

---

# Лекции по физике.

## Молекулярная физика и ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

---

Основные газовые законы.

Идеальный газ. Кинетическая теория  
газов

# Основные газовые законы

1. Закон Дальтона: 
$$P = \sum_i P_i$$
2. Закон Бойля-Мариотта:  $P \cdot V = \text{const}$  при  $t^0 = \text{const}$
3. Закон Шарля:  $P/T = \text{const}$  при  $V = \text{const}$
4. Закон Гей-Люссака:  $V/T = \text{const}$  при  $P = \text{const}$
5. Закон Авогадро: одинаковые количества газов при одинаковых температуре и давлении занимают одинаковый объём

# Основные газовые законы

- Законы Шарля и Гей-Люссака имеют такой простой вид если температура измеряется по абсолютной шкале
- Первоначально эти законы были сформулированы для температуры, измеренной в некоторой практической шкале. В этом случае они имеют более сложный вид:

$$P=P_0[1+\alpha \cdot (t-t_0)]$$

$$V=V_0[1+\beta \cdot (t-t_0)]$$

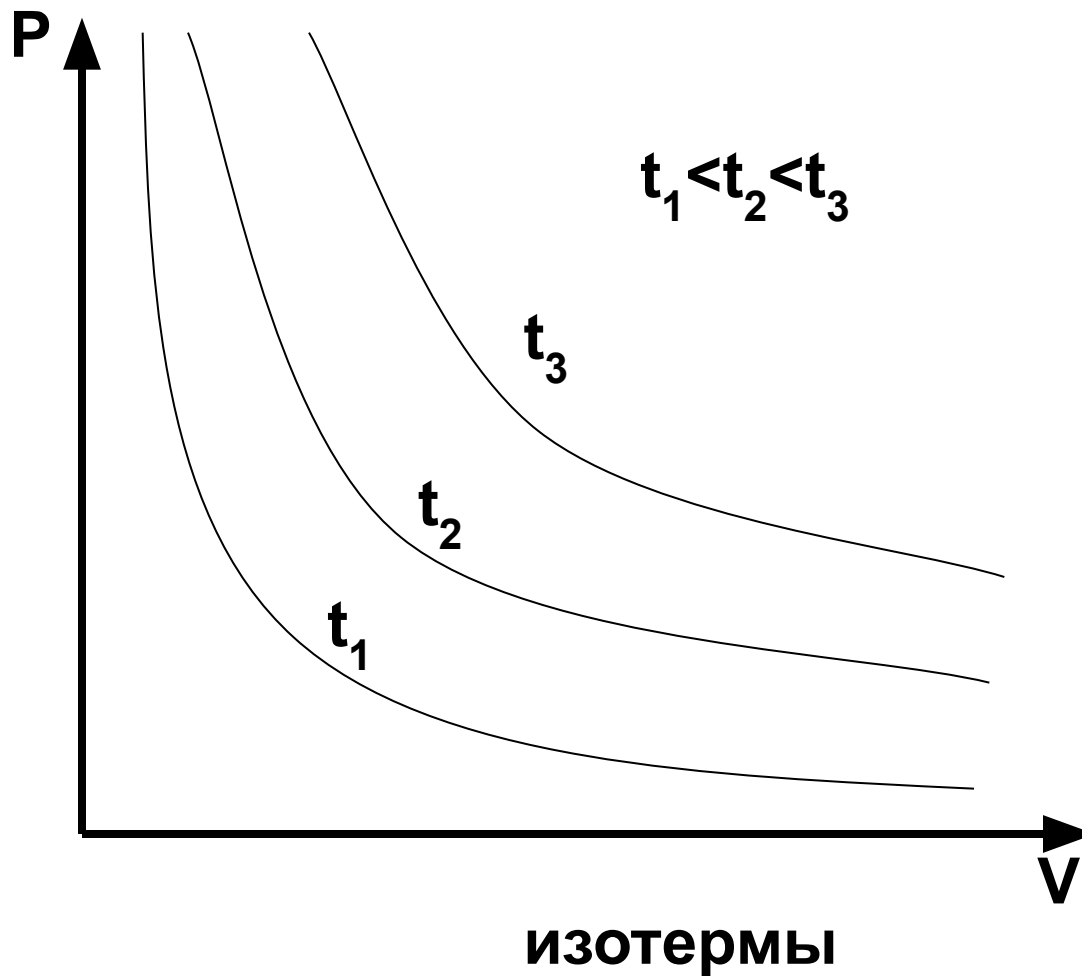
при чём коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  оказались равными и не зависящими от рода газа

