

# Часть II. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

1. Основные положения молекулярно-кинетической теории и их опытное обоснование. Идеальный газ. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа.

Закон Дальтона

Молекулярно-кинетической теорией называется учение о строении и свойствах вещества, использующее представления о существовании атомов и молекул как наименьших частицах вещества. В основе теории лежат следующие утверждения:

1. Все тела состоят из частиц: атомов и молекул;
2. Эти частицы хаотически движутся;
3. Частицы взаимодействуют друг с другом.

Фактом, подтверждающим существование молекул, является возможность определить их массу и размеры (ионный микроскоп, рентгеноструктурный анализ, масс-спектроскопия, химический анализ).

Хаотичность движения подтверждается броуновским движением, конечной скоростью диффузии, теплопроводности.

Взаимодействие друг с другом частиц носит электромагнитный характер (силы межмолекулярного взаимодействия – силы притяжения и отталкивания).

Единица количества вещества называется **молем**. Моль равен количеству вещества, содержащего столько же частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода. Отношение числа молекул  $N$  к количеству вещества называется постоянной Авогадро

$$N_A = \frac{N}{\nu} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Она показывает, сколько атомов или молекул содержится в одном моле вещества. Молярная масса - это масса вещества в количестве одного моля.

$$M = m_0 N_A$$

где  $m_0$  - масса одной частицы.

Молярная масса может быть вычислена через массу молекулы  $M_r$ , измеренную в атомных единицах массы.

$$M = M_r \cdot 10^{-3} \text{ г/моль}$$

Модель *идеального газа* предполагает следующее: молекулы обладают пренебрежимо малым объемом, между молекулами не действуют силы притяжения, соударение молекул друг с другом и со стенками сосуда абсолютно упругие.



На основе использования законов динамики и положений молекулярно-кинетической теории было получено основное уравнение МКТ.

$$p = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle \quad p = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

где  $m_0$  - масса молекулы;  $n$  - концентрация молекул  $\langle v \rangle^2$  - среднее значение квадрата скорости молекул.

$$\langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}$$

Обозначив среднее значение кинетической энергии поступательного движения  $\bar{E}$ :


