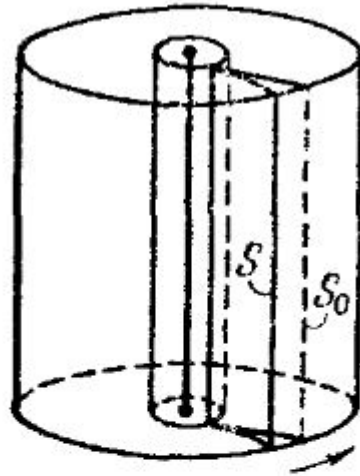
Из уравнения состояния идеального газа выразим  $n$  через давление  $P$  и температуру  $T$

Так как  $P = nkT$ , то есть  $n = \frac{P}{kT}$ , тогда

$$\langle \lambda \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2\pi}d^2 P} = \frac{kT}{\sqrt{2\sigma}P}.$$

# Опыт Штерна, 1920 г.

Нить из Ag



Время пролета

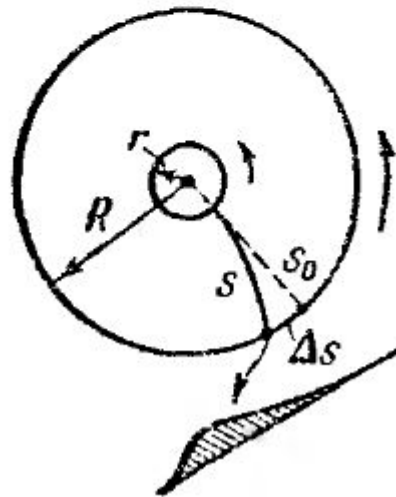
$$\Delta t = \frac{R}{v}$$

$$\Delta s = \omega R \Delta t.$$

$$v = \frac{\omega R^2}{\Delta s}.$$

Сила Кориолиса

$$2m[\mathbf{v}\boldsymbol{\omega}]$$

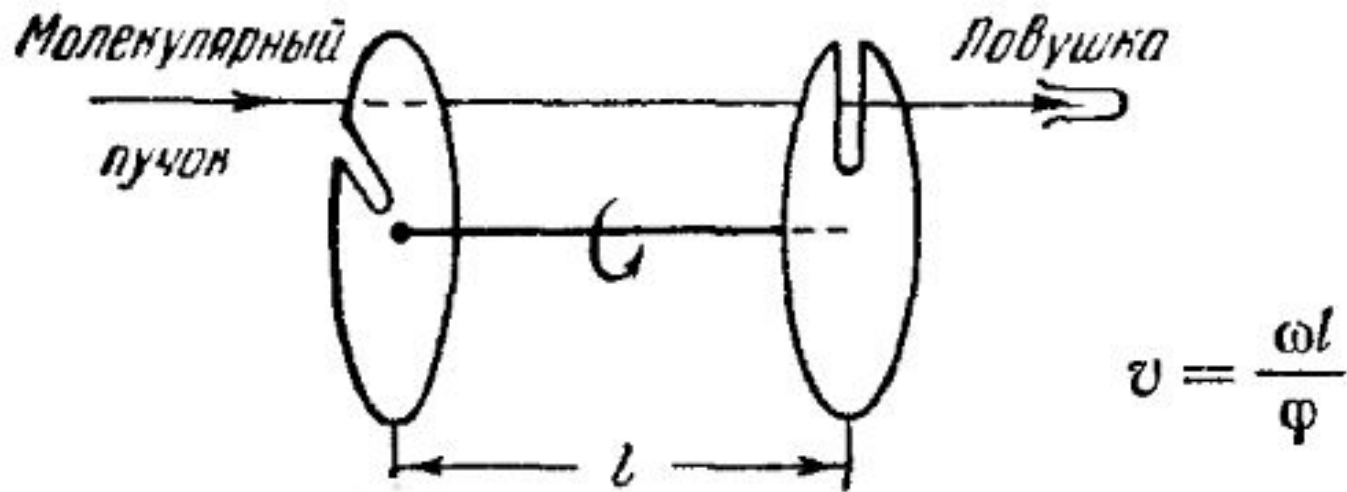




Температура нити в опытах Штерна равнялась  $1200^{\circ}\text{C}$ , что соответствует **среднеквадратичной скорости молекул серебра**  $v_{кв} = 584 \text{ м/с}$

В эксперименте получился **разброс значений скорости от 560 до 640 м/с**. Кроме того, изображение щели  $D'$  всегда оказывалось размытым, что указывало на то, что атомы Ag движутся с различными скоростями.

# Опыт Ламмерта, 1929 г.



Меняя скорость вращения прибора  $\omega$  (или угол между дисками  $\varphi$ ), можно выделять из пучка молекулы, обладающие различными значениями скорости. Улавливая затем эти молекулы в течение определенного времени, можно определить их относительное количество в пучке.

**Конец 11 лекции**