---

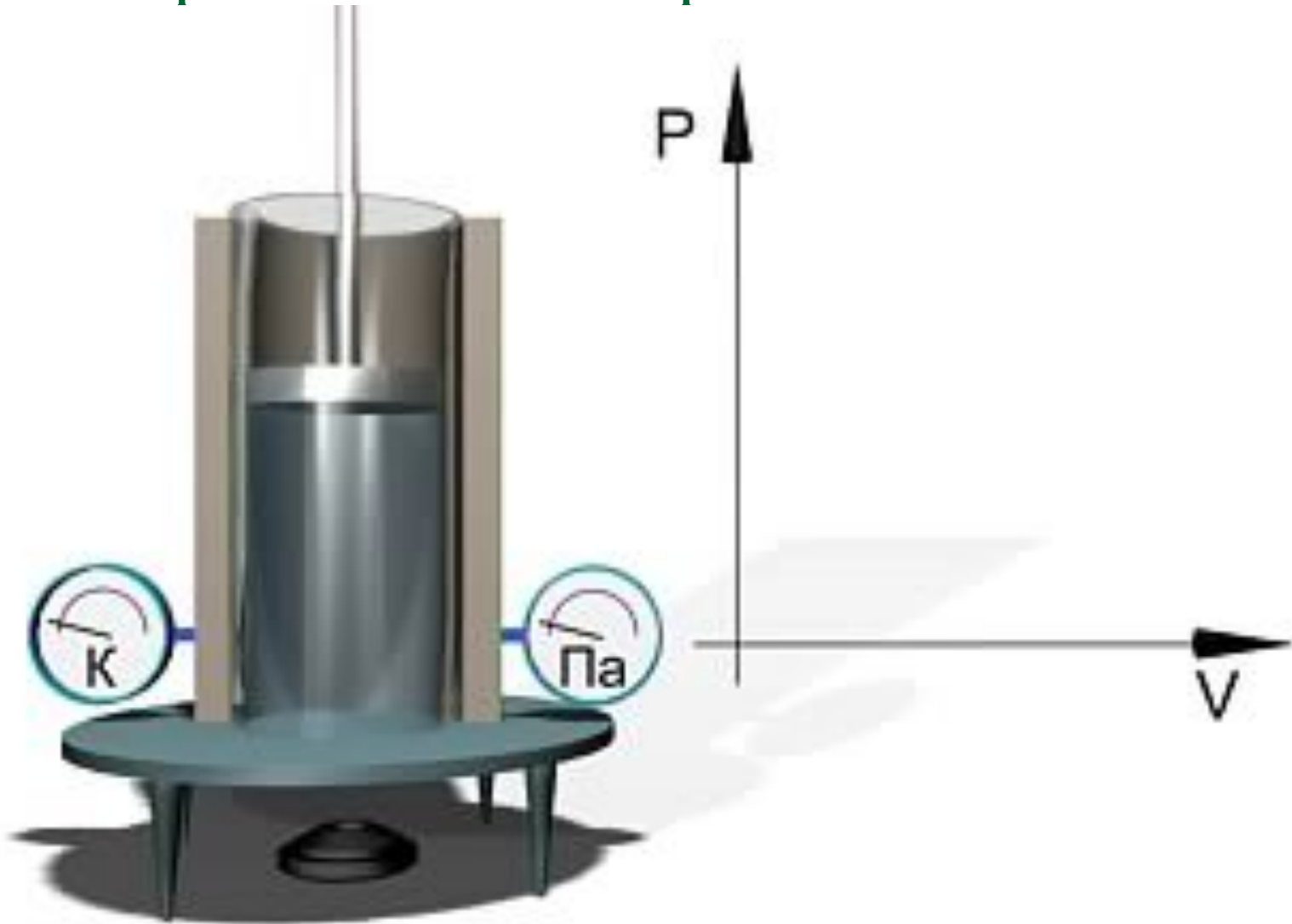
# Основные газовые законы

- Процессы, описываемые уравнениями 2-4 называются изопроцессами:
  2. Изотермическим
  3. Изохорным
  4. Изобарным