$$\bar{E} = \frac{m_0 \langle v \rangle^2}{2}$$

получим

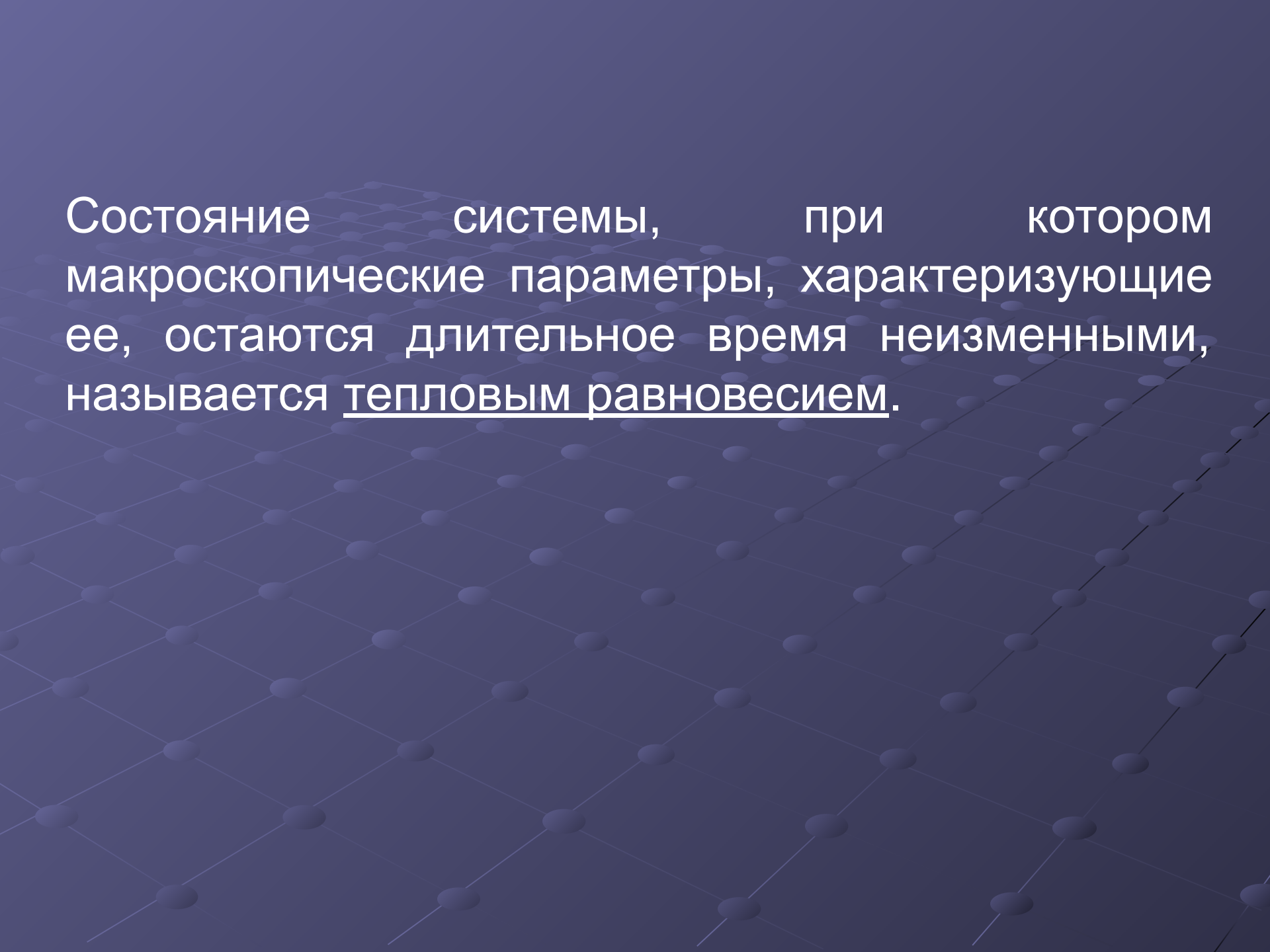
$$p = \frac{2}{3} n \bar{E}$$

Если сосуд заполнили смесью газов, то давление смеси равно сумме парциальных давлений газов (закон Дальтона):

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots p_N$$



**2. Температура. Связь температуры со  
скоростью движения молекул.  
Температурные шкалы**



Состояние системы, при котором макроскопические параметры, характеризующие ее, остаются длительное время неизменными, называется тепловым равновесием.

Экспериментальные исследования показали, что для любых газов, находящихся в тепловом равновесии, отношение произведения давления газа на его объем к числу молекул оказывается одинаковым:

$$\frac{p_1 V_1}{N_1} = \frac{p_2 V_2}{N_2} = \frac{p_3 V_3}{N_3} = \Theta$$

Это позволяет принять величину  $\Theta$  в качестве естественной меры температуры.

Так как

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

$$\frac{pV}{N} = \frac{p}{n} = \frac{2}{3} \bar{E} = \Theta$$

Следовательно, средняя кинетическая энергия молекул любых газов, находящихся в тепловом равновесии одинакова. Величина  $\Theta$  измеряется в джоулях.



В физике обычно температуру измеряют в градусах, принимая, что температура  $T$  и величина  $\Theta$  связаны уравнением

$$\Theta = kT$$

$$\frac{pV}{N} = kT$$

Шкала измерения температуры в соответствии с этим уравнением называется абсолютной шкалой. Ее предложил английский физик У. Кельвин. Единица температуры по абсолютной шкале совпадает с одним градусом по шкале Цельсия. Проведенные расчеты дали значение

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

Коэффициент  $k$  называется *постоянной Больцмана*. Знание коэффициента  $k$  позволило установить связь между абсолютной температурой шкалой и шкалой Цельсия:

$$T=t+273.$$

С введением постоянной Больцмана следует еще одно из уравнений молекулярно-кинетической теории

$$\frac{pV}{N} = \frac{p}{n} = kT$$

$$p = nkT$$

Сравнив последнее уравнение с уравнением

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E}$$

Получим

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT$$

Итак температура – есть мера средней кинетической энергии хаотического движения молекул газа.


$$\overline{E} = \frac{3}{2}kT$$

Исходя из этого, легко рассчитать среднюю квадратичную скорость движения молекул

$$\bar{E} = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} \quad \bar{E} = \frac{3}{2} kT$$

$$v_{\text{êâ}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3pV}{m}}$$

Соотношение подтверждено экспериментально (опыт Штерна).



3. Уравнение состояния идеального газа  
(уравнение Менделеева-Клапейрона).  
Изотермический, изохорный и  
изобарный процессы

Используя зависимость давления газа от его температуры и концентрации молекул

$$p = nkT$$

можно найти связь между основными макроскопическими параметрами газа - объемом  $V$ , его давлением  $p$  и температурой  $T$ .

