

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.

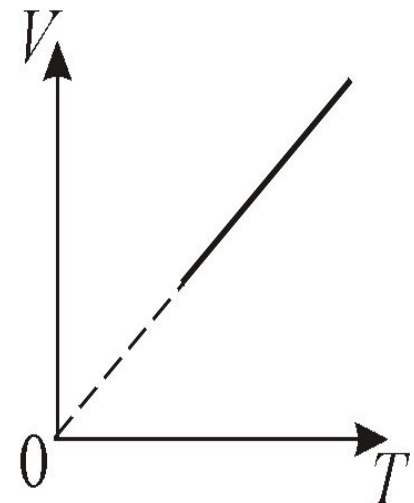
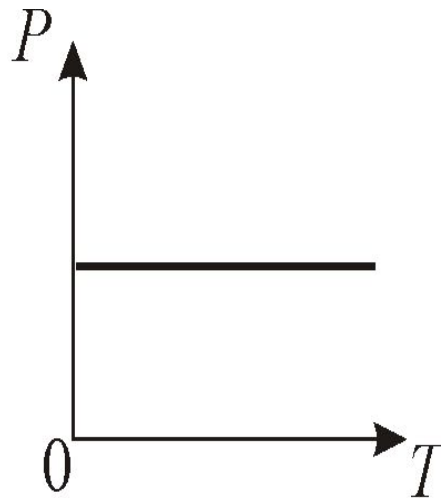
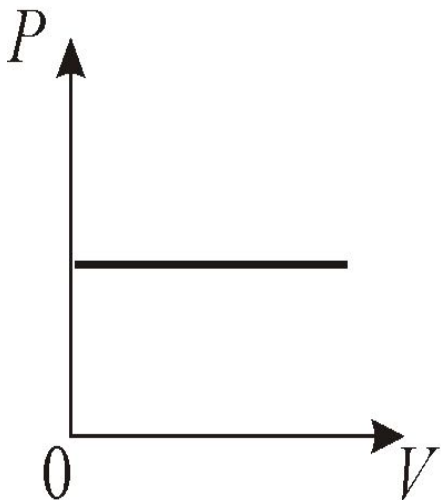
ФРИДРИХ НИЦШЕ

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

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

Поведение газа при изобарическом процессе подчиняется **закону Гей-Люссака**:
 $V/T = \text{const}$

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



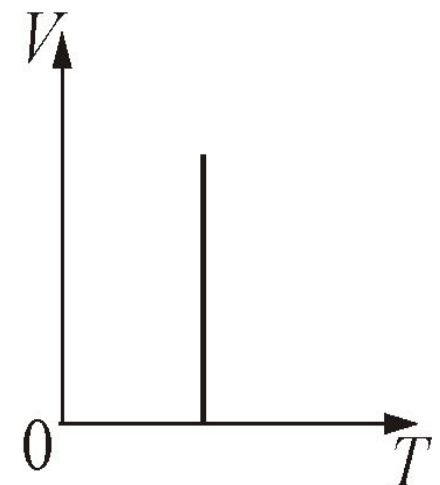
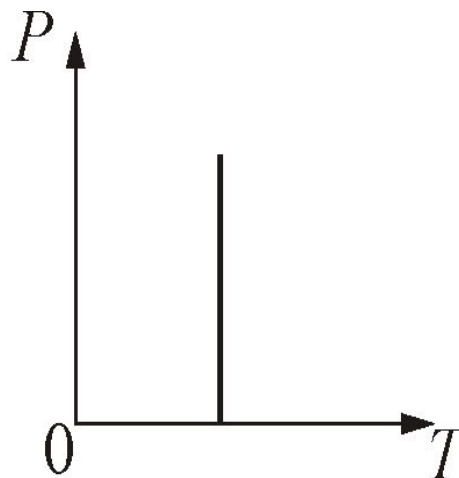
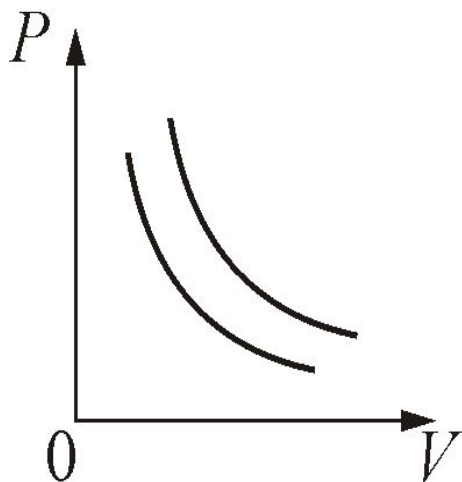
Изотермический процесс. $T = \text{const}$.

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

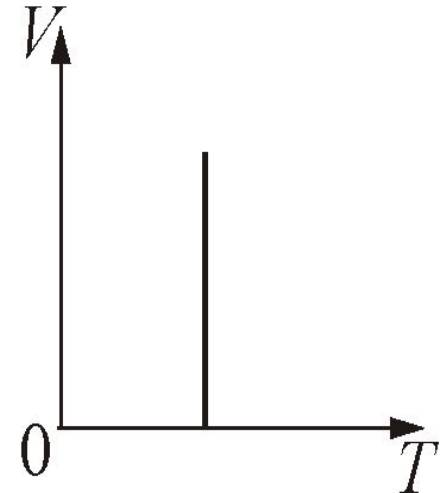
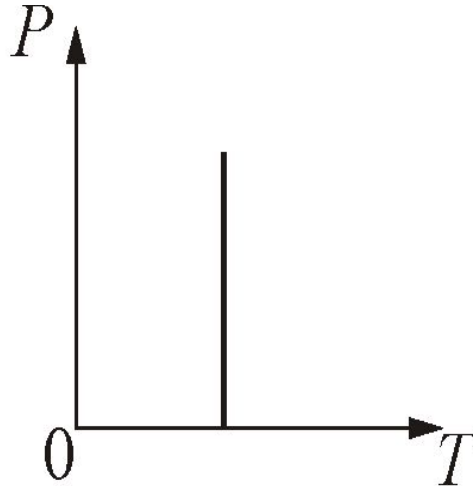
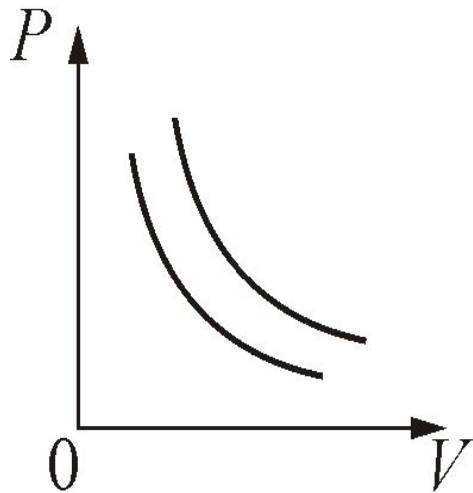
Поведение идеального газа при изотермическом процессе подчиняется **закону Бойля-Мариотта**:

$$PV = \text{const}$$

$$P_1V_1 = P_2V_2.$$



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).