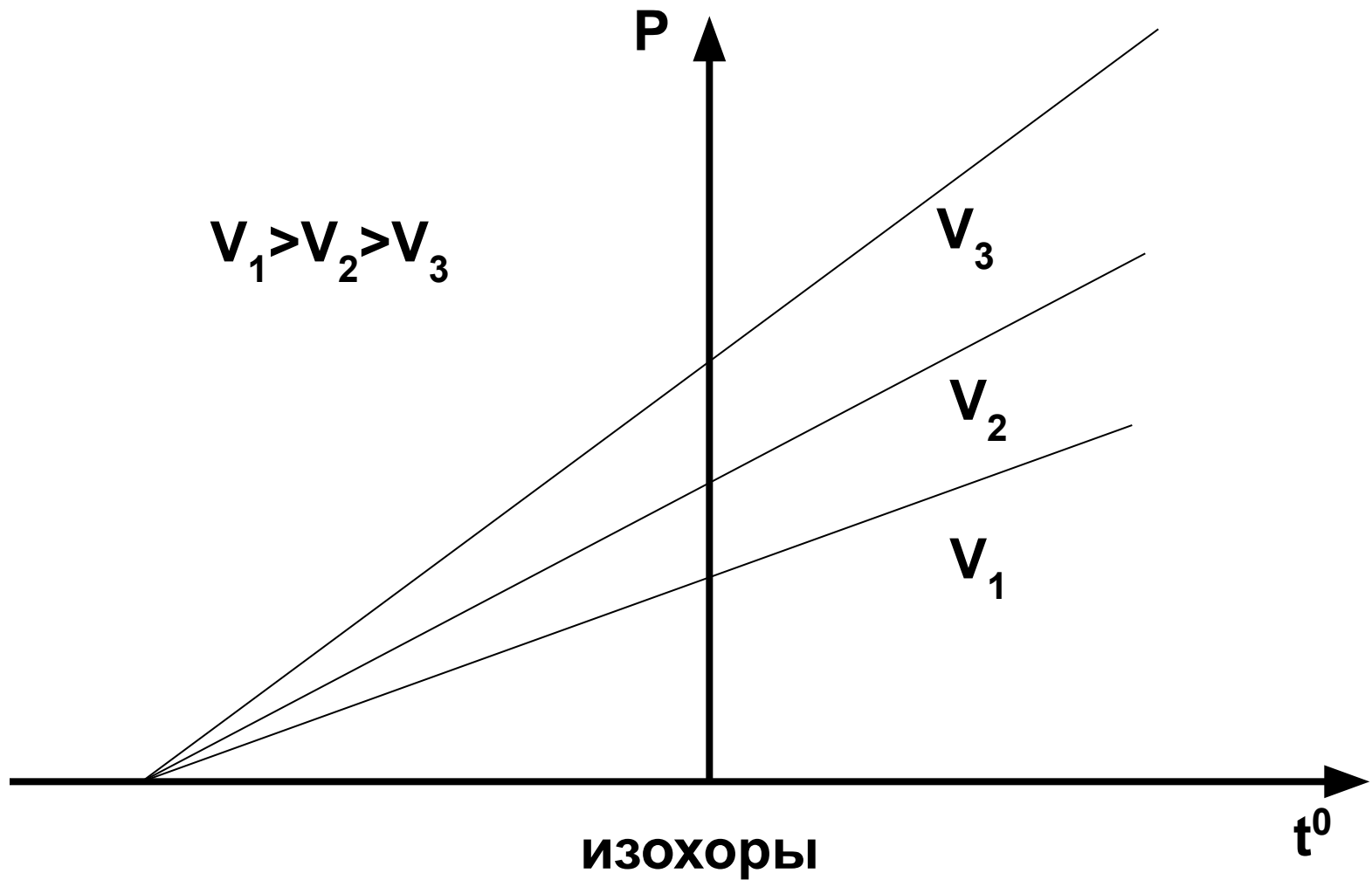
# Изотермический процесс



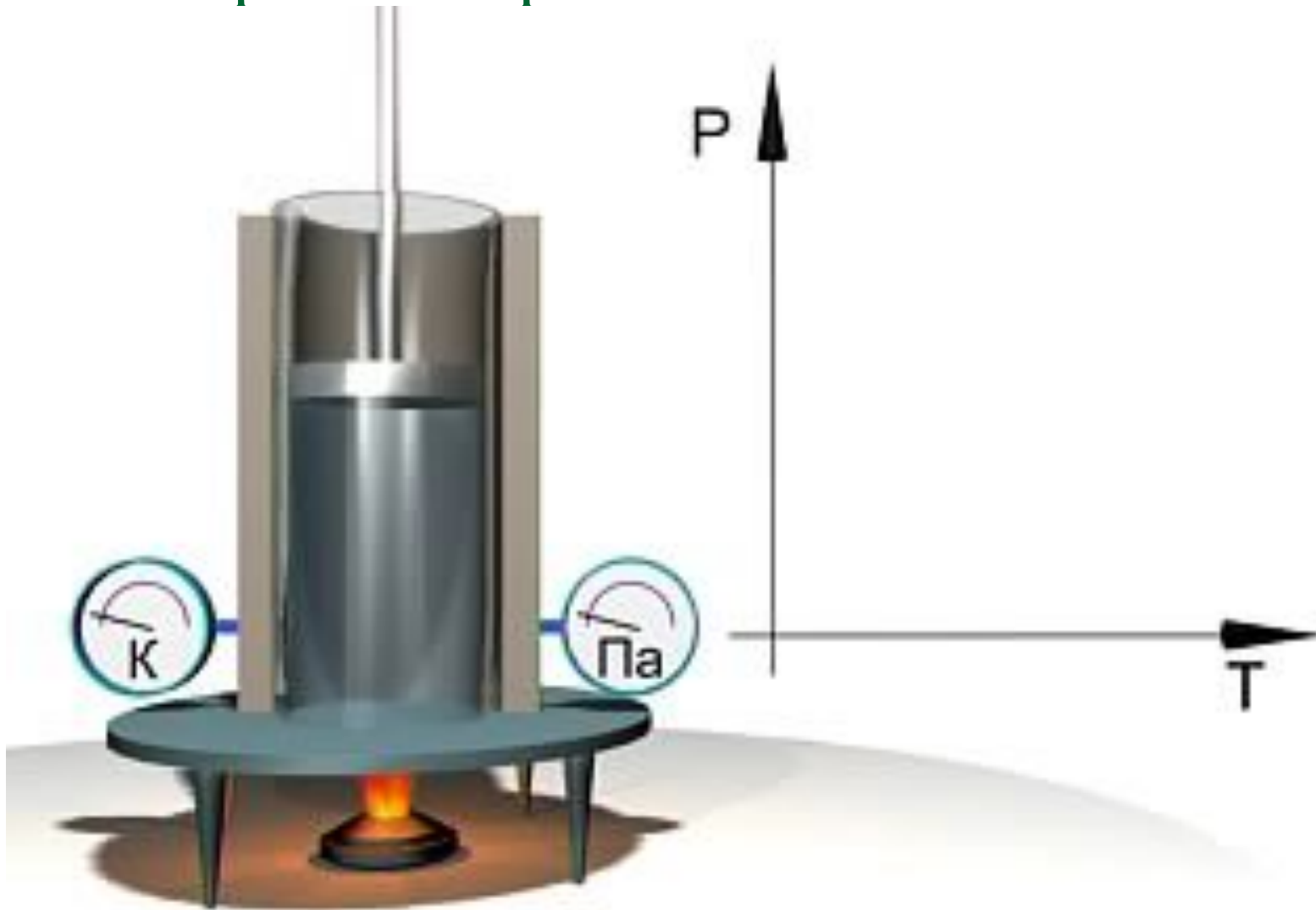
# Изотермический процесс



# Изохорный процесс

