

Лекция 6

Макроскопические состояния

Молекулярная физика изучает физические явления, связанные с движением и взаимодействием молекул в различных агрегатных состояниях вещества. Она изучает явления, которые составляют результат совокупного действия огромного числа молекул. Эти явления подчиняются законам больших чисел, статистическим законам, изучаются статическими методами, основанными на следующих положениях:

- совокупное действие огромного числа молекул отличается от свойств отдельной молекулы;
- огромное число, образующее коллектив молекул, характеризуется такими свойствами, которые связаны со средним значением тех физических величин, которые характеризуют поведение и свойства каждой молекулы;
- подобно тому, как коллективы молекул, образованные из очень большого числа молекул, характеризуются макроскопическими свойствами, так каждая отдельная молекула из этого числа характеризуется микроскопическими свойствами.

Закономерности, установленные в физических теориях, делятся на статистические и динамические.

Для статистических закономерностей характерно вероятностное описание явлений, так как результат обусловлен действием множества случайных факторов. Статистические законы не дают однозначных и достоверных предсказаний, но, тем не менее, являются единственными возможными при исследовании массовых явлений.

Динамические закономерности дают предсказания, имеющие точный и определенный характер. Например, в механике, если известен закон движения тела и заданы его координаты и скорость, то по ним можно точно опре-

делить положение и скорость движения тела в данный момент и в любой другой момент времени.

В свое время динамические законы были абсолютизированы, они привели к механическому детерминизму, сторонники которой рассматривали Вселенную как огромную систему и экстраполировали законы Ньютона на всю Вселенную. В теоретико-познавательном отношении это вылилось в философское направление, известное как механистический (механический) материализм, который пытается объяснить явления природы при помощи законов механики, перенося понятия механики в область всей физики, химии и биологии и на другие разделы науки. Так была сделана попытка построить механическую картину мира.

6.1. Газы. Идеальный газ

Все тела (твердые, жидкие и газообразные) состоят из атомов, которые образуют молекулы. *Молекула* – это наименьшая частица вещества, сохраняющая все его химические свойства. Молекулы находятся в постоянном беспорядочном движении. Об этом свидетельствует так называемое броуновское движение, которое впервые наблюдал английский ботаник Броун в 1826 г., а также явления диффузии в газах, жидкостях и твердых телах, и другие явления. Теория, в основе которой положено представление о том, что все вещества состоят из молекул, которые находятся в постоянном и беспорядочном движении, называется молекулярно-кинетической теорией.

Основные газовые законы установлены путем изучения закономерностей, присущих идеальным газам. Это было в то время, когда молекулы не были еще открыты. Поэтому, не зная строения реальных молекул, были вынуждены приписать частицам газа свойства, которые не свойственны реальным газам. Предполагалось, что частицы газа имеют шарообразную форму, размеры их исчезающе малы по сравнению с расстоянием между ними. Они не притягиваются друг к другу; взаимодействие их сводится к соударениям, в момент соударений они отталкиваются. Частицы газа уподоблялись материальным

точкам. Такова модель идеального газа. Для такого газа были получены газовые законы.

6.2. Параметры состояния газа

Любой газ, имеющий массу M , характеризуется объемом V , давлением P и температурой T . Величины V , P , T называются параметрами состояния.

Давление газа P представляет собой силу, приходящуюся на единицу площади поверхности

$$P = \frac{F}{S}.$$

В системе СИ давление измеряется в паскалях (Па), $1\text{Па} = 1 \frac{\text{Н}}{1\text{м}^2}$. К внесистемным единицам давления относятся:

1. Физическая атмосфера (ат). Она равна давлению столба ртути высотой 0,76 м. Одна физическая атмосфера равна

$$P = 0,76\text{м} \cdot 13,6 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 9,81 \frac{\text{м}}{\text{с}^2} = 1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = 1,013 \cdot 10^5 \text{Па}.$$

2. Техническая атмосфера. Она равна

$$P = 1 \frac{\text{кгс}}{\text{м}^2} = 9,81 \cdot 10^4 \text{Па} \cong 0,98 \cdot 10^5 \text{Па}.$$

3. В области низких давлений обычно используется в качестве единицы 1 мм рт. ст.

$$1 \text{ мм рт. ст.} = \frac{1}{760} \text{ атм} = 1333,2 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} = 133 \text{ Па}.$$

Давление изменяется манометрами (ртутными и металлическими). Атмосферное давление измеряется барометрами.

