

§13 Параметры состояния

Для описания поведения макросистем вводят физические величины, которые называют *параметрами состояния системы*. Основными параметрами являются давление (p), объем (V), температура (T).

Давление – скалярная физическая величина, равная отношению нормальной составляющей силы давления F_{\perp} к площади поверхности S .

$$p = \frac{F_{\perp}}{S}, \quad (13.1)$$

$$[p] = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \text{Па (паскаль)}.$$

В технике широко используется внесистемная единица измерения давления – техническая атмосфера (ат):

$$1 \text{ ат} = 98066,5 \text{ Па} \approx 9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Для практических целей (измерение атмосферного давления, в медицине) используют миллиметры ртутного столба (мм рт. ст.):

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па,}$$

а также физическую атмосферу (атм):

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Измеряют давление манометрами, барометрами, вакуумметрами, а также различными датчиками давления.

Объем – область пространства, занимаемая системой.

$$[V] = \text{м}^3$$

Понятие температуры имеет смысл для равновесных состояний системы. Равновесным состоянием (состоянием термодинамического равновесия) называется состояние системы, не изменяющееся с течением времени.

Температура равновесного состояния – это мера интенсивности теплового движения ее молекул (атомов, ионов). В термодинамике температура – это физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы.

Температурные шкалы устанавливаются опытным путем. В международной стоградусной шкале температура измеряется в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) и обозначается t . Считается, что при нормальном давлении в $1,01325 \cdot 10^5$ Па температура плавления льда равна 0°C , кипения воды – 100°C .

В термодинамической шкале температур температура измеряется в кельвинах (К) и обозначается T .

Абсолютная температура T и температура t по стоградусной шкале связаны соотношением:

$$T = t + 273,15.$$

Температура $T = 0$ ($t = -273,15^\circ\text{C}$) называется абсолютным нулем температуры. За абсолютный нуль температуры принимается температура, при которой прекращается тепловое движение молекул.

Параметры состояния равновесной системы зависят друг от друга. Соотношение, устанавливающее зависимость давления p в системе от объема V и температуры T , называется *уравнением состояния*.

§14 Уравнение состояния идеального газа

Простейшей макроскопической системой является идеальный газ. Идеальный газ – это физическая модель. Чем разреженнее газ, тем он ближе по своим свойствам к идеальному.

В идеальном газе отсутствует взаимодействие между молекулами, поэтому они движутся равномерно и прямолинейно до тех пор, пока не произойдет столкновения между данной и какой-либо другой молекулой или соударения со стенкой сосуда. При столкновениях молекулы можно считать недеформируемыми. Это означает, что столкновения между молекулами происходят по законам упругих соударений. В процессе столкновения между молекулами газа, а

также между молекулами газа и молекулами вещества стенок сосуда происходит обмен кинетической энергией и импульсом.

Таким образом, с точки зрения молекулярно-кинетической теории *идеальный газ – это система молекул, которые можно считать материальными точками, взаимодействующими друг с другом только в процессе столкновений.*

Параметры состояния идеального газа связаны между собой соотношением:

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad (14.1)$$

где p – давление, производимое газом; V – объем газа; m – масса газа; M – молярная масса; T – термодинамическая температура; $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – молярная газовая постоянная.

Уравнение (15.1) называется уравнением состояния идеального газа или уравнением Менделеева–Клапейрона. Уравнение (15.1) можно свести к виду:

$$p = nkT. \quad (14.2)$$

Величина $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К называется постоянной Больцмана. N_A – число Авогадро. Величина $n = \frac{N}{V}$ дает число молекул в единице объема и называется *концентрацией* молекул.

Из (14.2) следует, что *давление идеального газа пропорционально его абсолютной температуре и концентрации молекул.*

Если имеется несколько газов, то давление, производимое газом, будет равно:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i \quad (14.3)$$

где p_1 – давление, которое было бы в сосуде, если бы в нем находились только молекулы первого газа; p_2 – давление, которое было бы при наличии в сосуде только молекул второго газа и т.д.

Давление, которое производил бы газ, при условии, что он один присутствует в сосуде в том количестве, в каком он содержится в смеси, называется *парциальным*.

Уравнение (14.3) представляет собой закон Дальтона:

Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, образующих смесь.

§15 Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов связывает макроскопический параметр системы – давление, с характеристиками частиц. При выводе этого уравнения предполагается, что массы всех молекул одинаковы, скорости всех молекул одинаковы по модулю, а все направления движения молекул равновероятны. В результате получается уравнение следующего вида:

$$p = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle, \quad (15.1)$$

где m_0 – масса одной молекулы; n – концентрация молекул; $\langle v^2 \rangle$ – средний квадрат скорости молекул.

Понятие среднего квадрата скорости вводится в связи с тем, что реально все частицы обладают разными скоростями. Он определяется следующим образом:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}, \quad (15.2)$$

где N – число молекул.

Уравнение (15.1) называется основным уравнением молекулярно-кинетической теории газов. Величина

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} \quad (15.3)$$

является средней кинетической энергией теплового движения одной молекулы.

С учетом этого уравнение (15.3) можно переписать в виде:

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle. \quad (15.4)$$

Давление, производимое идеальным газом, равно двум третьим средней кинетической энергии поступательного теплового движения всех молекул, содержащихся в единице объема.

§16 Молекулярно-кинетическая трактовка термодинамической температуры

Приравняем правые части уравнений (14.2) и (15.4)

$$\frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle = nkT,$$

и выразим среднюю энергию теплового движения молекулы:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (16.1)$$

Отсюда следует: *термодинамическая температура – это величина, пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа.*

Средняя энергия $\langle \varepsilon \rangle$ зависит только от температуры и не зависит от массы молекулы. Если $\langle \varepsilon \rangle = 0$, то $T = 0$. Температура, при которой прекращается тепловое движение частиц вещества, называется *абсолютным нулем*.

