



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.

$$M = M_r \cdot 10^{-3} \quad /$$

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; ρ - плотность газа.

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

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

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

получим

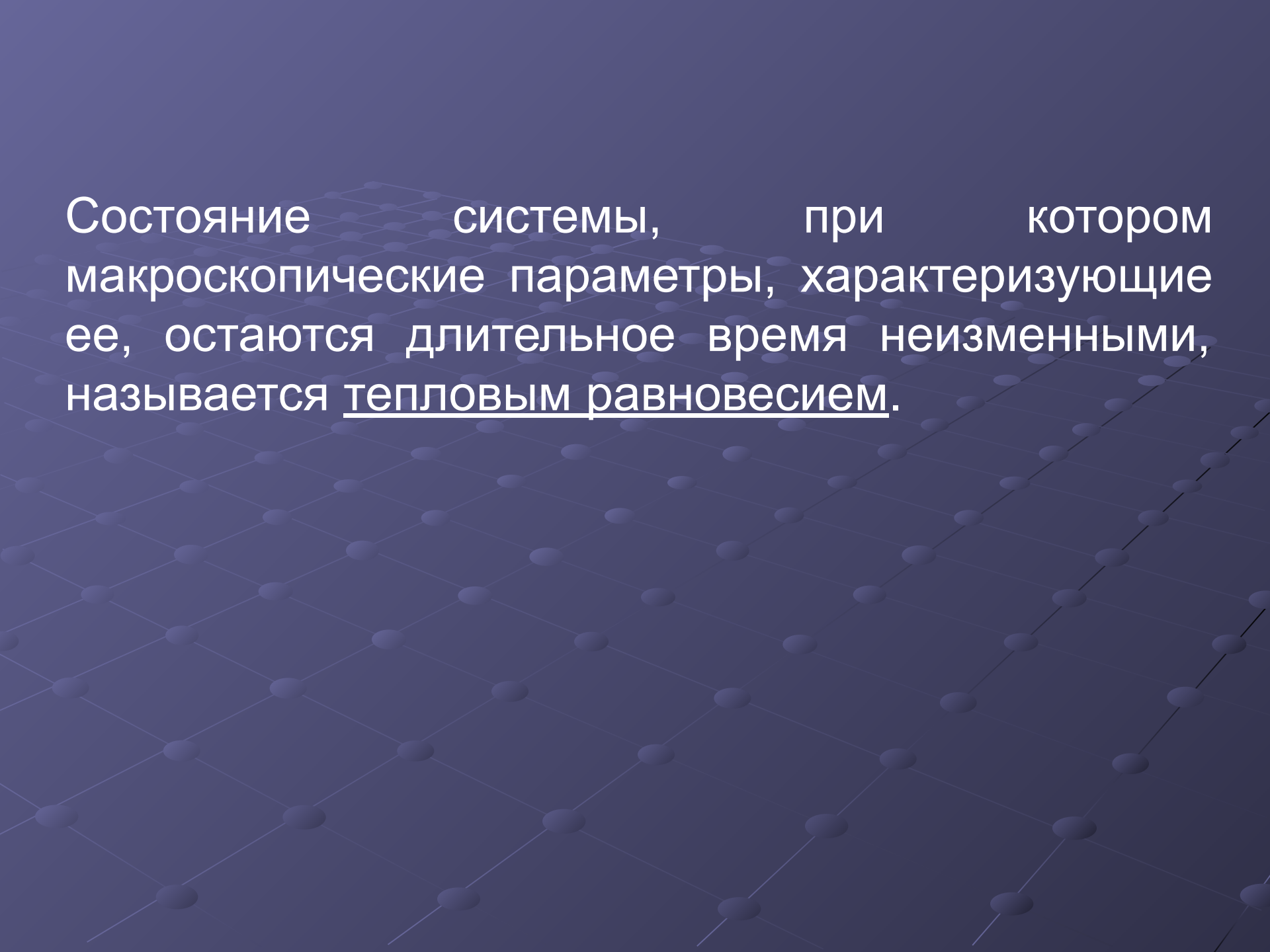
$$p = \frac{2}{3} n \bar{E}$$

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 Θ 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 Θ измеряется в джоулях.