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

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 $V = \frac{nk}{P_0} T$

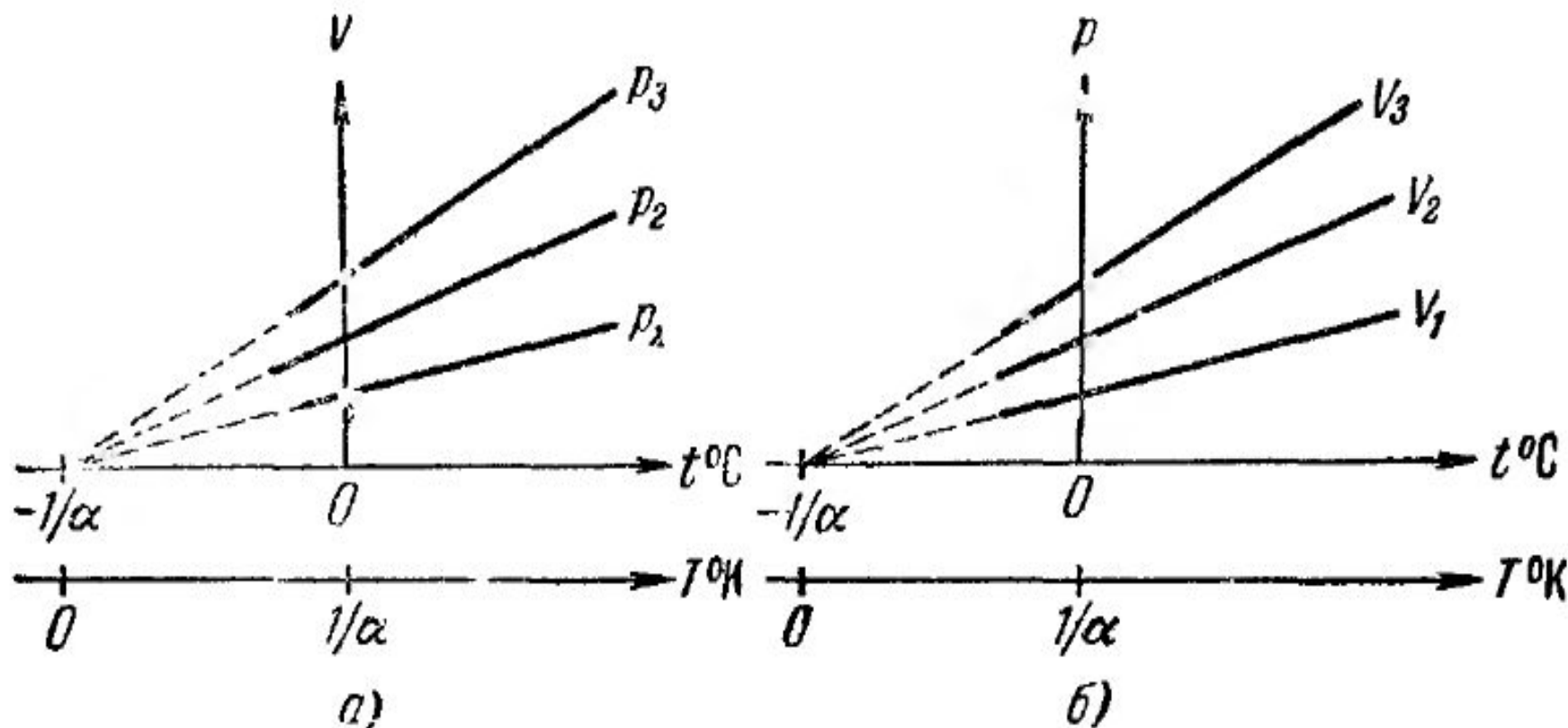
пропорционален температуре, а поскольку высота подъема ртутной капли пропорциональна V , то она пропорциональна и T .

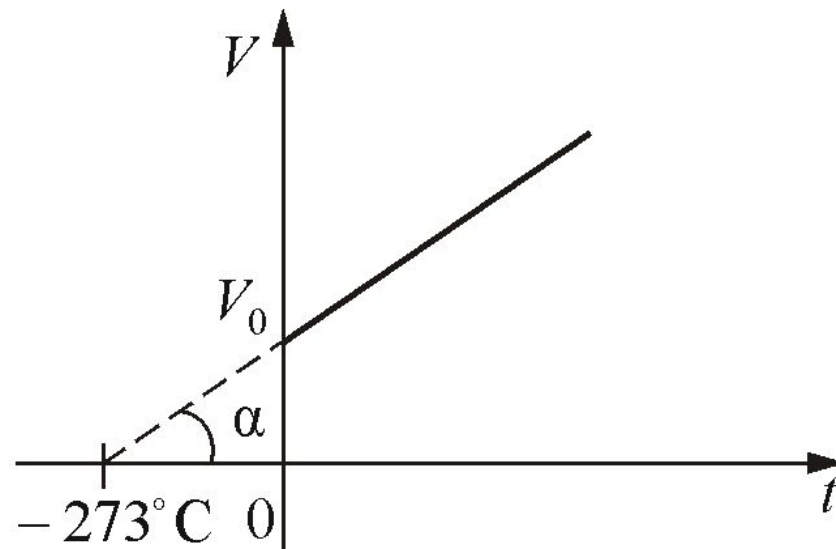


Идеальный газовый термометр



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°F , точка кипения воды 212°F .

– ***шкала Цельсия*** (шведский физик 1842г.) – точка таянья льда 0°C , точка кипения воды 100°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

— -200

— 100

Абсолютный нуль — -459

— -273

— 0

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

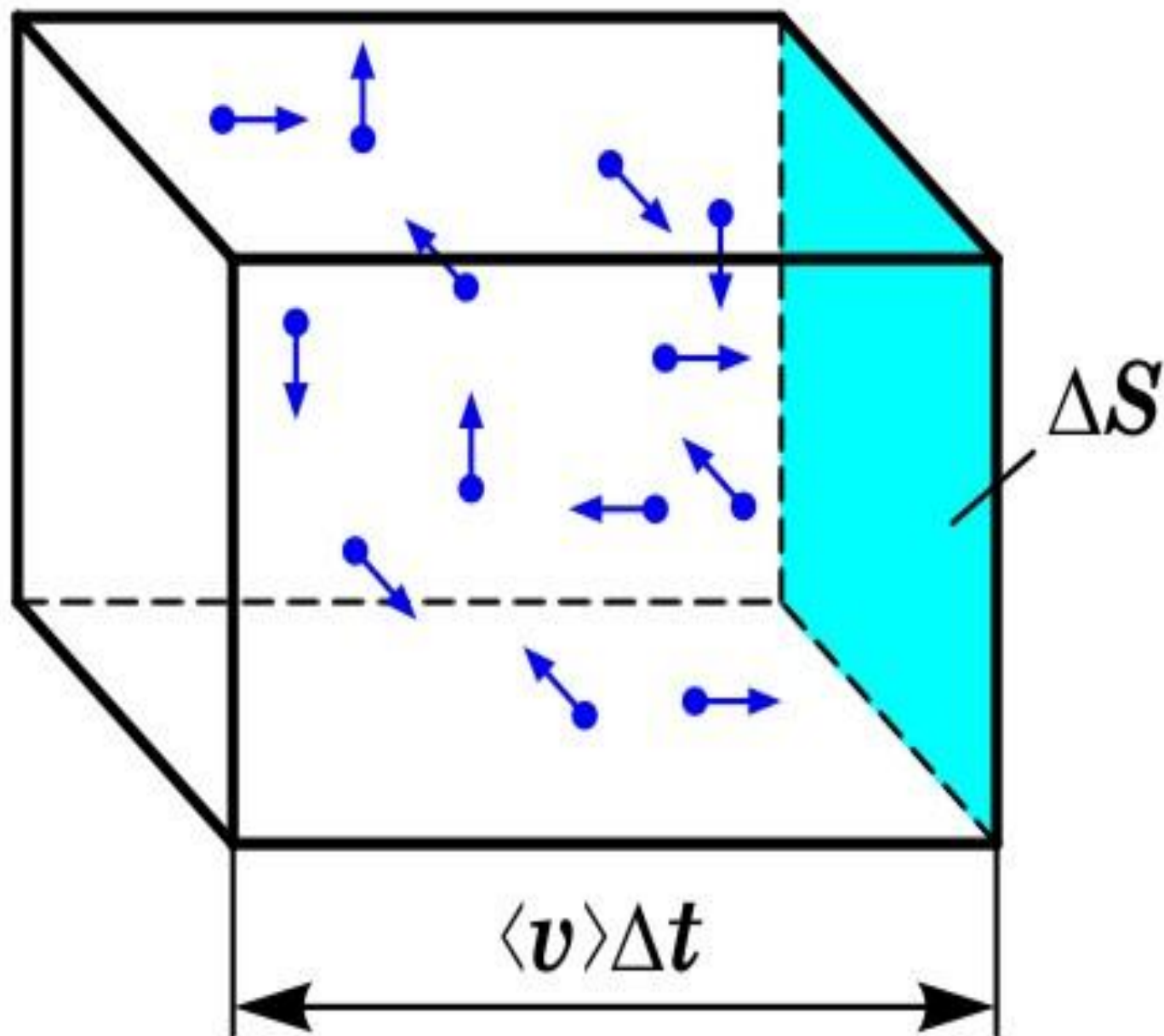
Своеобразие температуры заключается в том, что она ***не аддитивна*** (аддитивный – получаемый сложением).