Концентрация молекул

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



Число молекул газа  $N = N_A \nu$

$$p = \frac{m}{M} N_A \frac{kT}{V}$$

где  $R = N_A k$  называется универсальной газовой постоянной  $R = 8,31$  Дж/(моль К). Соотношение называют уравнением состояния идеального газа (*уравнение Менделеева-Клапейрона*).

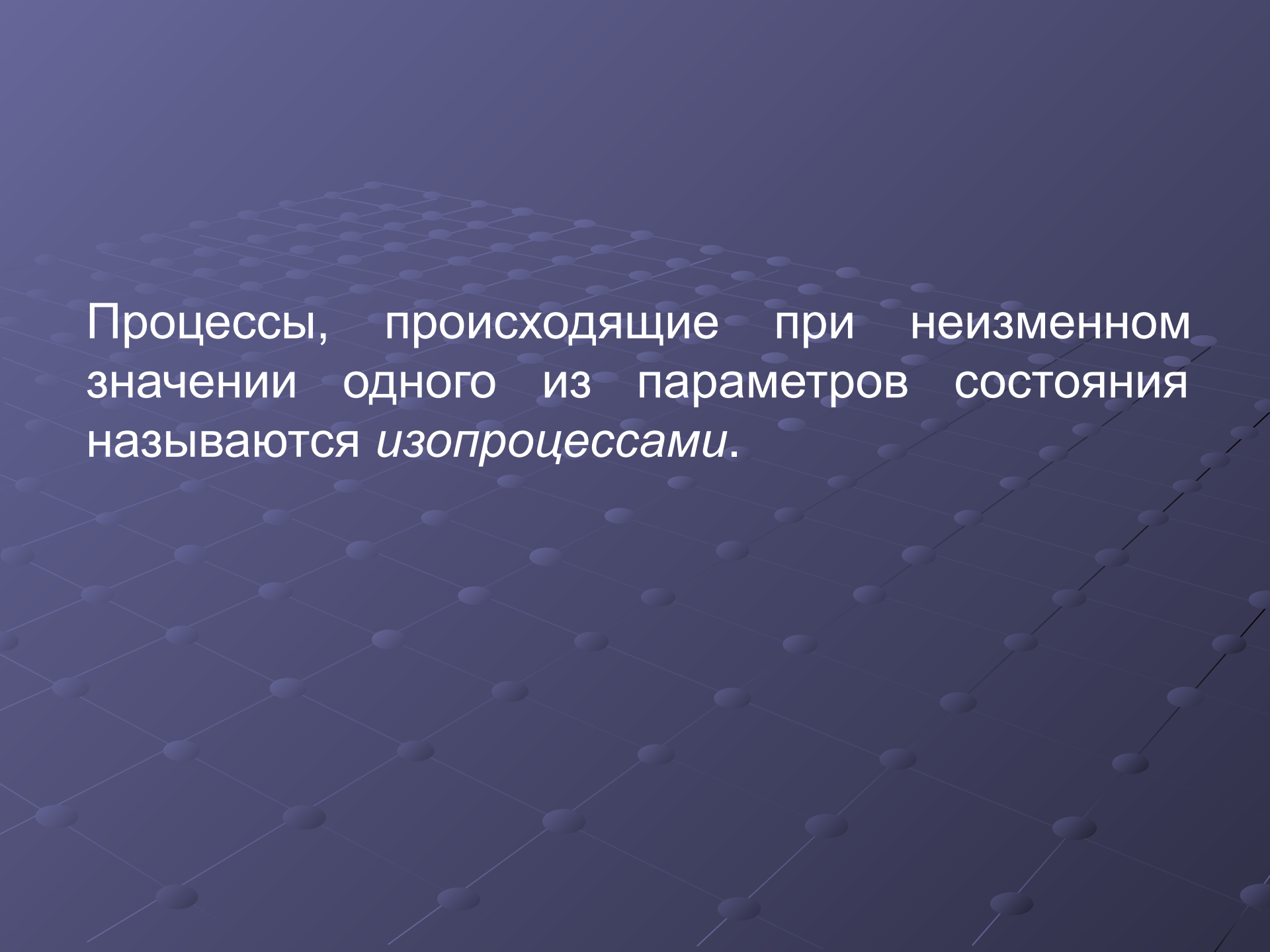
$$pV = \frac{m}{M} RT$$

При неизменной массе газа величина

$$\frac{m}{M} R = \text{const}$$