В физике обычно температуру измеряют в градусах, принимая, что температура T и величина Θ 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. Расчеты дали значение

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

k - постоянная 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*).

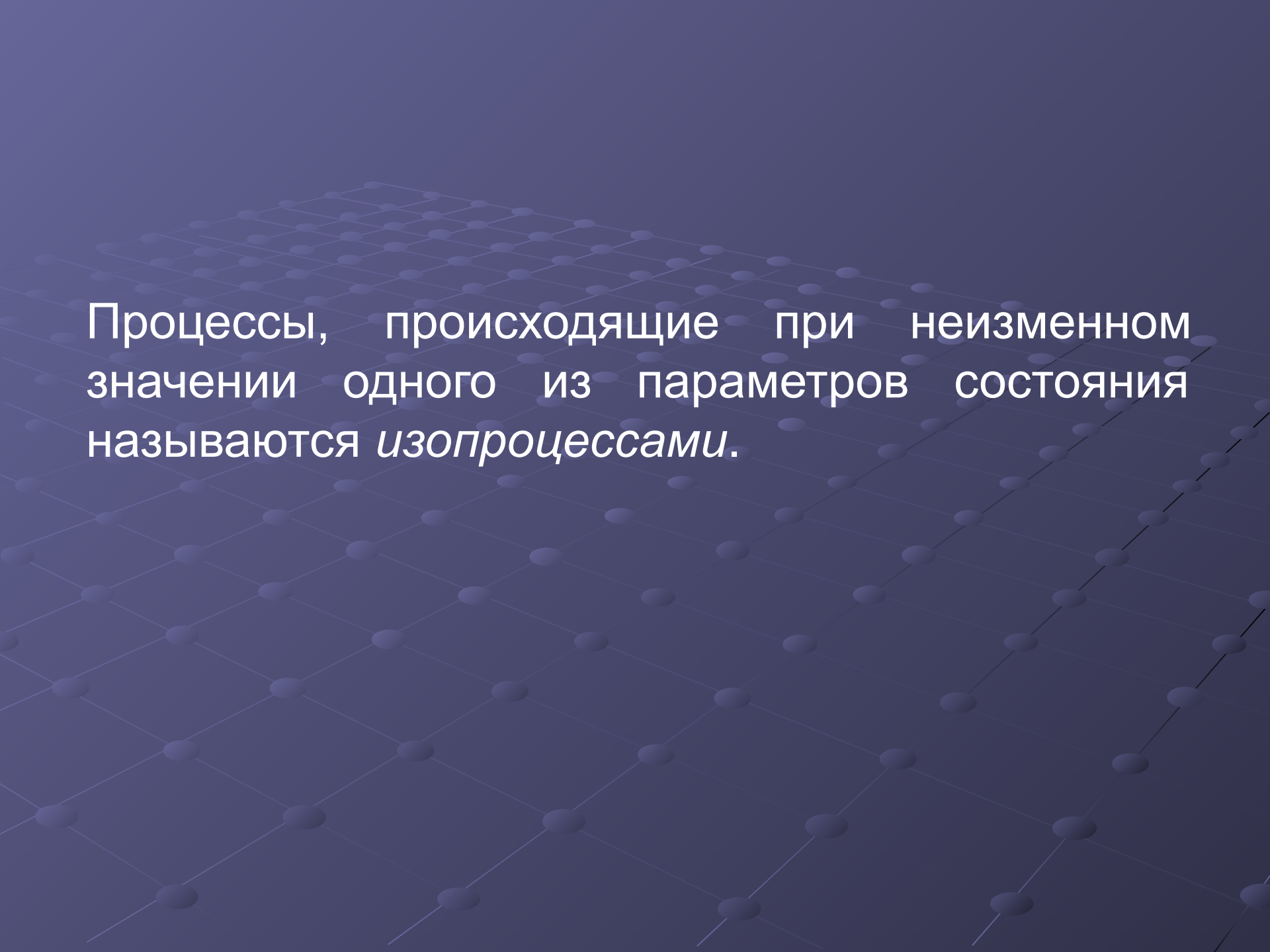