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**).

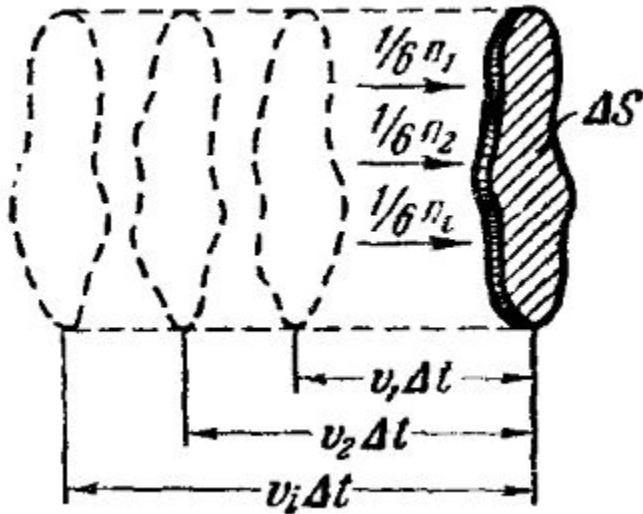
Поэтому температуру нельзя измерять, сравнивая её с эталоном.

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

(выражение через температуру)



Число ударов молекул о стенку.



Для молекул, имеющих скорость v_i

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

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: $\frac{\Delta N}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{6} n\bar{v}$

$$\boxed{p = \frac{1}{6} n \langle v^2 \rangle,}$$

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

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

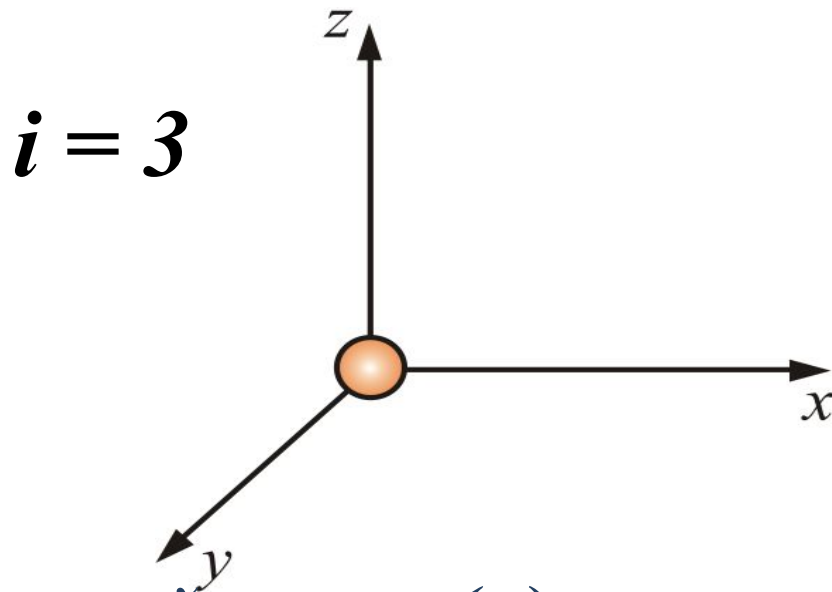
Отсюда

$$P = nkT$$

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*

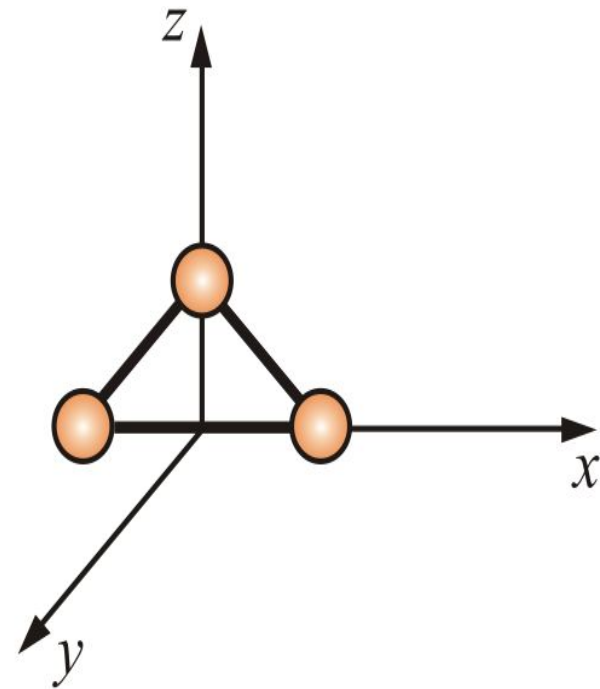
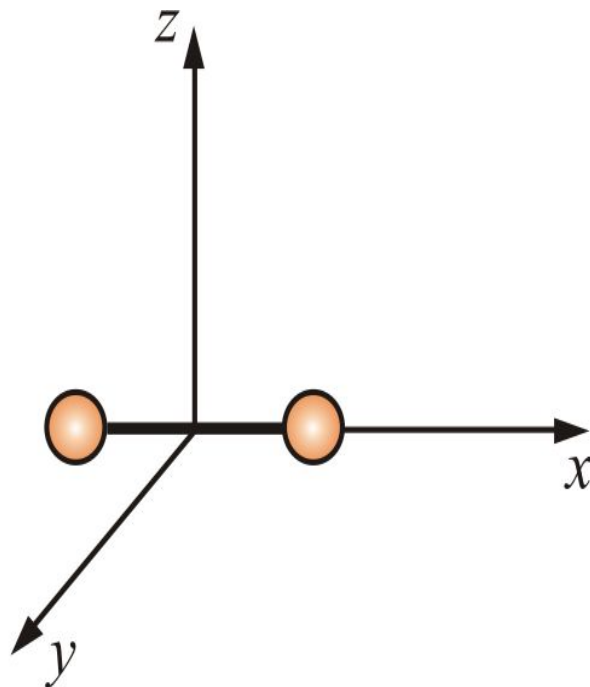
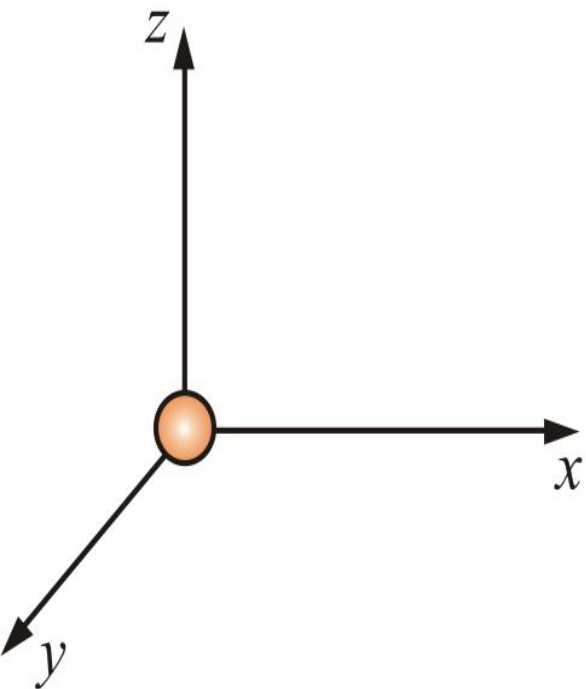


