

Лекция № 11

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Лекции Веретимус Н.К. и Веретимус Д.К.

Литература:

- Глаголев К.В., Морозов А.Н. Физическая термодинамика: Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2004. – 368 с./Под ред. Л.К.Мартинсона, А.Н.Морозова.
- Иродов И.Е. Физика макросистем. Основные законы. – М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2001

Уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона):

$$pV = \frac{m}{\mu} RT = \nu RT, \quad (11.1)$$

где $R = 8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ — универсальная газовая постоянная, μ — молярная масса газа, $\mu = [\text{кг/моль}]$; m — масса газа, $m = [\text{кг}]$; $\nu = m/\mu$ — количество вещества, $\nu = [\text{моль}]$.

В дальнейшем в качестве системы рассматривается идеальный газ.

Моль — количество вещества, содержащее число частиц, равное **постоянной** $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Молярная масса — масса одного моля.

Объединенный газовый закон. Для данного количества вещества $\nu = \text{const}$

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad (11.1a)$$

Изопроцессы проходят при постоянном количестве вещества ν и при постоянстве одного из параметров состояния газа (p, V, T).

Изотермический процесс

$$\begin{aligned} \nu = \text{const}, \\ T = \text{const}; \end{aligned} \rightarrow (11.1a) \Rightarrow$$

