КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСВЕЛЛА И БОЛЬЦМАНА

2.1. Кинетическая теория газов

При хаотическом движении молекулы газа испытывают соударения не только между собой, но и со стенками сосуда, в котором они находятся. Тем самым создается давление на стенки сосуда. Расчет показывает, что давление газа p можно выразить через концентрацию молекул n и среднюю энергию поступательного движения одной молекулы $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$:

$$p = \frac{2}{3} n < \varepsilon_{\text{пост}} > . \qquad (2.1)$$

Это соотношение называется *основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеального газа*.

Концентрация молекул – это количество молекул N в единице объема V и определяется как

$$n = \frac{N}{V} .$$

Для смеси газов справедливо соотношение $n = n_1 + n_2 + \ldots + n_j$, здесь n_j – концентрация j-го компонента.

Средняя энергия поступательного движения связана с абсолютной температурой T соотношением:

$$< \varepsilon_{\text{пост}} > = \frac{3}{2} kT , \qquad (2.2)$$

$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Подставляя в (2.1) $< \varepsilon_{\text{пост}} >$ из (2.2), получим полезное соотношение, которое показывает зависимость давления газа от концентрации молекул и температуры:

$$p = nkT. \qquad (2.3)$$

Если воспользоваться известным выражением для кинетической энергии одной молекулы массой m_1:

$$<\varepsilon_{\text{пост}}> = \frac{m_1 <\upsilon^2>}{2},$$

можно получить выражение для средней квадратичной скорости молекулы газа:

$$\upsilon_{\text{кв}} = \sqrt{<\upsilon^2>} = \sqrt{\frac{3kT}{m_1}} = \sqrt{\frac{3RT}{m}}, \qquad (2.4)$$

где m – масса газа.

Замечание. Здесь использовано соотношение между константами $R = k \cdot N_A$.

Задача 2.1. Определите массу идеального газа, находящегося в сосуде объемом V = 0,5 л при давлении р = 0,5 МПа, если средняя квадратичная скорость молекул газа $\upsilon_{\text{кв}}$ = 500 м/с.

Решение. Для решения воспользуемся соотношением (2.1):

$$p = \frac{2}{3} n <\varepsilon_{\text{пост}}> = \frac{2}{3} n \frac{m_1 <\upsilon^2>}{2}. \qquad (2.5)$$

Теперь используем определение концентрации молекул как отношение числа молекул к объему, в котором они находятся: $n = \frac{N}{V}$, и тот факт, что масса газа равна произведению числа молекул N на массу одной молекулы m_1: $m = Nm_1$. Тогда из (2.5):

$$p = \frac{m <\upsilon^2>}{3V}.$$

Отсюда искомая масса газа:

$$p = \frac{3pV}{<\upsilon^2>} = 3 \cdot 10^{-3}\ \text{кг} = 3\ \text{г}.$$

Задача 2.2. Плотность смеси азота и кислорода при температуре t = 47 °С и давлении $p = 2\cdot10^5$ Па равна ρ = 0,3 кг/м^3. Определите концентрации молекул азота (n_1) и водорода (n_2) в этой смеси.

Решение. Воспользуемся сначала уравнением (2.3), которое связывает давление газа с концентрацией молекул. В случае смеси газов под концентрацией n в этом уравнении понимается сумма концентраций отдельных компонентов смеси: $n = n_1 + n_2$. Тогда

$$n_1 + n_2 = \frac{p}{kT}. \qquad (2.6)$$

Теперь воспользуемся уравнением состояния идеального газа (1.5): $pV = \nu RT$. Согласно определению (1.1), количество вещества в смеси газов равно сумме количеств вещества отдельных компонентов смеси. Тогда

$$pV = (\nu_1 + \nu_2)RT. \qquad (2.7)$$

Пусть теперь M_1 – масса азота, а M_2 – масса водорода. Объем смеси газов $V = (M_1 + M_2)/\rho$. Количества вещества азота и водорода: $\nu_1 = \frac{M_1}{\mu_1}$, $\nu_2 = \frac{M_2}{\mu_2}$. С учетом этого из (2.7):

$$\frac{p(M_1 + M_2)}{\rho} = \left(\frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2}\right)RT. \qquad (2.8)$$