Положение материальной точки (одноатомной молекулы) задаётся тремя координатами, поэтому она имеет три степени свободы: $i = 3$

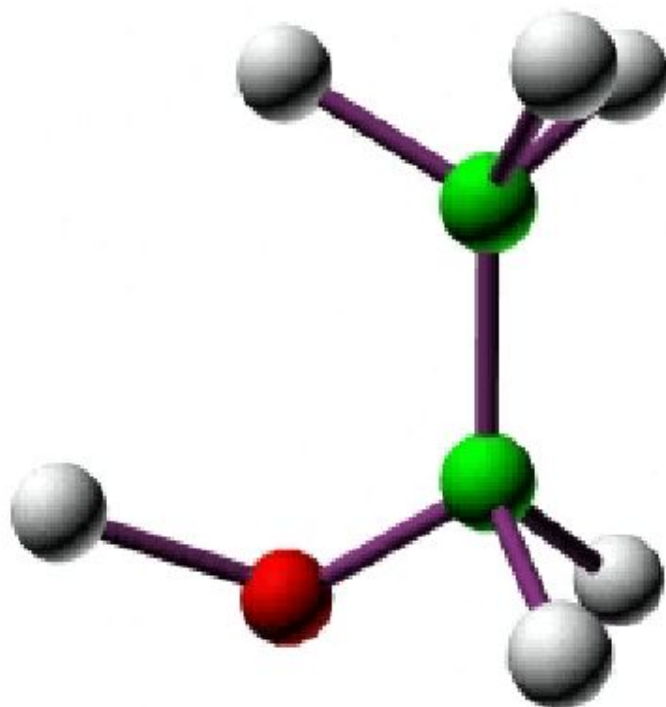
Многоатомная молекула может ещё и вращаться. Например, у двухатомных молекул вращательное движение можно разложить на два независимых вращения, а любое произвольное вращение можно разложить на три вращательных движения вокруг 3-х взаимно перпендикулярных осей.

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*).

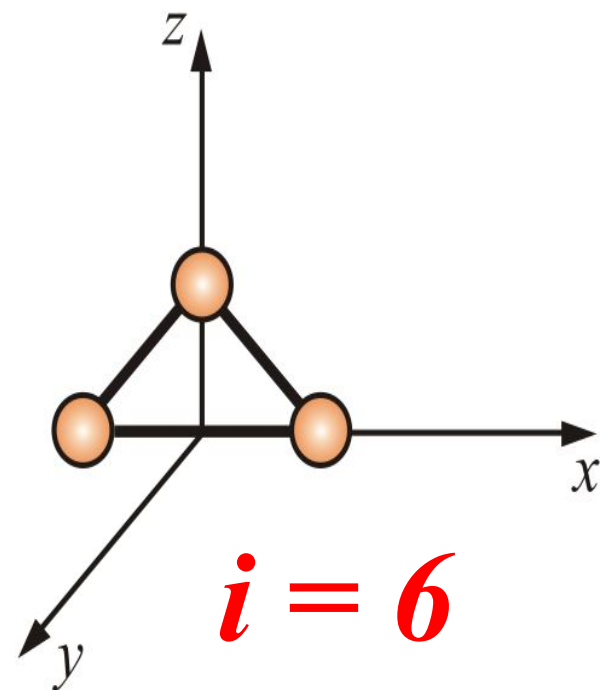
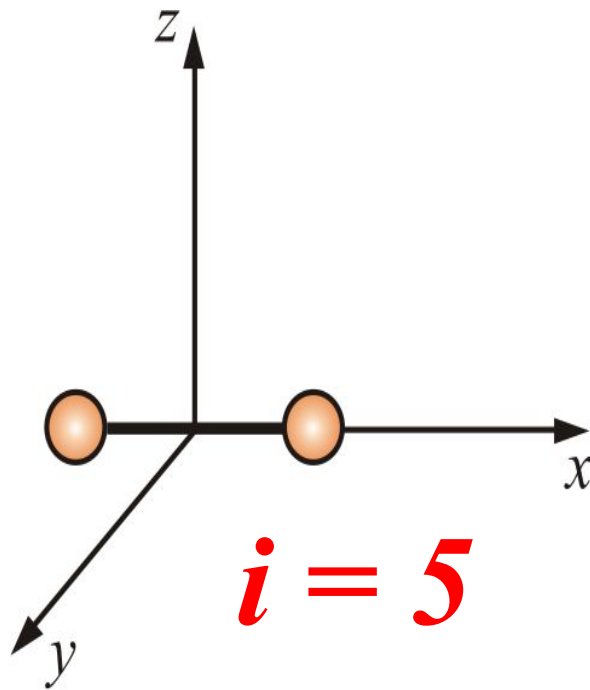
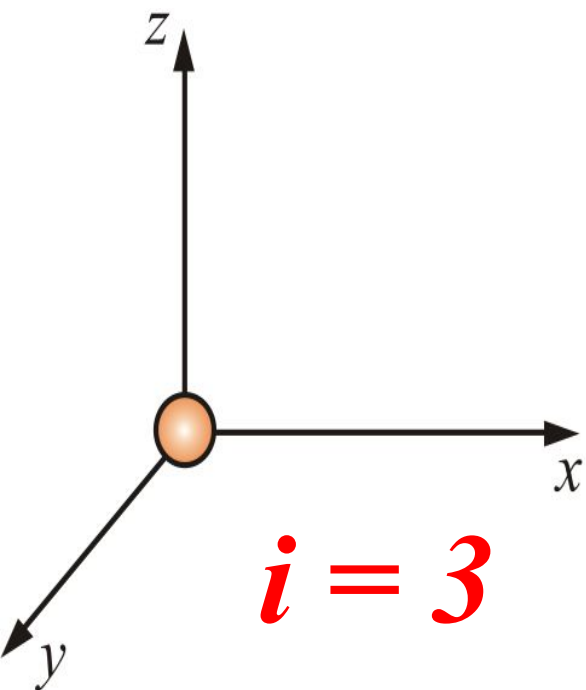
Типы простейших молекул