Объем газа измеряется в м^3 . Объем единицы массы называется удельным объемом

$$\delta = \frac{V}{m}, \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \right).$$

Масса вещества, приходящаяся на единицу объема, называется плотностью

$$d = \frac{m}{V}, \left(\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right).$$

Количество вещества в молекулярной физике и термодинамике измеряется в молях. 1 моль – такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода – ^{12}C . В количестве вещества, равном 1 молю, содержится $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$ структурных элементов. Это величина называется числом Авогадро. Следовательно, в моле алюминия содержится N_0 атомов алюминия, в моле железа содержится N_0 атомов железа, в моле электронов содержится N_0 электронов. Массу моля обозначают буквой μ и называют молярной массой.

Температура данного тела есть величина, характеризующая степень нагретости тела. Она показывает отклонение этого тела от теплового равновесия с другим телом, тепловое состояние которого считается постоянным и определяется постоянной точкой на температурной шкале. По международному соглашению 1933 г. приняты несколько таких точек; две из них наиболее известны: точка плавления льда, обозначается 0° и точка кипения воды, обозначается 100° . Так установлена шкала Цельсия, по имени шведского ученого из Упсалы. Она обозначается буквой t . Единица этой шкалы называется градусом Цельсия ($^\circ\text{C}$).

Уильям Томсон в 1848 г. предложил принцип построения температурной шкалы. Вводится понятие термодинамической температуры T как средняя кинетическая энергия поступательного движения, приходящаяся на одну молекулу газа (см § 5.6). Единицей термодинамической температуры T является *Кельвин* (К). Связь между термодинамической температурой T и температурой t по шкале Цельсия выражена равенством

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

Числовые значения кельвина и градуса Цельсия одинаковы. Поэтому абсолютный нуль температуры 0 К равен $-273,15^\circ\text{C}$. Температура 0° соответствует $T = 273,15\text{К}$.

6.3. Законы идеального газа

Установлены следующие законы идеального газа.

Закон Бойля-Мариотта

Английский ученый Бойль в 1660 г. и французский ученый Мариотт в 1679 г. нашли, что произведение объема газа на соответствующее давление при постоянной температуре есть величина постоянная

$$PV = \text{const.} \quad (5.1)$$

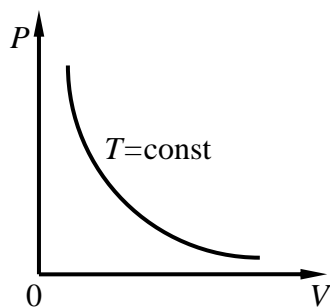


Рис. 5.1. Изотерма Бойля-Мариотта

Кривые, изображающие изменения состояния газа при постоянной температуре, называются изотермами (рис. 5.1). Процессы, протекающие при постоянной температуре, называются изо-

термическими. При больших давлениях газы не подчиняются закону Бойля-Мариотта. Газы сжимаются меньше, чем это следует по этому закону. Однако большинство газов при комнатной температуре и при атмосферном давлении следует закону Бойля-Мариотта.

Закон Шарля

Давление данной массы газа при постоянном объеме меняется линейно с температурой

$$P_t = P_0(1 + \alpha_p t), \quad (5.2)$$

где P_0 — давление при 0°C , P_t — давление при данной температуре t , α_p — термический коэффициент давления.

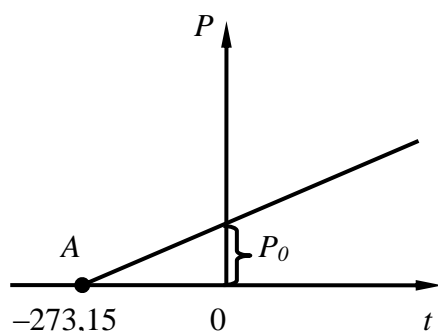


Рис. 5.2. Изохора Шарля

Графически зависимость P от t выраженная прямой линией, называется изохорой (рис. 5.2). Процессы, происходящие при постоянном объеме, называются изохорически-

ми. Изохора пересекает ось абсцисс в точке при значении $t = -273,15^{\circ}\text{C}$.