\Rightarrow **Закон Бойля-Мариотта**

$$pV = \text{const} \quad (11.2)$$

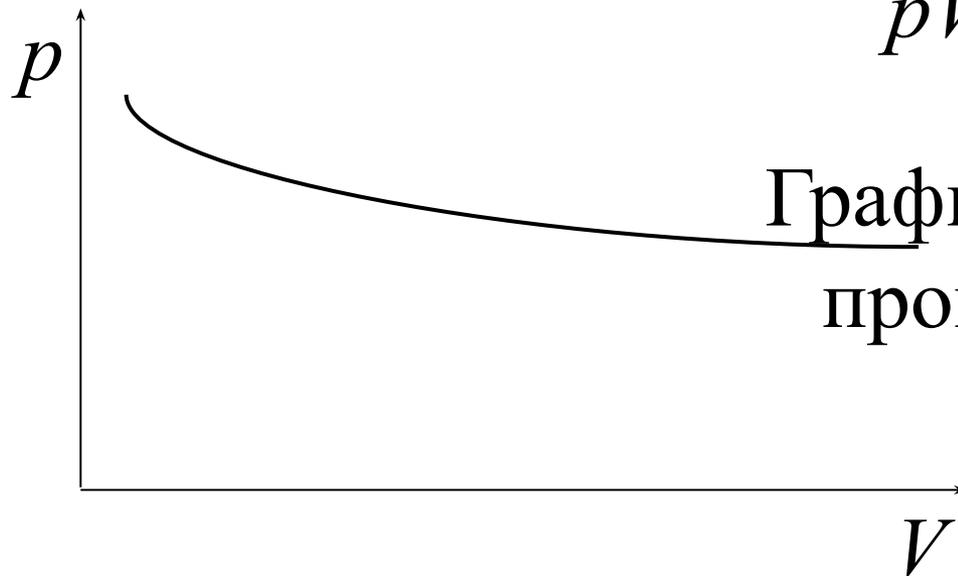


График изотермического
процесса – **изотерма.**

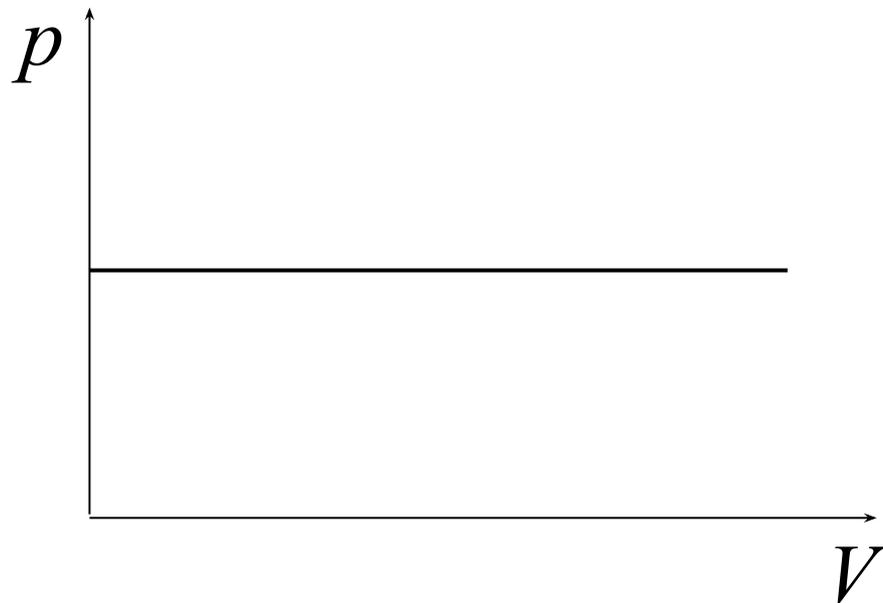
Изобарический (изобарный) процесс

$$v = \text{const},$$

$$p = \text{const};$$

$$\rightarrow (11.1a) \quad \Rightarrow$$

\Rightarrow **Закон Гей-Люссака**



$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (11.3)$$

График – изобара.

Изохорический (изохорный) процесс

$$\nu = \text{const},$$

$$V = \text{const};$$

$$\rightarrow (11.1a) \quad \Rightarrow$$

\Rightarrow **Закон Шарля**

$$\frac{p}{T} = \text{const} \quad (11.4)$$

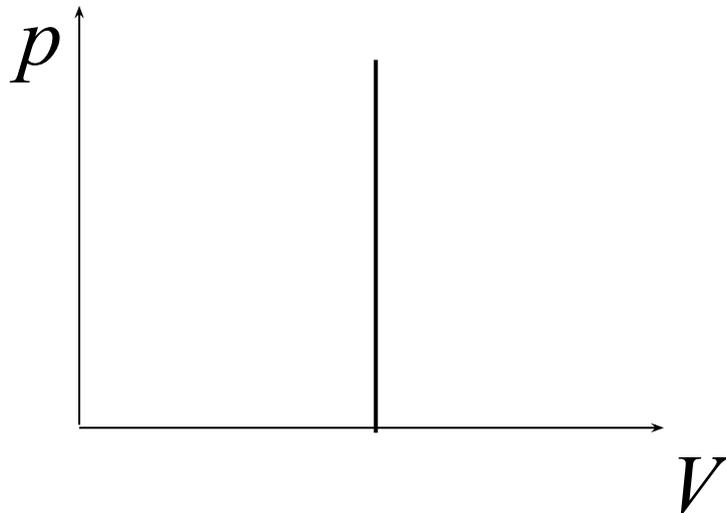


График – **изохора**.

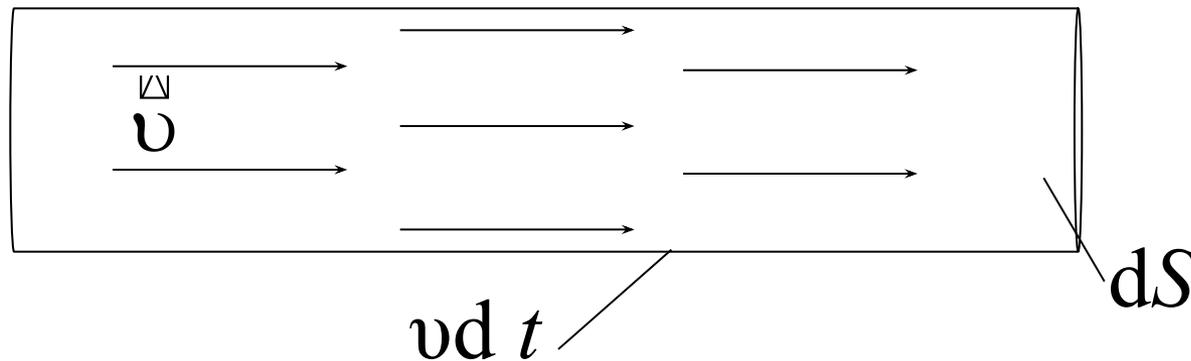
Существуют и другие **стандартные процессы**, в которых сохраняется *какая-либо термодинамическая величина*, которые, хотя и не являются *изопроцессами*, весьма важны: **адиабатный** и **политропный процессы**.

Идеально-газовый термометр

Самостоятельно. Глаголев К.В., Морозов А. Н. Физическая термодинамика: Учеб. пособие.— М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2004. — 368 с./Под ред. Л.К.Мартинсона, А.Н. Морозова. Параграф 1.3 (с. 15-19).