Сложная молекула



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



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

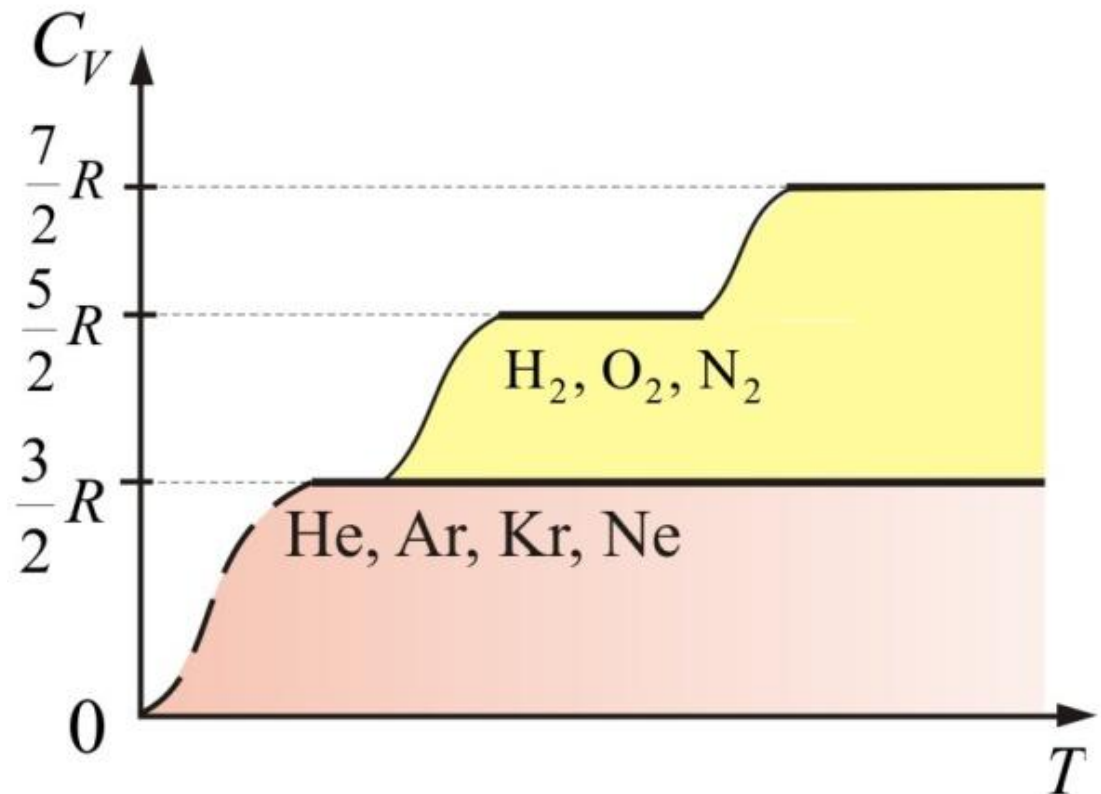
Молекула	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			i	C_V	C_p	γ
		посгу- пат.	вра- щат.	коле- бат.				
Одноатом- ная	—	3	—	—	3	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	1,67
Двух- атомная	Жесткая	3	2	—	5	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	1,40
»	Упругая	3	2	1	7	$\frac{7}{2} R$	$\frac{9}{2} R$	1,29
С числом атомов три и более	Жесткая	3	3	—	6	$\frac{6}{2} R$	$\frac{8}{2} R$	1,33

При этом: *для двухатомных молекул:*

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

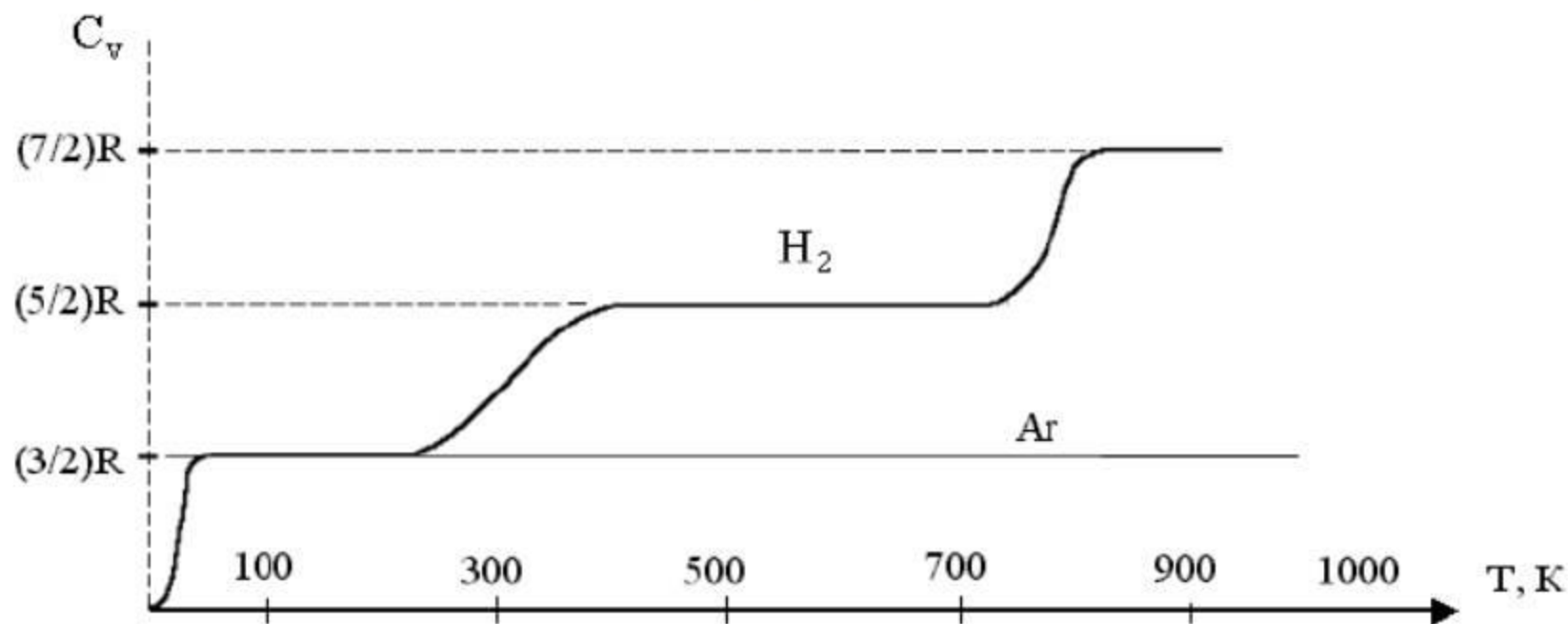
для трехатомных молекул:

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



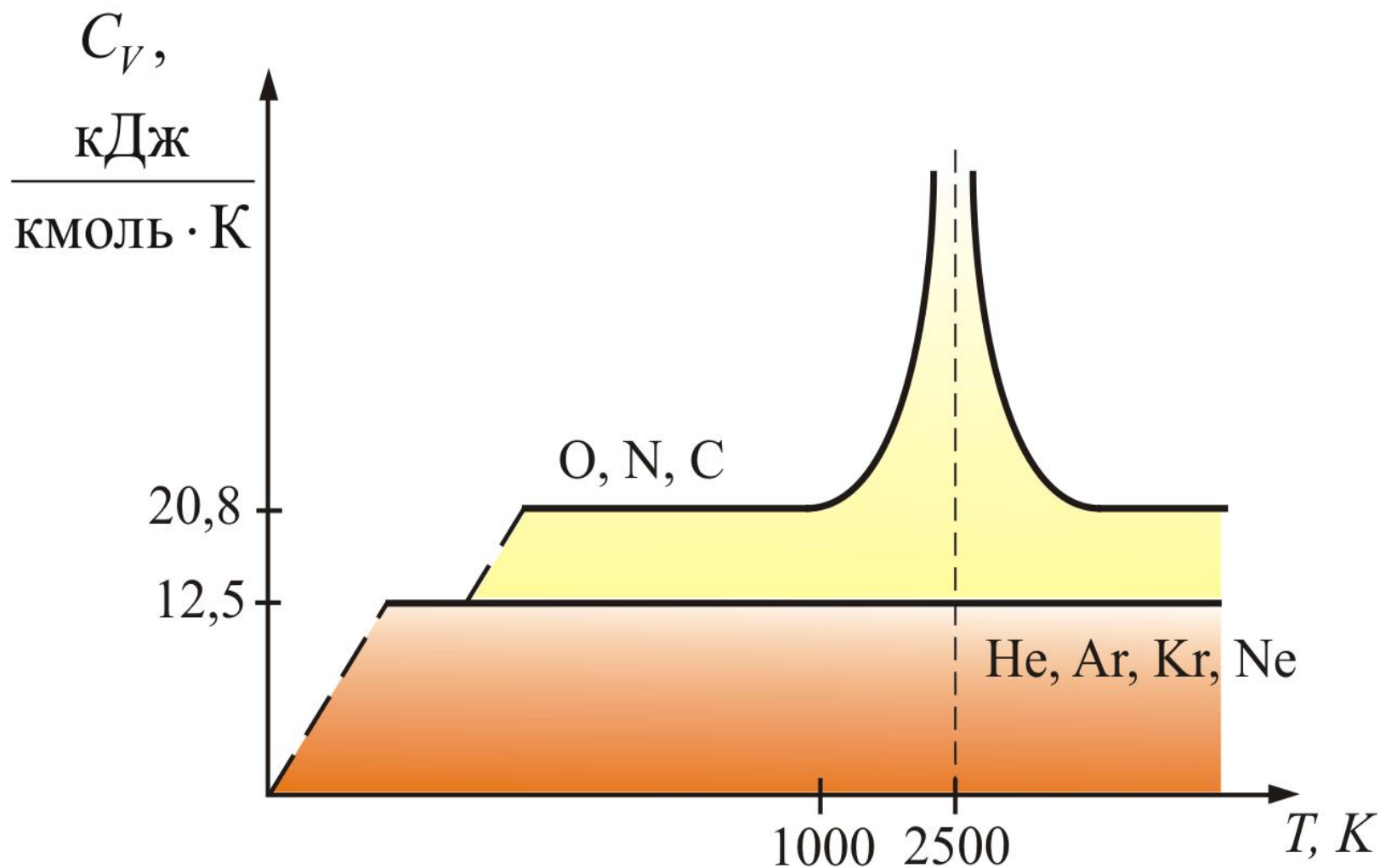
Число степеней свободы, проявляющееся в теплоемкости зависит от температуры.

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



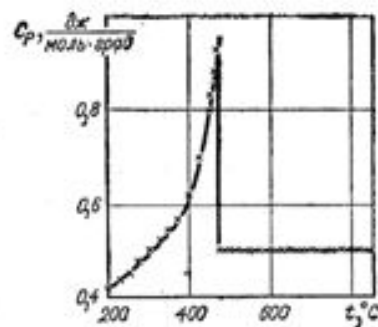


Рис. 10.2. Температурная зависимость теплоемкости β -латуни вблизи точки упорядочения [3].

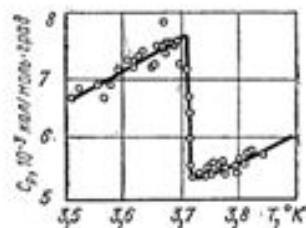


Рис. 10.3. Температурная зависимость теплоемкости Sn вблизи перехода в сверхпроводящее состояние [39].

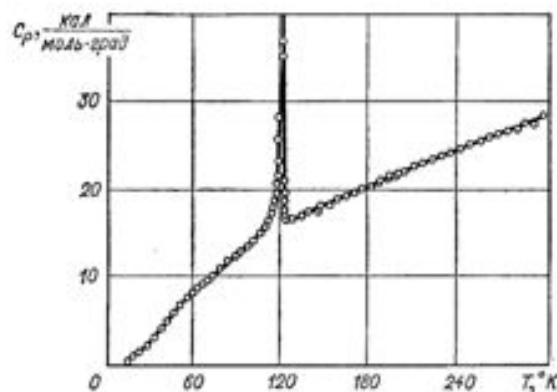


Рис. 10.4. Температурная зависимость теплоемкости KNO_3 вблизи сегнетоэлектрического перехода [31].

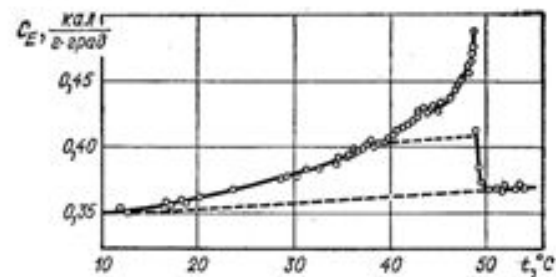


Рис. 10.5. Температурная зависимость теплоемкости C_E короткозамкнутого кристалла триглицинсульфата $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ вблизи сегнетоэлектрического перехода [40].

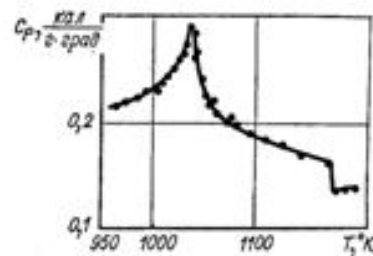


Рис. 10.6. Температурная зависимость теплоемкости Fe вблизи ферромагнитного перехода [41].