Формула (5.2) выполняется приближенно. Для всех газов $\alpha_p = \frac{1}{273} \text{град}^{-1}$.

Закон Гей-Люссака

Объем данной массы газа при постоянном давлении меняется линейно с температурой

$$V_t = V_0(1 + \alpha_V t), \quad (3)$$

где V_0 – объем при 0°C , V – объем при данной температуре t , α_V – термический коэффициент объемного расширения. Он равен $\alpha_V = \frac{1}{273} \text{град}^{-1}$. При

этом для всех газов приближенно $\alpha_V = \alpha_p = \alpha = \frac{1}{273} \text{град}^{-1}$.

этом для всех газов приближенно $\alpha_V = \alpha_p = \alpha = \frac{1}{273} \text{град}^{-1}$.

Графически зависимость V от t выражается прямой линией, которая на-

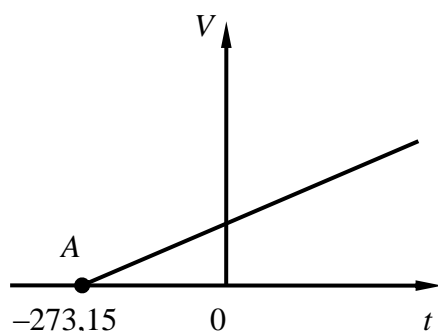


Рис. 5.3. Изобара Гей-Люссака

зывается изобарой (рис. 5.3). Она пересекает ось абсцисс в одной и той же точке при значении $t = -273,15^{\circ}\text{C}$. Процессы, происходящие при постоянном давлении, называются изобарическими. Формула (5.3) выполняется приближенно. При значении $t = -273,15^{\circ}\text{C}$

объем газа должен стать равным нулю. Это следствие получено в результате неправильного распространения закона Гей-Люссака на очень низкие температуры.

Из приведенных прямых, описывающих законы Шарля и Гей-Люссака, видно, что если перенести начало координат в точку A , тогда изменение температур следует брать из равенства $T = t + 273,15$, отложив это значение вдоль оси абсцисс. Введенная таким образом температура называется кельвин (К). Температура в этой шкале обозначается K . Шкалу кельвина часто называют абсолютной шкалой, а нуль в этой шкале – абсолютным нулем температур.

Закон Авогадро

В 1811 г. итальянский ученый Амадео Авогадро установил закон, что в равных объемах различных газов при одинаковой температуре и давлении содержится одинаковое число молекул. Из закона Авогадро следует, что различные газы, содержащие одинаковое число молекул при одинаковой температуре и давлении, будут занимать одинаковый объем.

Таким образом, моль любого газа при одинаковом давлении и температуре занимает одинаковый объем. Отсюда число молекул, содержащихся в одном моле газа, одно и то же. Это число называется числом Авогадро, оно равно

$$N_0 = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Закон Дальтона

Английский химик Джон Дальтон 1802 г. установил закон, согласно которому общее давление смеси газов равно сумме давлений каждого газа в отдельности:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n.$$

Каждый газ давит на стенки сосуда независимо от присутствия в том же объеме других газов. Давление, производимое каждым из газов, входящих в смесь, называется парциальным. Этот закон справедлив, когда смешиваемые газы не вступают друг с другом в химические соединения.

Число Лошмидта

Австрийский физик и химик Иоганн Лошмидт в 1865 г. вычислил диаметр молекулы и определил число молекул газа, содержащихся в 1 м^3 при нормальных условиях. Моль газа занимает объем $V_0 = 0,0224 \text{ м}^3$ и содержит $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Поэтому число молекул в единице объема, т.е. число Лошмидта, равно

$$n_0 = \frac{N_0}{V_0} = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{0,0224} = 2,67 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

6.4. Уравнение состояния идеального газа

Уравнение состояния идеального газа представляет собой такое уравнение, которое связывает воедино все параметры состояния газа, когда изменение одного параметра влечет за собой изменение всех других параметров.