$$pV = \frac{m}{M} RT$$

При неизменной массе газа величина

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

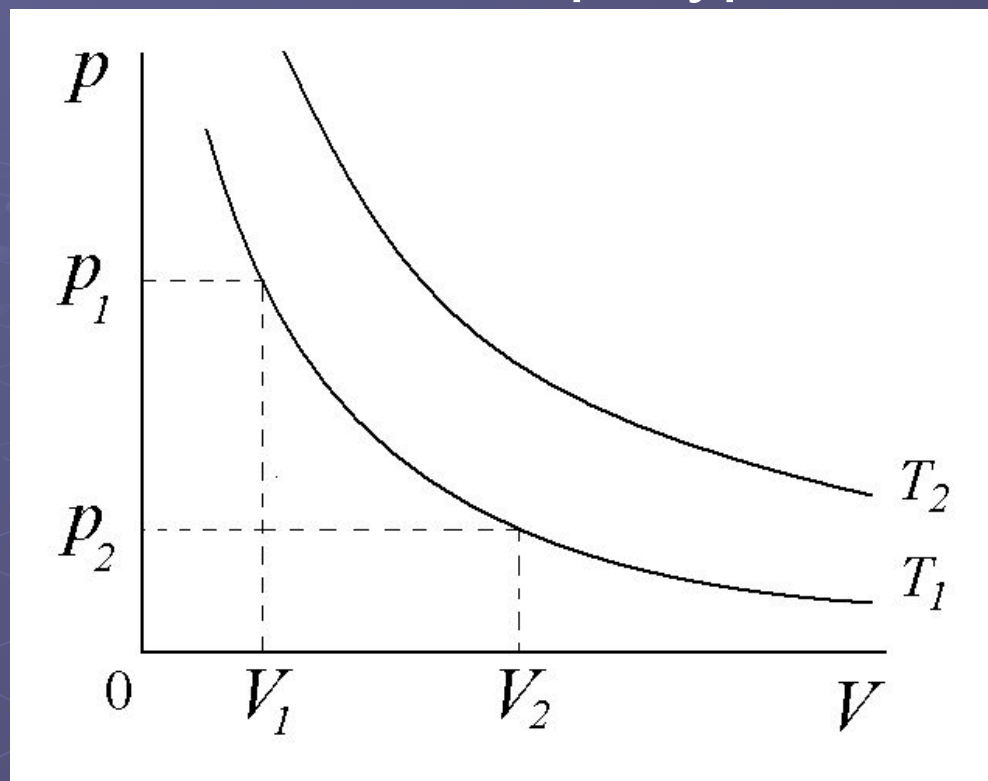
Поэтому

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



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

При изотермическом процессе (рис. 1)
постоянна температура:

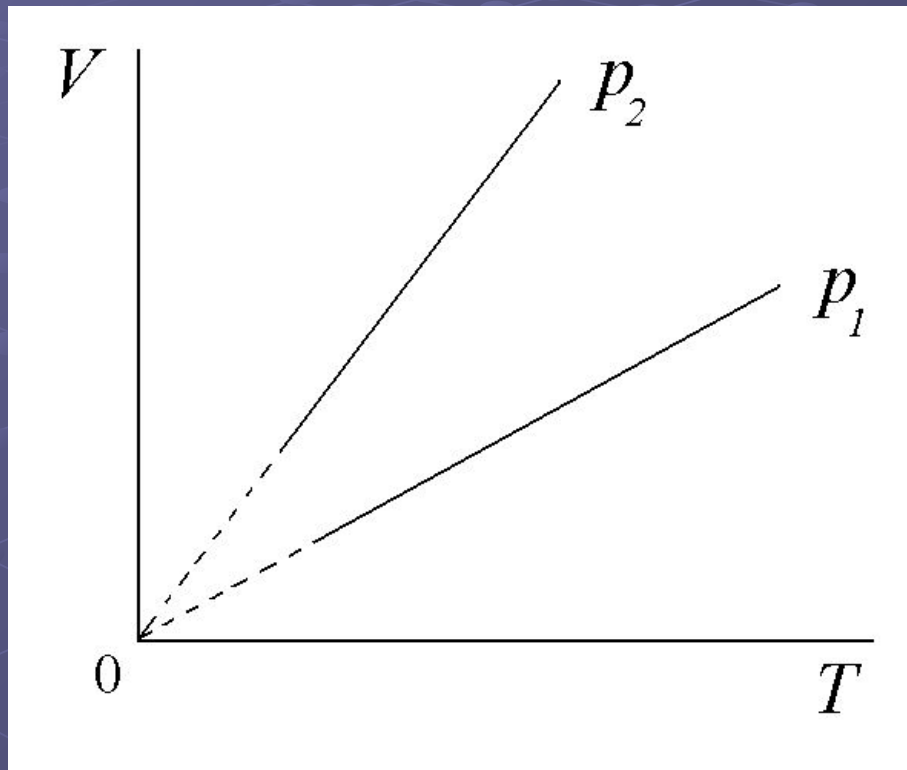


$$pV = \text{const}$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

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

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

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

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

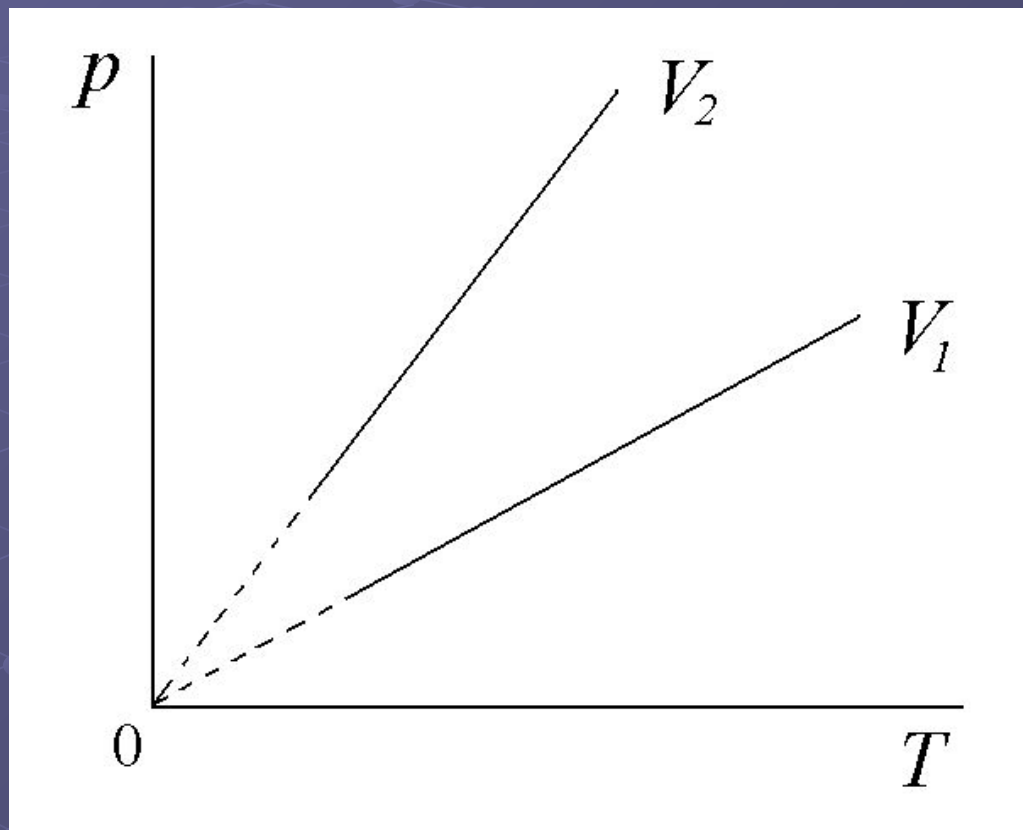
$$V = \alpha V_0 T$$

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

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

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