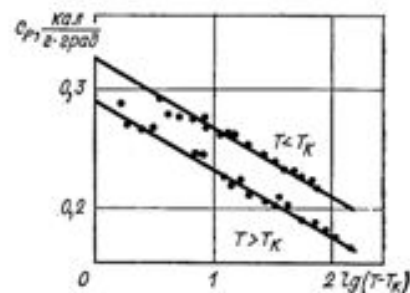
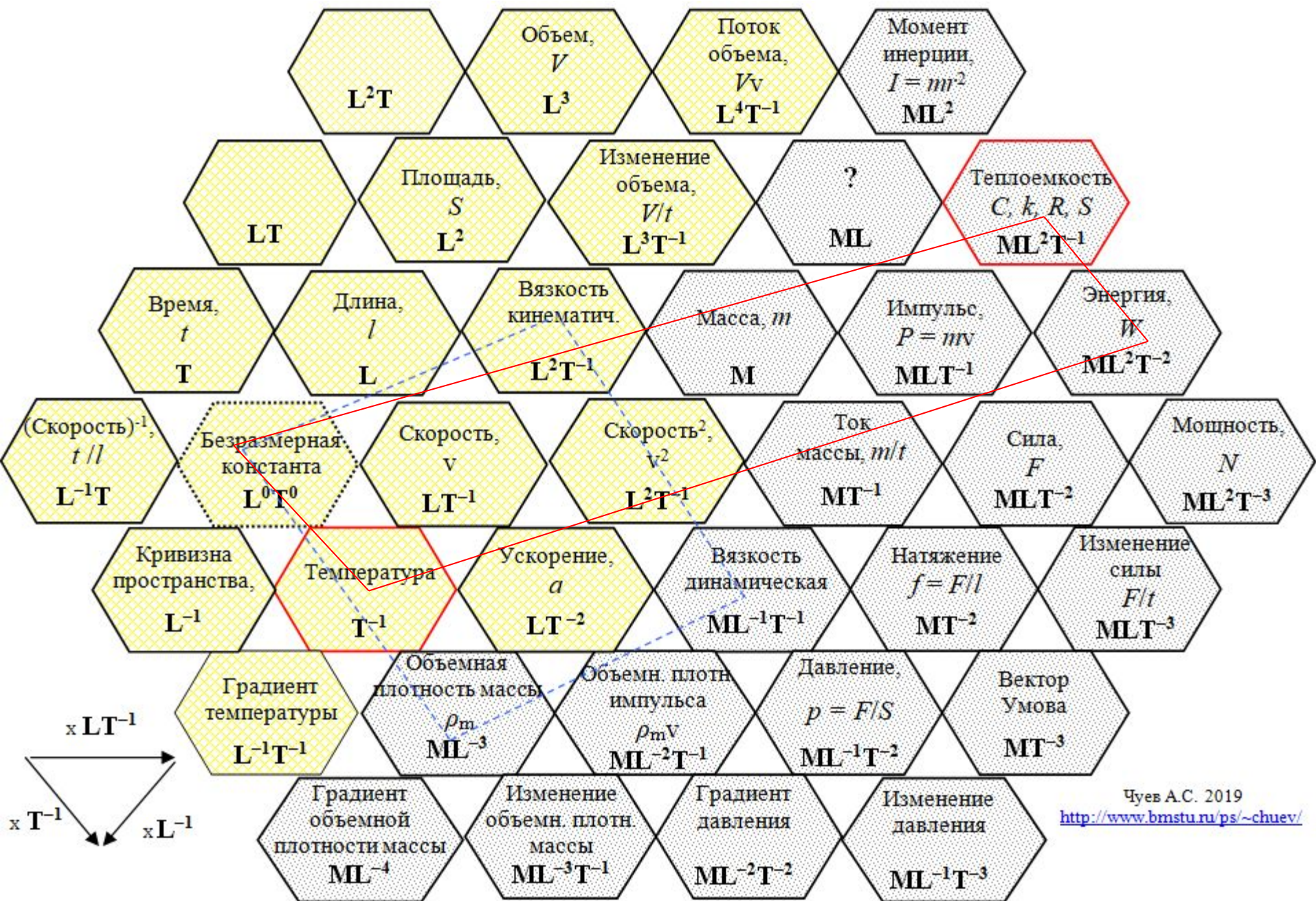
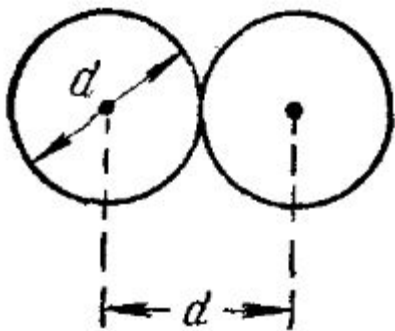


Рис. 10.7. Температурная зависимость теплоемкости Fe вблизи ферромагнитного перехода (в логарифмической шкале). T_K — температура перехода (точка Кюри) [41].



Эффективный диаметр и средняя длина свободного пробега молекул

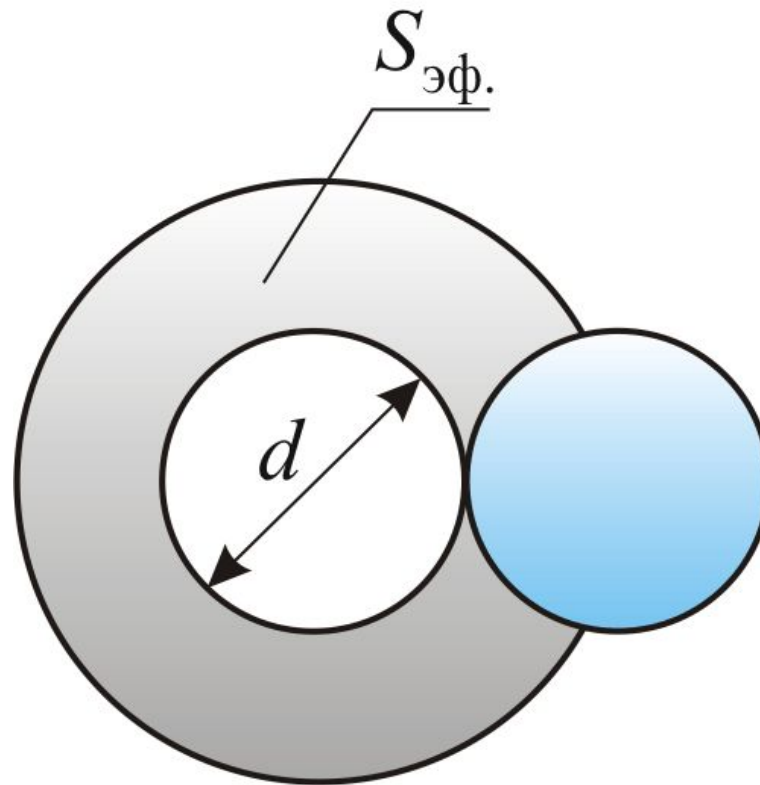
Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется **эффективным диаметром**