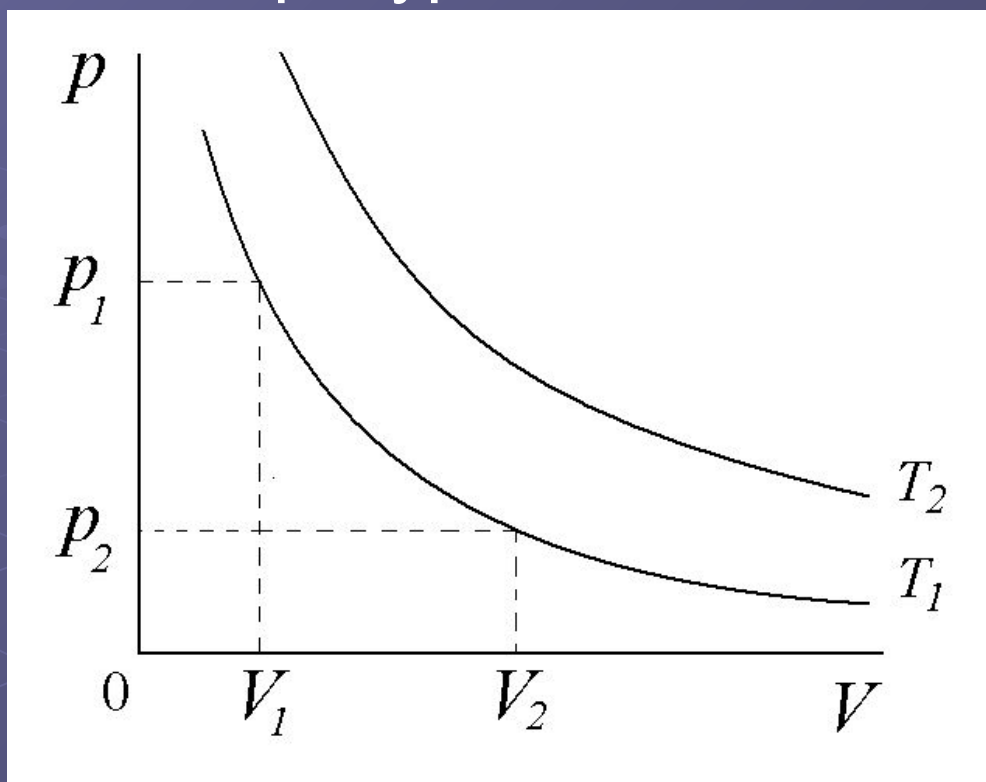
Поэтому

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$



Процессы, происходящие при неизменном значении одного из параметров состояния называются *изопроцессами*.

При изотермическом процессе (рис. 1) постоянна температура:

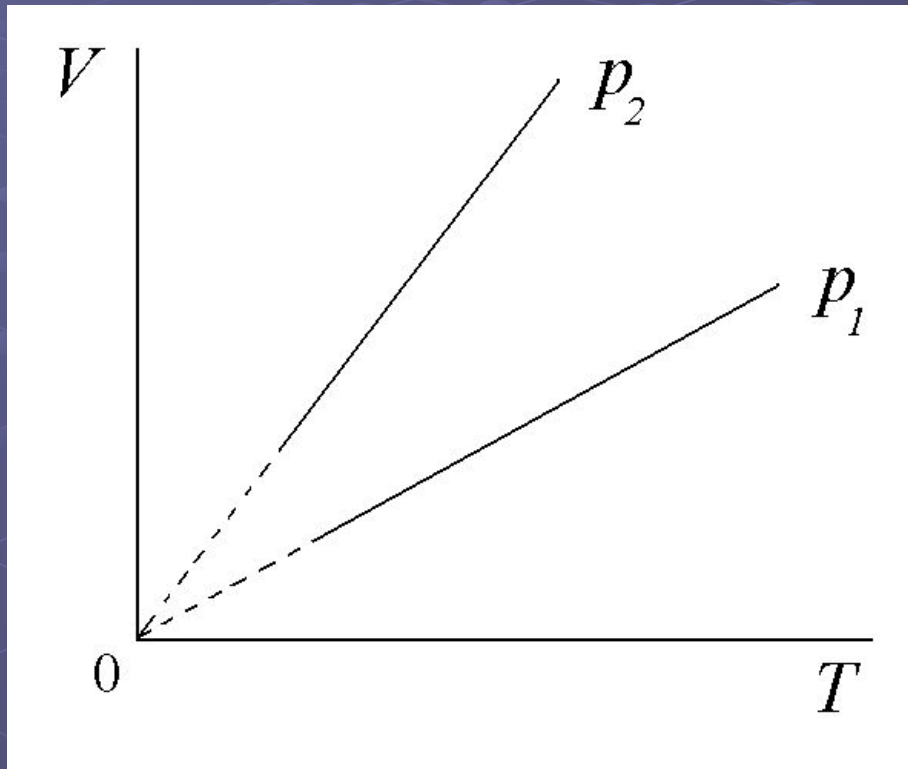


$$pV = \text{const}$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Эта зависимость называется законом Бойля-Мариотта (изотерма), графиком которой является гиперболола.