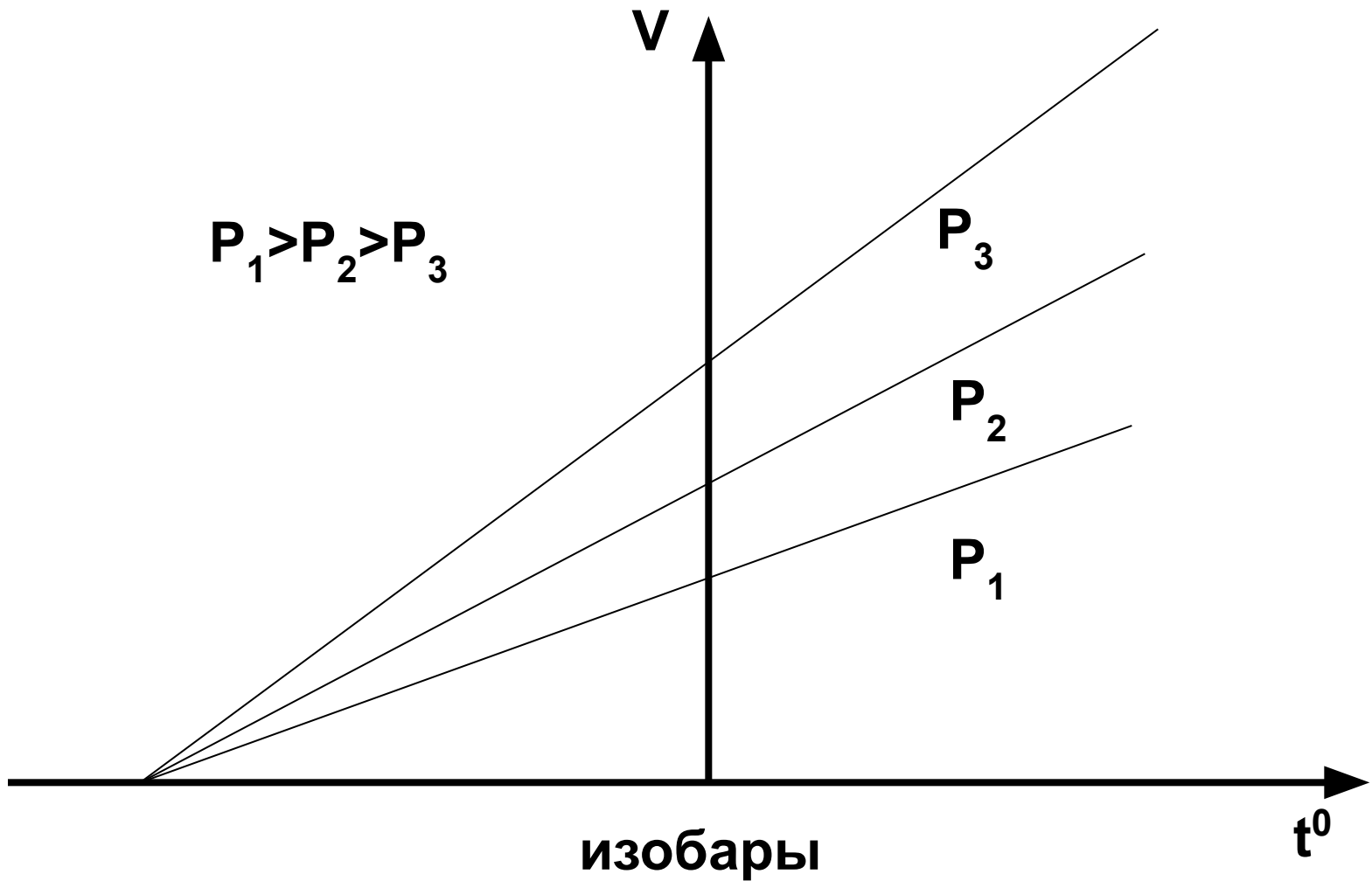


# Изохорный процесс

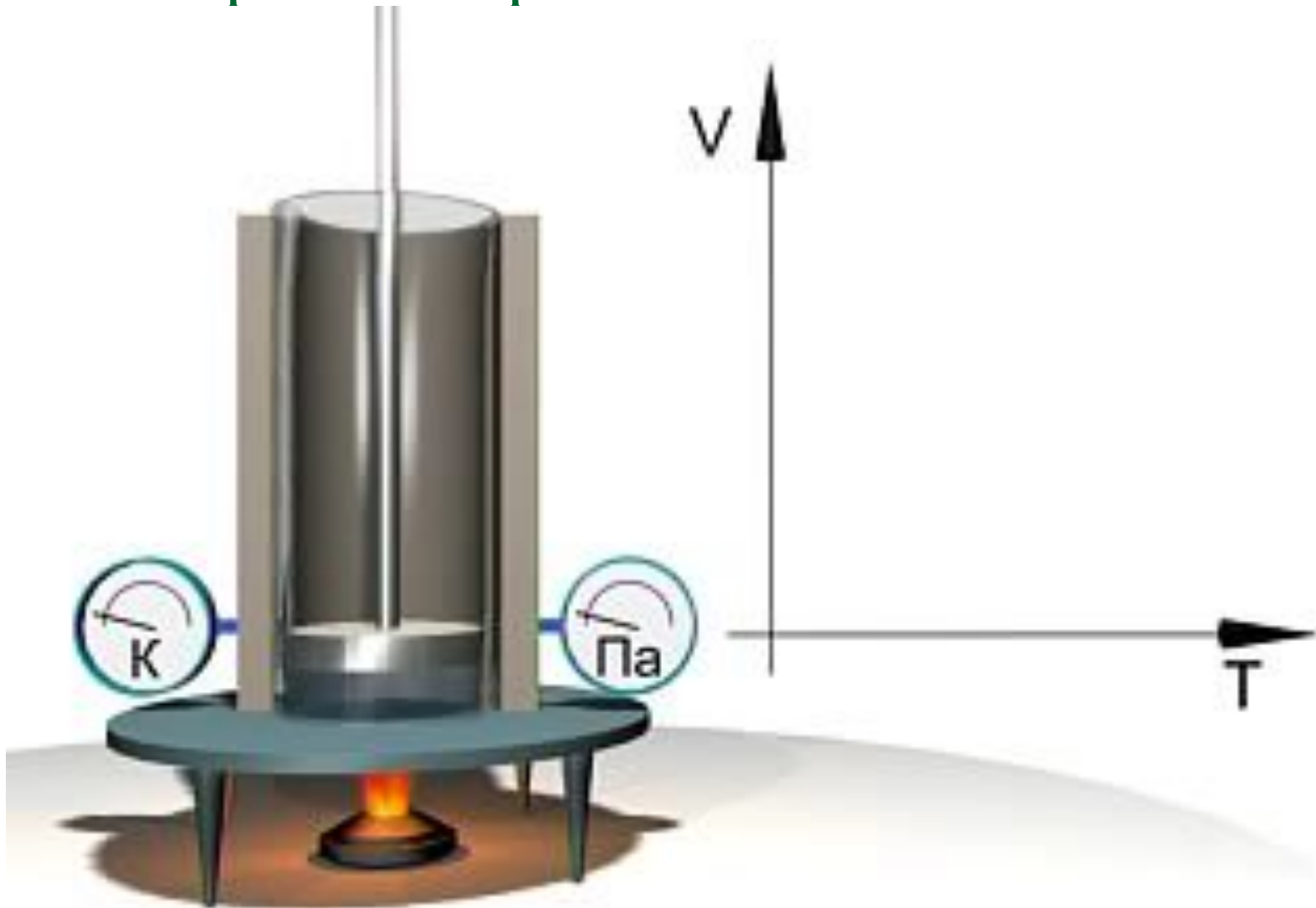




# Изобарный процесс



# Изобарный процесс



# Основные газовые законы

- Если измерять температуру по шкале Цельсия, то оказывается, что точка пересечения изохорного и изобарного процессов с осью температур имеет координату  $t = -273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это значит, что  $\alpha = \beta = 1/273,15 \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$