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

Эффективное
сечение
молекулы

σ – эффективное сечение молекулы. Оно больше площади круга с ее диаметром

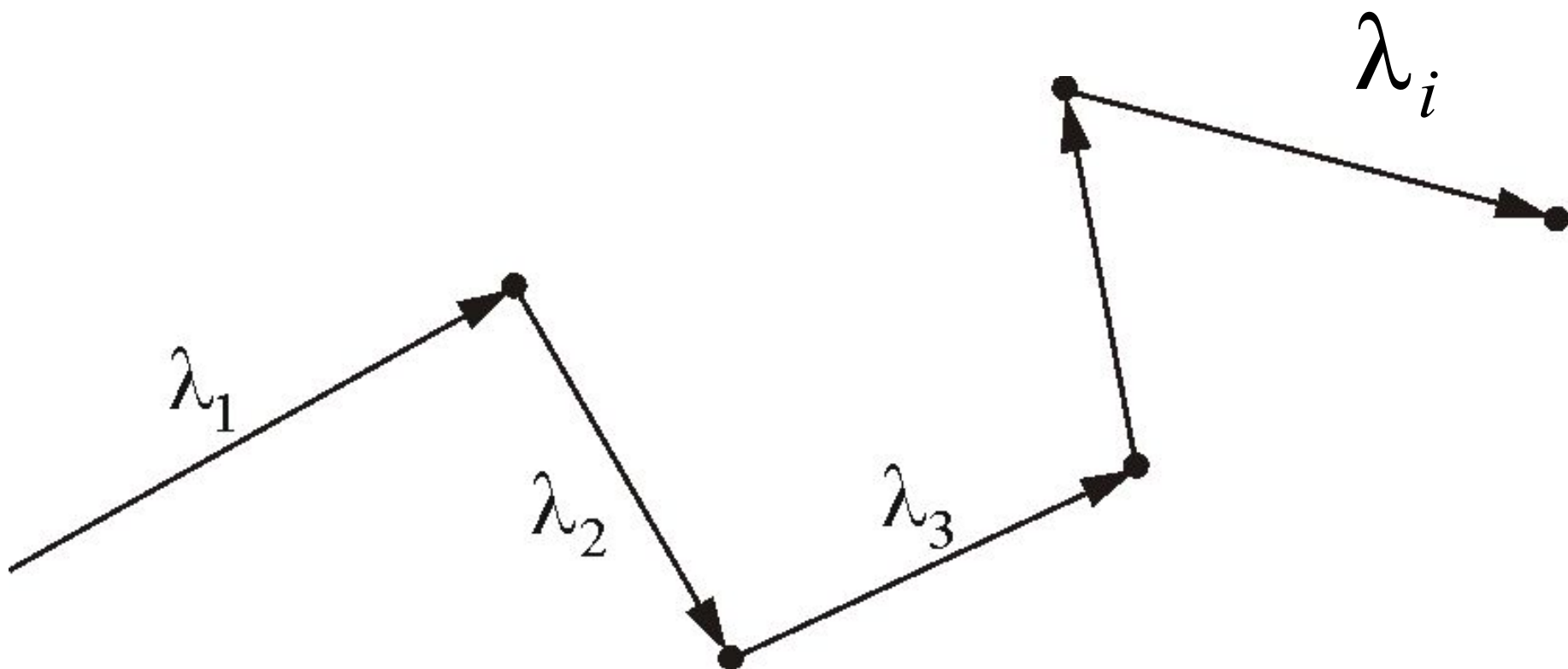


$\sigma = \pi d^2$ – площадь в которую не может проникнуть центр любой другой молекулы.

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

$$\langle v \rangle$$

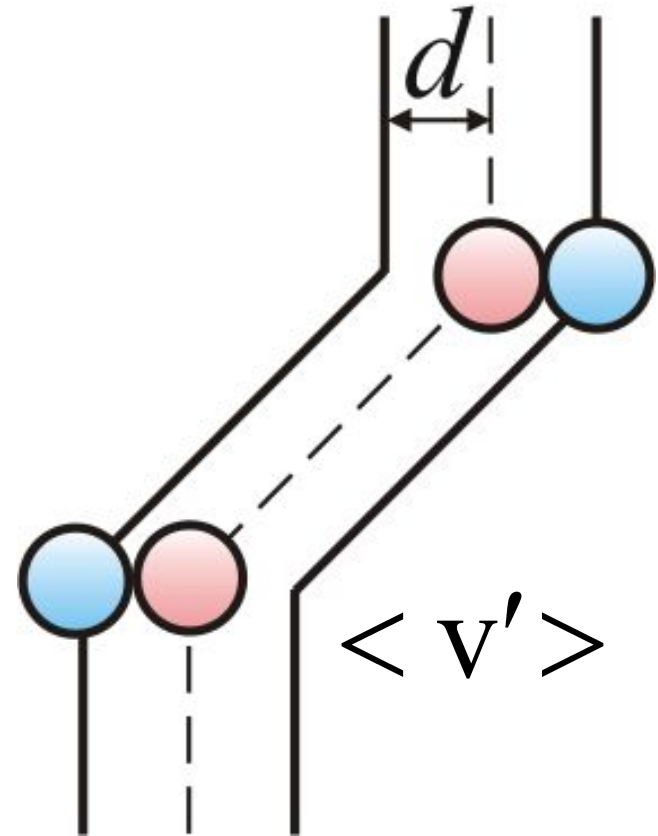
За ту же секунду молекула претерпевает ν
столкновений. Поэтому средняя длина свободного
пробега молекулы:

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

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:

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

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 $\pi d^2 \bar{v}$. Умно-
 жив этот объем на число молекул в единице объема n ,
 получим среднее число столкновений за секунду движу-
 щейся 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

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

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

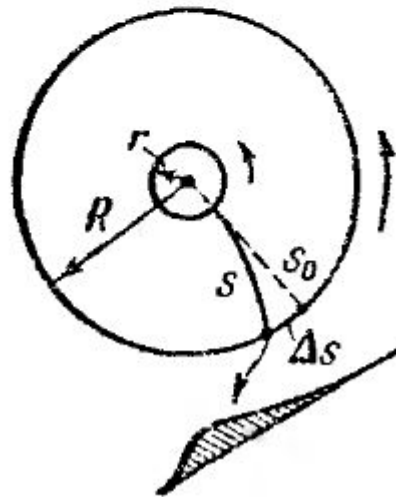
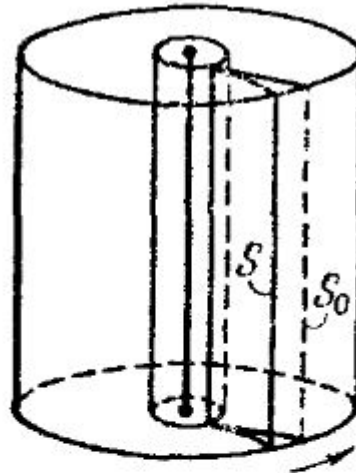
Из уравнения состояния идеального газа выразим n через давление P и температуру T

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



Сила Кориолиса

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

Время пролета

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

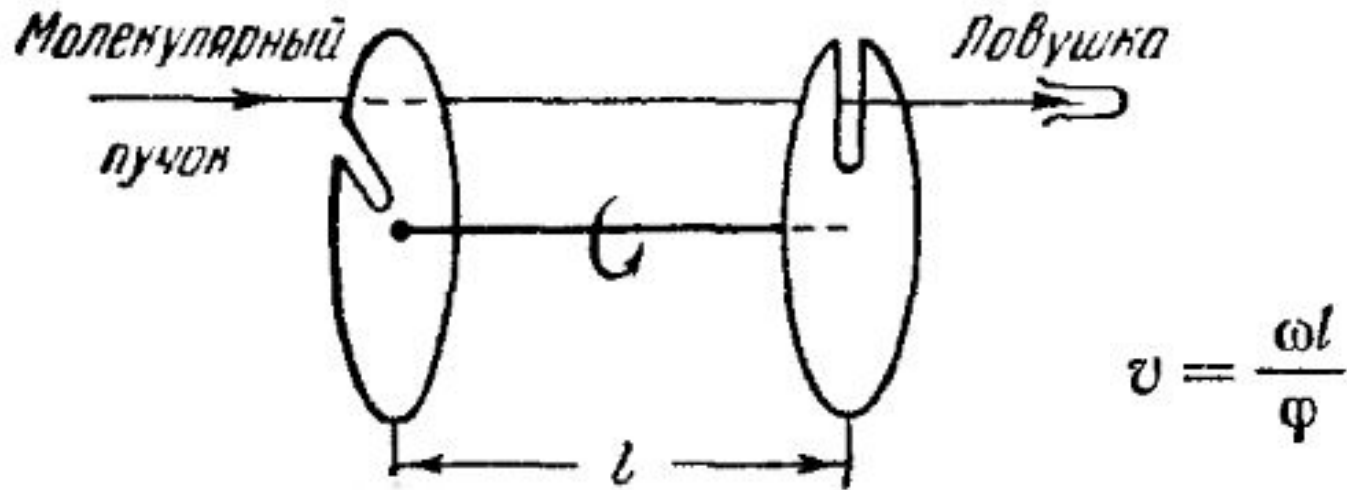
$$\Delta s = \omega R \Delta t.$$

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

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

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 ω (или угол между дисками φ), 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