При изобарном процессе (рис. 2) постоянно давление. Уравнение имеет вид (закон Гей-Люссака):



$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

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

Соотношение для давлений:  $p_1 > p_2$ .

Выбирая начальное состояние, соответствующее  $T_0=273\text{K}$ , запишем

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T}$$

$$V = \frac{1}{273} V_0 T$$

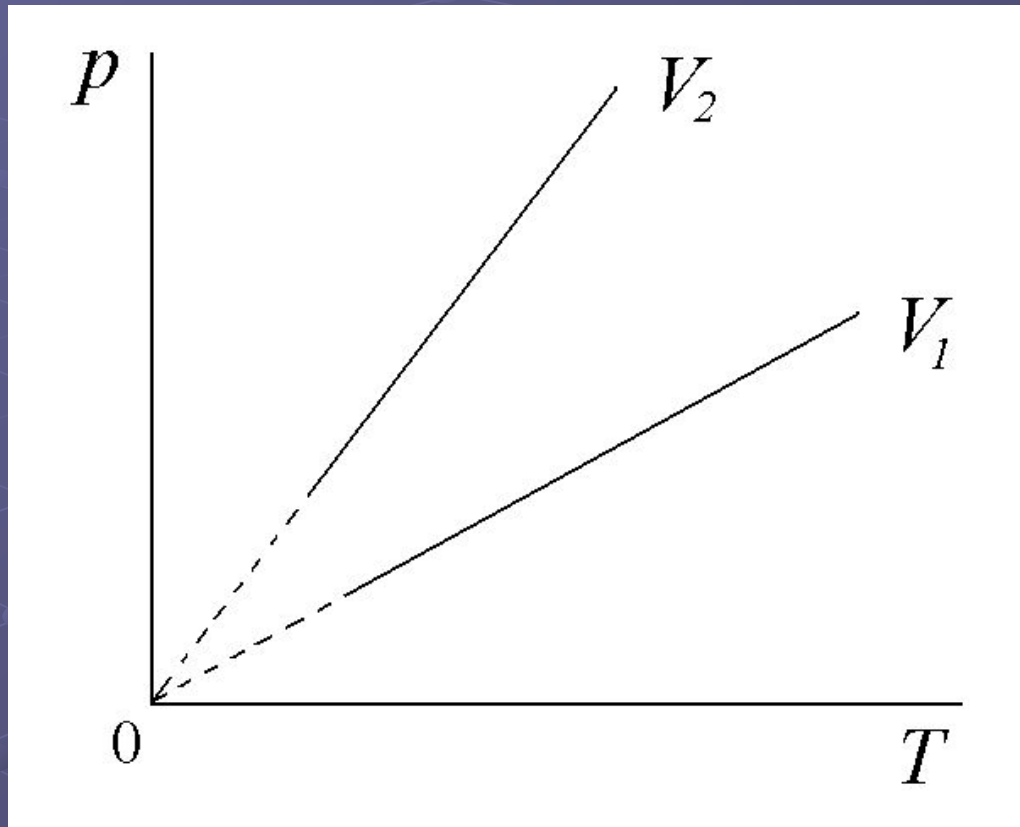
$$V = \alpha V_0 T$$

$$V = \alpha V_0 (273 + t)$$

$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

Соотношение связывает объем газа и его температуру ( $^{\circ}\text{C}$ ) при изобарном процессе. Где  $\alpha$  - температурный коэффициент объемного расширения.

При изохорном процессе (рис. 3) постоянен объем. Уравнение имеет вид (закон Шарля):



$$\frac{p}{T} = \text{const}$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

Соотношение для объемов:  $V_1 > V_2$ .

Выбирая начальное состояние, соответствующее  $T_0=273\text{K}$ , запишем

$$p = p_0 (1 + \beta t)$$

Соотношение связывает давление газа и его температуру ( $^{\circ}\text{C}$ ) при изобарном процессе. Где  $\beta$  - температурный коэффициент давления газа.