# Основные газовые законы

- Если ввести новую шкалу температур, такую, что  $T=t+273,15$ , то уравнения примут более простой вид:
  3.  $P/T=\text{const}$
  4.  $V/T=\text{const}$
- Определённая таким образом температура называется **абсолютной температурой**

# Основные газовые законы

- Рассмотрим переход из состояния 1 в 2 через а на графике P-V:

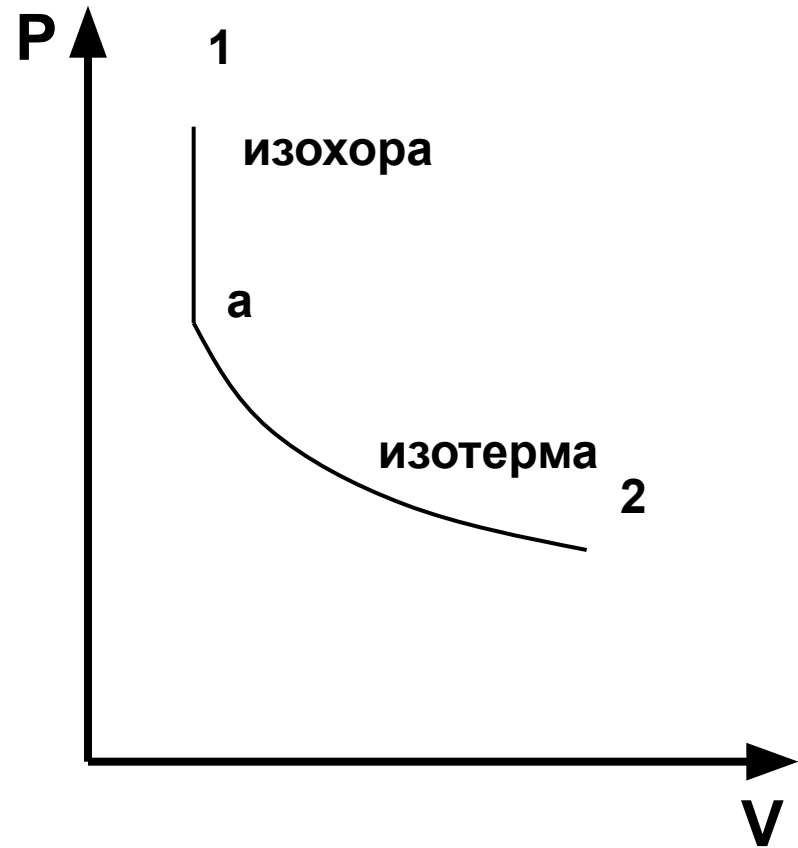
- Для 1→а:  
 $P_1/T_1 = \text{const} = P_a/T_a = P_a/T_2 (*)$

- Для а→2:  
 $P \cdot V = P_a \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \rightarrow$   
 $P_a = P_2 \cdot V_2 / V_1$

- Исключив  $P_a$  из (\*),  
получим:  
 $P_1/T_1 = (P_2 \cdot V_2) / (T_2 \cdot V_1)$  или:

$$P \cdot V / T = \text{const}$$

т.о. мы пришли к  
уравнению состояния  
идеального газа



# Основные газовые законы

- Из закона Авогадро следует, что величина соотношения  $(P \cdot V)/T$  не зависит от вида газа, значит мы можем записать, что для одного моля любого газа  $(P \cdot V)/T=R$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная, называемая постоянной Авогадро
- $R=8,31$  Дж/(град · моль)
- Из закона Дальтона следует, что при постоянных  $V$  и  $T$ ,  $P$  является линейной функцией количества вещества  $\nu$