§17 Распределение Максвелла

При столкновении молекулы газа изменяют свои скорости. Изменение скорости молекул происходит случайным образом. Нельзя заранее предсказать, какой численно скоростью будет обладать данная молекула: эта скорость случайна.

Распределение молекул по модулям скоростей описывают с помощью функции распределения $f(v)$:

$$\frac{dN_v}{N dv} = f(v), \quad (17.1)$$

где отношение $\frac{dN_v}{N}$ равно доле молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$. dv – ширина интервала (рис. 17.1).

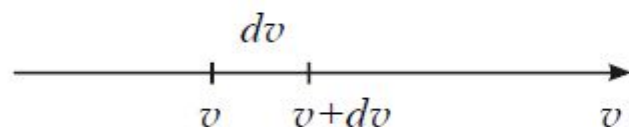


Рисунок 17.1

Зная вид $f(v)$, можно найти число молекул ΔN_v из числа данных молекул N , скорости которых попадают внутрь интервала скоростей от v до $v+\Delta v$. Отношение

$$\frac{dN_v}{N} = f(v) dv \quad (17.2)$$

дает вероятность того, что скорость молекулы будет иметь значение в пределах данного интервала скоростей dv .

Функция $f(v)$ должна удовлетворять условию нормировки, то есть должно выполняться условие:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad (17.3)$$

Левая часть выражения (17.3) дает вероятность того, что молекула обладает скоростью в интервале от 0 до ∞ . Поскольку скорость молекулы обязательно имеет какое-то значение, то указанная вероятность есть вероятность достоверного события и, следовательно, равна 1.

Функция распределения была найдена теоретически Максвеллом. Она имеет следующий вид:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2. \quad (17.4)$$

где m_0 – масса молекулы.

Выражение (17.4) называется *функцией распределения Максвелла*.

Из (17.4) следует, что вид распределения молекул по скоростям зависит от природы газа (массы молекулы) и температуры T . Давление и объем на распределение молекул по скоростям не влияют.

Схематичный график функции распределения Максвелла дан на рис. 17.2. Проведем анализ графика.

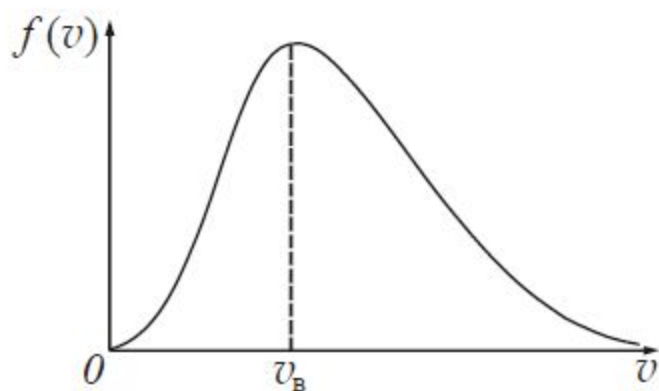


Рисунок 17.2

1. При скоростях стремящихся к нулю ($v \rightarrow 0$) и к бесконечности ($v \rightarrow \infty$) функция распределения также стремится к нулю. Это означает, что очень большие и очень маленькие скорости молекул маловероятны.
2. Скорость $v_{\text{в}}$, отвечающая максимуму функции распределения, будет наиболее вероятной. Это означает, что основная часть молекул обладает скоростями близкими к вероятной.

Можно получить формулу для расчета наиболее вероятной скорости:

$$v_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}, \quad (17.5)$$

где k – постоянная Больцмана;
 m_0 – масса молекулы.

3. В соответствии с условием нормировки (17.3) площадь, ограниченная кривой $f(v)$ и осью абсцисс равна единице.
4. Кривая распределения имеет асимметричный характер. Это означает, что доля молекул, имеющих скорости больше наиболее вероятной, больше доли молекул, имеющих скорости меньше наиболее вероятной.

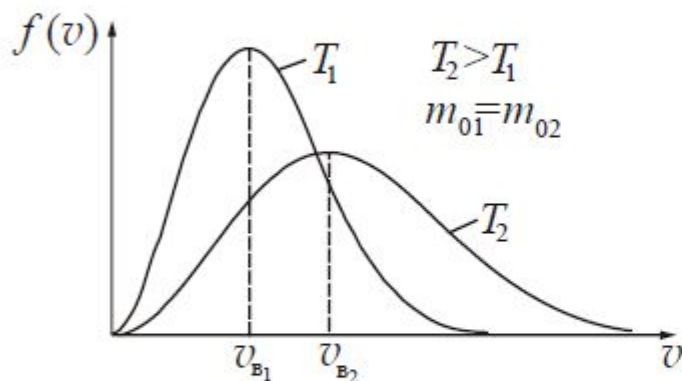


Рисунок 17.3

5. Вид кривой зависит от температуры и природы газа. На рис. 17.3 приведена функция распределения для одного и того же газа, находящегося при разных температурах. При нагревании максимум кривой понижается и смещается вправо, так как доля «быстрых» молекул возрастает, а доля «медленных» — уменьшается. Площадь под обеими кривыми остается постоянной и равной единице.

Установленный Максвеллом закон распределения молекул по скоростям и вытекающие из него следствия справедливы только для газа, находящегося в равновесном состоянии. Закон Максвелла — статистический, применять его можно только к большому числу частиц.