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории (МКТ) идеального газа

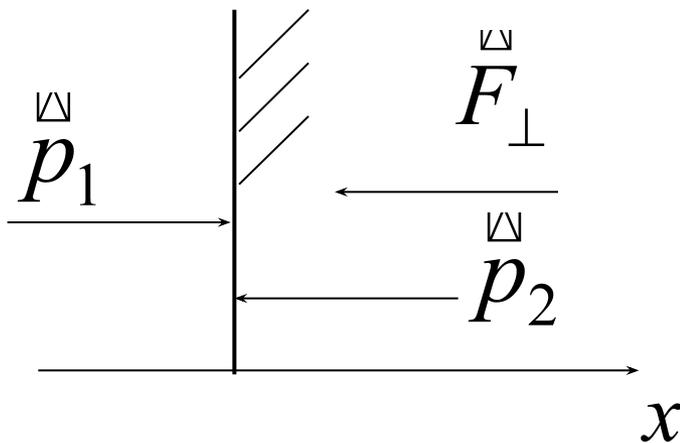
Определим давление молекул идеального газа на торце цилиндрического сосуда



$$p = \frac{d F_{\perp}}{d S}$$

Максвелл доказал, что столкновение молекул между собой (упругое, неупругое) не влияет на давление на стенку.

Допущение: пусть все молекулы, находящиеся в сосуде, движутся с одной и той же скоростью и $1/6$ их часть летит к стенке (\perp стенке). При упругом ударе о стенку, масса которой бесконечно велика, приращение импульса каждой молекулы в результате столкновения



$$\Delta \vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1 = 2m_0 \vec{v},$$

где m_0 — масса одной молекулы, \vec{v} — скорость.

$$p = \frac{dF_{\perp}}{dS} = \frac{|\Delta p^{\overline{\vee}}| n dS v dt}{dS dt} \cdot \frac{1}{6} = 2m_0 v n v \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{3} m_0 n v^2,$$

где n – **концентрация** молекул (*число молекул в единице объема*). Здесь

$$d\overline{F}_{\perp} = d\overline{F}_x \approx \frac{\Delta p^{\overline{\vee}}}{\Delta t}.$$

Т.к. скорости отдельных молекул v_i могут быть различными, то величину $n v^2$ следует заменить суммой квадратов скоростей каждой из молекул, находящихся в единице объема:

$$n v^2 = \underbrace{v^2 + v^2 + \dots + v^2}_{n \text{ раз}} \rightarrow \underbrace{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_n^2}_{n \text{ раз}}$$

$$v^2 \rightarrow \frac{\sum_{i=1}^n v_i^2}{n} = \overline{v^2}; \quad v_{\text{КВ.}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n v_i^2}{n}},$$

где $v_{\text{КВ.}}$ – **средняя квадратичная скорость.**

$$p = \frac{1}{3} m_0 n v_{\text{КВ.}}^2 \quad (11.5)$$

$\frac{m_0 v_{\text{КВ.}}^2}{2} = \varepsilon_{\text{пост.}}$ — **средняя энергия поступательного движения молекулы.**

Основное уравнение МКТ

$$p = \frac{2}{3} n \varepsilon_{\text{пост.}} \quad (11.6)$$

Из (11.1):

$$pV = \frac{m}{\mu} RT = \frac{N}{N_A} RT = \frac{nVRT}{N_A},$$

где $\frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A} = \nu$; $\frac{R}{N_A} = k$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К –
– постоянная Больцмана.

Основное уравнение МКТ

$$p = nkT \quad (11.7)$$

Из (11.6) и (11.7)

$$\varepsilon_{\text{пост.}} = \frac{3}{2} kT \quad (11.8)$$

(11.8) вскрывает **физический смысл температуры T** : температура выражает среднюю кинетическую энергию молекул.

Считая все молекулы газа одинаковыми и имеющими массу m_0

$$\varepsilon_{\text{пост.}} = \frac{m_0 v_{\text{кв.}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

$$v_{\text{КВ.}}^2 = \langle v^2 \rangle = \bar{v}^2 = \frac{2E_k}{m_0} = \frac{2\varepsilon_{\text{Пост.}}}{m_0} = \frac{3}{m_0} kT,$$

средняя квадратичная скорость

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \quad (11.9)$$

Равномерное распределение энергии по степеням свободы молекул

Согласно (11.8) средняя энергия поступательного движения молекулы

$$\varepsilon_{\text{пост.}} = \frac{3}{2} kT$$

$i_{\text{пост.}} = 3$. На каждую степень свободы i в среднем приходится энергия $kT/2$.