Рассмотрим состояние газа, описываемое параметрами

$$P_0, V_0, t_0. \quad (\text{I})$$

В результате различных процессов, протекающих в системе, она может переходить из состояния (I) в состояние (II), описываемое параметрами

$$P_1, V_1, t_1. \quad (\text{II})$$

1. Пусть над системой, находящейся в состоянии (I), совершается изобарическое расширение при $P_0 = \text{const}$. Давление газа остается постоянным, равным $P_0 = 1 \text{ ат}$. Газ расширяется от объема V_0 при температуре $t = 0^\circ \text{C}$ до объема V_0' при температуре t . Тогда

$$V_0' = V_0(1 + \alpha_V t_1). \quad (5.4)$$

2. Далее над системой совершается изотермический процесс. Температура системы остается постоянной $t_1 = \text{const}$. Давление газа изменится от P_0 до P_1 . Объем газа изменится от V_0' до V_1 . Состояние системы будет характеризоваться параметрами P_1, V_1, t_1 . Изотермический процесс в системе описывается уравнением Бойля-Мариотта

$$P_0 V_0' = P_1 V_1,$$

которое с учетом (5.4) примет вид

$$P_0 V_0 (1 + \alpha_V t_1) = P_1 V_1.$$

Подставив значение $\alpha_V = \frac{1}{273} \text{град}^{-1}$ в последнее выражение, получим

$$P_0 V_0 \left(1 + \frac{t_1}{273} \right) = P_0 V_0 \left(\frac{273 + t_1}{273} \right) = P_1 V_1.$$

Обозначим $273 + t_1 = T_1$, $273 = T_0$. Тогда

$$P_0 V_0 \frac{T_1}{T_0} = P_1 V_1$$

или

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1}.$$

Последнее равенство можно продолжить и написать

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} = \dots = \frac{P_n V_n}{T_n}.$$

Отсюда следует, что при изменении состояния данной массы газа величина

$\frac{PV}{T}$ остается постоянной. Следовательно

$$\frac{PV}{T} = B$$

или

$$PV = BT, \tag{5.5}$$

где B – удельная газовая постоянная. Численное значение постоянной B зависит от количества взятого газа и от единиц измерения P, V и T . Формула (5.5) получена Клапейроном в 1834 г.

6.5. Уравнение Менделеева-Клапейрона

Уравнение Клапейрона имеет недостатки. Для разных газов удельная газовая постоянная имеет различные значения. Менделееву удалось получить уравнение, свободное от этих недостатков и справедливое для газов, имеющих различную природу.

Известно, что при $t = 0^\circ \text{C}$ и при давлении 1 физической атмосфере (1 ат) моль любого газа занимает объем $V_0 = 22,41 \frac{\text{л}}{\text{моль}}$. Отнесем уравнение Клапейрона к одному молю

$$\frac{PV_0}{T} = \frac{1 \text{ ат} \cdot 22,41 \frac{\text{л}}{\text{моль}}}{273\text{К}} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{ат}}{\text{град} \cdot \text{моль}}.$$

Тогда постоянная B будет иметь одно и тоже значение для всех газов. В данном случае она равна $0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{ат}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$ вне зависимости от конкретного газа.

Обозначим эту постоянную через R и назовем ее универсальной газовой постоянной. Тогда

$$\frac{PV_0}{T} = R$$

или

$$PV_0 = RT. \quad (5.6)$$

Последнее выражение представляет собой уравнение Менделеева-Клапейрона для моля газа, полученное Менделеевым в 1874 г. Оно справедливо для моля любого газа. Обобщим его для любой массы газа. Пусть масса одного моля равна μ и занимает объем V_0 . Масса M газа займет при том же давлении и температуре объем

$$V = V_0 \frac{M}{\mu},$$

тогда формула (5.6) примет вид

$$PV = R \frac{M}{\mu} T. \quad (5.7)$$

Получили уравнение Менделеева-Клапейрона для любой массы газа. Универсальная газовая постоянная имеет следующие значения:

$$R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{ат}}{\text{град} \cdot \text{моль}} = 8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{Эрг}}{\text{град} \cdot \text{моль}} = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

6.6. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Газы оказывают давление на стенки сосуда. Давление одной молекулы рассчитать трудно. Но можно вычислить среднюю силу, возникающую при

соударении со стенкой многих молекул. Пусть имеется некоторый газ, который заполняет куб со сторонами a (рис. 5.4). В объеме куба $V = a^3$ содержится N молекул с концентрацией $n = \frac{N}{V}$.