Если теперь m_1 и m_2 – массы молекул азота и водорода, то массы азота и водорода будут равны: $M_1 = m_1 V n_1$, $M_2 = m_2 V n_2$. Учитывая также, что $\mu_1 = m_1 N_\text{A}$, а $\mu_2 = m_2 N_\text{A}$, после преобразований (сделайте их самостоятельно!) из (2.8) получим уравнение:

$$\frac{n_1\mu_1 + n_2\mu_2}{n_1 + n_2} = \frac{\rho RT}{p}. \qquad (2.9)$$

Решая теперь совместно уравнения (2.6) и (2.9), найдем концентрации азота и водорода в смеси:

$$n_1 = \frac{\rho RT - p\mu_2}{kT(\mu_1 - \mu_2)}, \quad n_2 = \frac{\rho RT - p\mu_1}{kT(\mu_2 - \mu_1)}.$$

Подставляя теперь числовые значения, получим:

$$n_1 = 3{,}5 \cdot 10^{24}\ \text{м}^{-3},\ n_2 = 4{,}1 \cdot 10^{25}\ \text{м}^{-3}.$$

Отдельно рассмотрим понятие *степени свободы*. Поступательно движутся только одноатомные молекулы (пример тому – благородные газ: аргон, ксенон и т.п.). Молекулы, имеющие не менее двух атомов, могут совершать вращательное движение. Кроме того, атомы в таких молекулах могут совершать колебательное движение. Таким образом, движение молекул можно характеризовать через степени свободы. Число степеней свободы определяет минимальное количество независимых переменных (обобщенных координат), необходимых для полного описания движения молекулы. Понятно, что одноатомные молекулы обладают тремя степенями свободы (i = 3). Двухатомные молекулы в отсутствии колебательного движения обладают пятью степенями свободы (i = 5: три поступательные и две вращательные). Существует общая формула для расчета числа степеней свободы для многоатомных молекул:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}.$$

Число колебательных степеней свободы для молекулы, содержащей N атомов, можно найти по формуле: $i_{\text{кол}} = 3N - i_{\text{пост}} - i_{\text{вр}}$.

Таким образом,

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2(3N - i_{\text{пост}} - i_{\text{вр}}). \qquad (2.10)$$

Согласно теореме равнораспределения (Больцмана), на каждую степень свободы (поступательную, вращательную или колебательную) в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная $\frac{1}{2}kT$. Так, если не возбуждаются колебательные степени свободы (для этого нужны специальные условия!) средняя энергия двухатомной молекулы будет равна $\frac{5}{2}kT$.

Задача 2.3. Определите полное число возможных степеней свободы молекул: а) азота N_2; б) углекислого газа CO_2; в) метана CH_4.

Решение. а) Для молекулы азота

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2(3N - i_{\text{пост}} - i_{\text{вр}}) = 3 + 2 + 2(6 - 3 - 2) = 7 .$$

б) Молекула углекислого газа является линейной молекулой, поэтому для нее число вращательных степеней свободы равно 2. Тогда

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2(3N - i_{\text{пост}} - i_{\text{вр}}) = 3 + 2 + 2(9 - 3 - 2) = 13 .$$

в) Молекула метана является нелинейной, поэтому для нее число вращательных степеней свободы равно 3. Тогда

$$i = 3 + 2 + 2(15 - 3 - 3) = 24 .$$

Задача 2.4. Определите среднюю кинетическую энергию вращательного движения одной молекулы кислорода при температуре T = 286 К, а также полную энергию всех молекул кислорода массой m = 4 г (при той же температуре).

Решение. Молекула кислорода является двухатомной, поэтому, как было указано раньше, число вращательных степеней свободы для этой молекулы $i_{\text{вр}} = 2$. Тогда, согласно закону равнораспределения, найдем среднюю кинетическую энергию вращательного движения одной молекулы кислорода:

$$<\varepsilon_{\text{вр}}> = 2 \cdot \frac{kT}{2} = kT = 3{,}94 \cdot 10^{-21} \text{ Дж.}$$

В модели идеального газа не учитывается энергия взаимодействия между молекулами, поэтому полная энергия молекул кислорода будет определяться произведением средней кинетической энергии одной молекулы $<\varepsilon>$ на полное число молекул N:

$$U = N < \varepsilon > .$$

При указанной в условии задачи температуре колебательные степени свободы не возбуждаются, поэтому общее число степеней свободы $i = 5$ и $< \varepsilon > = \frac{5}{2} kT$. Число молекул кислорода найдем, используя соотношение (1.1). Тогда

$$U = \frac{5m}{2\mu} RT = 740 \text{ Дж.}$$