Больцманом предложена гипотеза о равном распределении средней энергии по степеням свободы:

$$\varepsilon_I = \frac{kT}{2} \quad (11.10)$$

Средняя энергия молекулы

$$\varepsilon = \frac{ikT}{2}, \quad (11.11)$$

где i – сумма числа поступательных ($i_{\text{пост.}}$), вращательных ($i_{\text{вр.}}$) и удвоенного числа колебательных ($i_{\text{кол.}}$) степеней свободы:

$$i = i_{\text{пост.}} + i_{\text{вр.}} + 2i_{\text{кол.}} \quad (11.12)$$

i совпадает с числом степеней свободы только для жестких молекул.

Для жесткой молекулы:

одноатомной

$$\varepsilon_{1 \text{ ат.}} = \frac{3}{2} kT$$

двухатомной

$$\varepsilon_{2^x \text{ ат.}} = \frac{5}{2} kT$$

трехатомной

$$\varepsilon_{3^x \text{ ат.}} = \frac{6}{2} kT = 3kT$$

Внутренняя энергия идеального газа

Т.к. частицы идеального газа между собой не взаимодействуют, то внутренняя энергия частиц:

$$U = \frac{i}{2} k T \nu N_A = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R T,$$

где $ikT/2$ – энергия одной частицы, $m/\mu = \nu$ – количество вещества.

$$U = \nu \frac{i}{2} R T, \quad (11.13)$$

$$dU = \nu \frac{i}{2} R dT \quad (11.14)$$

**При изотермическом
процессе**

$$dT = 0 \Rightarrow dU = 0$$

Эффективное сечение молекулы

Эффективный диаметр молекулы – расстояние d , на которое сближаются центры двух молекул при столкновении.

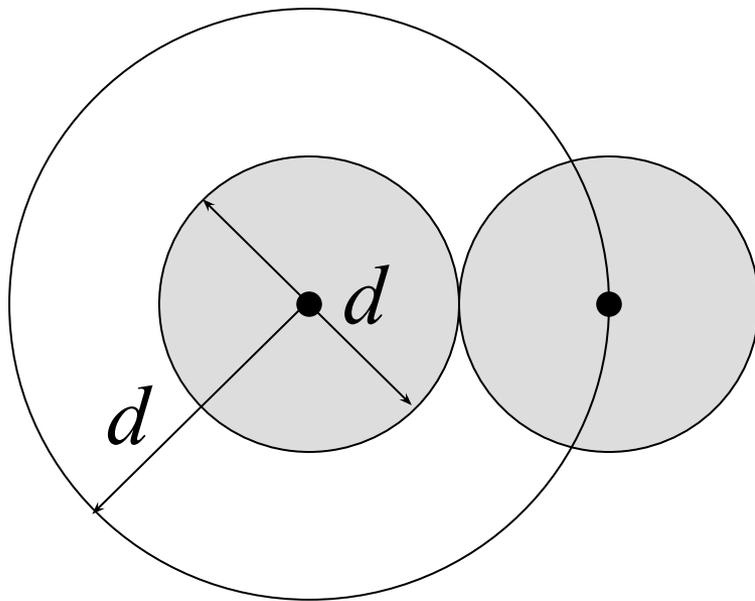


Рис. 11.1

Площадь, ограниченная штриховой окружностью на рис., – **эффективное сечение молекулы:**

$$\sigma = \pi d^2 \quad (11.15)$$

Среднее число соударений и средняя длина свободного пробега молекул

Длина свободного пробега молекулы – среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями ее с другими молекулами.

За секунду молекула проходит в среднем путь, равный ее средней скорости $\langle v \rangle$. Если при этом она претерпевает в среднем z столкновений, то средняя длина свободного пробега молекулы

$$\lambda = \langle v \rangle / z \quad (11.16)$$

Определим z , проследив за поведением молекулы, движущейся \perp плоскости рисунка (рис. 11.1).

За единицу времени она столкнется со всеми молекулами, центры которых окажутся в пределах объема цилиндра радиуса d в каждом столкновении. Цилиндр будет испытывать «излом». Объем V такого «ломаного» цилиндра (при $\lambda \gg d$):

$$V \approx \langle v \rangle \sigma = \langle v \rangle \pi d^2 \quad (11.17)$$

При $\lambda \gg d$ можно пренебречь частями объема цилиндра, приходящимися на его изломы.