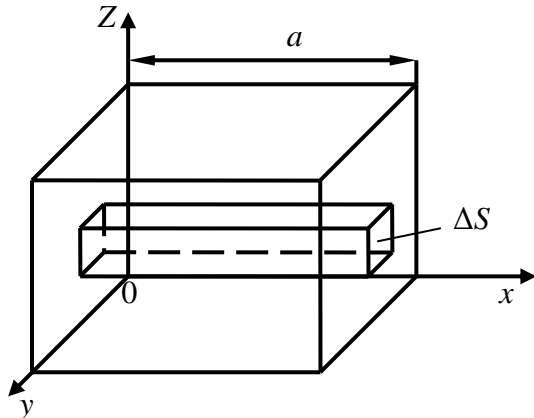


Рис. 5.4. К выводу основного уравнения молекулярно-кинетической теории

Рассчитаем число соударений, испытываемое единицей поверхности куба за единицу времени. В виду сложности задачи сделаем ряд упрощающих предположений:

1. Для молекул газа можно ввести среднюю скорость \bar{v} .
2. Удары молекул о стенки сосуда принимаются идеально упругими. Это

значит, что молекулы отлетают от стенок сосуда с той же скоростью, с какой подлетают к ней. При соударении молекула не теряет энергии и, следовательно, не передает ее стенкам сосуда.

3. Предположим, что $1/3$ молекул движется вдоль оси x слева направо и справа налево, $1/3$ молекул – вдоль оси y взад и вперед и $1/3$ молекул – вдоль оси Z вверх и вниз.

Эти упрощающие предположения дают в конечном итоге результаты, подтверждающие экспериментом.

На правой стенке куба возьмем площадку ΔS и на ней как на основании построим параллелепипед высотой, равной ребру куба a . Предположим, что $1/6n$ молекул движется вдоль оси $+x$ со скоростью \bar{v} и за время Δt проходит расстояние a от левой стенки до правой. Среднее число молекул, которое ударяет площадку ΔS за время Δt , равно числу молекул, содержащихся внутри параллелепипеда с основанием ΔS и высотой $\bar{v} \cdot \Delta t$. Это число равно произведению $1/6n$ на объем параллелепипеда $\bar{v} \cdot \Delta t \cdot \Delta S$

$$\frac{1}{6} n \bar{v} \Delta t \Delta S .$$

Каждый удар молекулы сообщает стенке импульс

$$m\bar{v} - (-m\bar{v}) = 2m\bar{v} ,$$

общая сила ударов от всех молекул представится выражением

$$F = \left(\frac{1}{6} n \bar{v} \Delta t \Delta S \right) \cdot 2m\bar{v} .$$

Давление, испытываемое единицей поверхности за единицу времени, равно

$$P = \frac{F}{\Delta t \Delta S} = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2 . \quad (5.8)$$

Получили основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов. Здесь пренебрегаем различием между квадратом средней скорости \bar{v}^2 и средним значением квадрата скорости $\overline{v^2}$. Поэтому основное уравнение напишем в виде

$$P = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} . \quad (5.9)$$

Можно придать формуле (5.9) другой вид. Для этого поделим и умножим ее правую часть на 2.

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m \overline{v^2}}{2} \quad (5.10)$$

Последнее выражение показывает, что давление пропорционально средней кинетической энергии молекул газа. Умножим правую и левую часть выражения (5.10) на объем моля газа

$$P V_0 = \frac{2}{3} n V_0 \frac{m \overline{v^2}}{2} = R T .$$

Здесь произведение $n V_0 = N_0$, где N_0 – число Авогадро. Поэтому последнее выражение примет вид

$$\frac{2}{3} N_0 \frac{m \overline{v^2}}{2} = R T ,$$

откуда

$$\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T.$$

Обозначим $\frac{R}{N_0} = k$. Здесь k – постоянная Больцмана, она равна

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{град}}.$$
 Имеем

$$\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (5.11)$$

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы зависит от температуры. Таким образом, абсолютная температура газа представляет собой меру средней кинетической энергии молекулы газа. В формулу (5.10) вместо $\frac{\overline{mv^2}}{2}$ подставим его значение из (5.11). Тогда

$$P = \frac{2}{3} n \frac{3}{2} kT = nkT. \quad (5.12)$$

Давление газа пропорционально концентрации молекул n и абсолютной температуре T . Формулы (5.9), (5.10), (5.11), (5.12) выражают основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.