Тогда среднее число столкновений молекулы ежесекундно:

$$z = Vn = \langle v \rangle \sigma n, \quad (11.18)$$

где n – концентрация молекул.

Средняя длина свободного пробега молекул газа из (11.16) равна

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} \quad (11.19)$$

При более строгом рассмотрении вопроса о числе столкновений z , необходимо заменить среднюю скорость $\langle v \rangle$ на среднюю относительную скорость

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$$

Уточненные формулы (11.18) и (11.19):

$$z = \sqrt{2} \langle v \rangle \sigma n, \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n}, \quad (11.20)$$

где $\sigma = \pi d^2$.

Экспериментальные подтверждения МКТ

Опыт Штерна

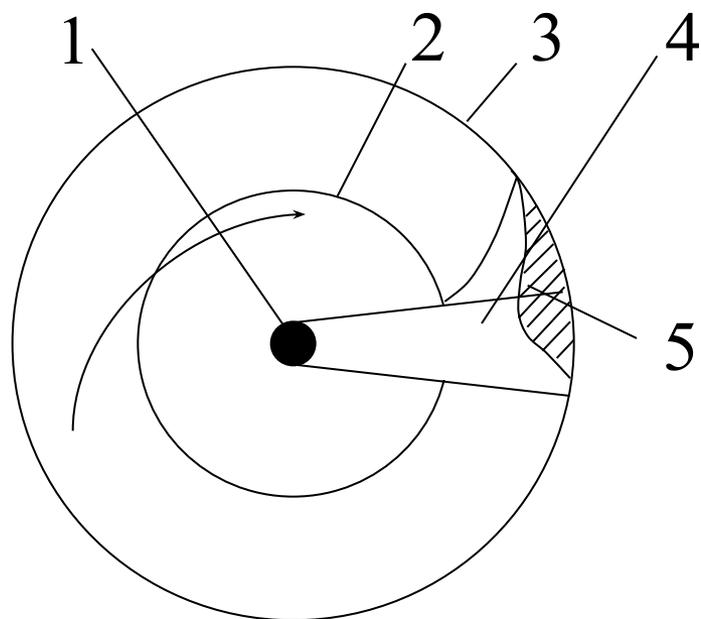


Схема опыта: *1* – источник молекул; *2, 3* – два коаксиальных цилиндра, вращающихся с одинаковой угловой скоростью ω ; *4* – щель, ограничивающая

молекулярный пучок; *5* – след молекулярного пучка.

Натянутая по оси платиновая проволочка *1*, покрытая слоем серебра (*Ag*), нагревалась

электрическим током до $t = 1200^\circ \text{C}$, при которой атомы Ag испарялись. Воздух из установки предварительно откачивали, чтобы летящие атомы Ag не сталкивались с молекулами воздуха.

Через узкую прорезь 4 вдоль внутреннего цилиндра 2 вылетает пучок атомов Ag , скорости которых направлены радиально.

Пока атом Ag , летящий со скоростью v , проходит расстояние между цилиндрами 1, цилиндры успевают повернуться на угол

$$\varphi = \omega \tau = \omega \frac{l}{v}$$

Прошедшие через щель 4 атомы Ag осаждаются на холодной стенке внешнего цилиндра 3, образуя серебряную полоску 5, которая представляет собой изображение щели внутреннего цилиндра на внешнем, сдвинутое на угол φ . Измерив φ , находят *скорость теплового движения атомов Ag* :

$$v = \frac{\omega l}{\varphi}$$

и сравнивают экспериментальное значение с выведенным из МКТ.

Прибор Штерна совершал 45 об/с.
Совпадение измеренных значений
скоростей молекул с теоретическими было
хорошим вследствие хаотичности теплового
движения скорости отдельных атомов Ag
несколько отличались друг от друга, в
результате серебряная полоска на внешнем
цилиндре оказалась размазанной, а различная
толщина отложившегося на ней серебра при
разных значениях φ указывает на то, что
некоторые значения скорости молекул
встречаются чаще, а другие – реже.

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 максимальной плотности осевших молекул.

При температуре нити 1200°C среднее значение скорости атомов серебра, полученное после обработки результатов опыта Штерна, оказалось около 600 м/с , что соответствует средней квадратичной скорости, вычисленной по формуле (11.9).