# Основные газовые законы

- Т.о., мы пришли к уравнению Клапейрона-Менделеева:

$$P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$$

или

$$P \cdot V = (m/\mu) \cdot R \cdot T$$

---

# Основные газовые законы

- **Идеальный газ**
- Идеальным называется такой газ, который подчиняется закону Клапейрона-Менделеева
- Поведение реальных газов приближается к поведению идеального газа в пределе низких давлений и высоких температур
- Размеры молекул идеального газа малы по сравнению с межмолекулярным расстоянием, а энергией взаимодействия молекул можно пренебречь



# Кинетическая теория газов

## ■ Оценка размеров молекул

Средний размер молекул  $\langle d \rangle = (V/N)^{1/3}$ , где  $V$  – объём, а  $N$  – количество молекул

Для воды:  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 18 \text{ г/моль} \rightarrow V_\mu = 18 \text{ см}^3$ .  
 $\langle d \rangle = (V_\mu / N_A)^{1/3} = (18 / 6 \cdot 10^{23})^{1/3} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} =$   
 $= 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$

# Кинетическая теория газов

- **Оценка расстояния между молекулами в газе**

$\langle \square \rangle = (V/N_A)^{1/3}$ , при комнатной температуре и атмосферном давлении 1 моль газа занимает объём  $22\,400 \text{ см}^3 \rightarrow$

$$\langle \square \rangle = (22400/6 \cdot 10^{23})^{1/3} \approx 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$$

Т.о.  $\langle \square \rangle$  на порядок больше, чем  $\langle d \rangle$ , соответственно, объём на три порядка больше

# Кинетическая теория газов

- **Оценка средней длины свободного пробега молекул в газах**

$$\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left( \frac{\langle v \rangle}{\langle d \rangle} \right)^{-2}$$

При нормальном давлении  $\lambda \sim 10^{-5}$  см, то есть на два порядка больше  $\langle d \rangle$

# Кинетическая теория газов

- Задача МКТ заключается в установлении взаимосвязи между макроскопическими параметрами ТД системы ( $P$ ,  $T$  и др.) и её микроскопическими характеристиками ( $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $\langle v \rangle$ ,  $\langle d \rangle$ ,  $\langle \square \rangle$ )

# Вывод основного уравнения МКТ

- Рассмотрим цилиндр с площадью основания  $S=1$ , опирающийся на стенку сосуда
- Примем следующую модель
  - Частицы разделены на три равные группы, каждая из которых движется вдоль одной из координатных осей
  - Частицы не взаимодействуют между собой
  - При ударе частицы о стенку, на неё действует сила  $\langle f \rangle_i$  такая, что:

$$\langle f \rangle_i \cdot \tau = \Delta p_{ix} \approx 2 \cdot p_{ix} \quad (*)$$

# Вывод основного уравнения МКТ

- Число ударов о стенку:

$$z_i = S \cdot n_i \cdot v_{ix} \cdot \Delta t$$

- Заменяем в (\*)  $\langle f \rangle_i$  на  $\langle\langle f \rangle\rangle$  так, что

$$\langle f \rangle_i \cdot \tau = \langle\langle f \rangle\rangle \cdot \Delta t$$

- Тогда, полная сила, действующая на стенку со стороны молекул, имеющих скорость  $v_{ix}$ :

$$F_{ix} = z_i \cdot 2 \cdot p_{ix} / \Delta t = S \cdot n_i \cdot v_{ix} \cdot p_{ix}$$

# Вывод основного уравнения МКТ

- $\rightarrow P = \sum F_i / S = \sum n_i \cdot v_{ix} \cdot p_{ix} = n \cdot \langle v_x \cdot p_x \rangle = 1/3 \cdot n \cdot \langle \mathbf{v} \cdot \mathbf{p} \rangle = (2/3) \cdot n \cdot \langle E_k \rangle$
- Таким образом мы получили **основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов:**  
 $P = (2/3) \cdot n \cdot \langle E_k \rangle$

# Оценка скорости молекул

- $$P = \left(\frac{2}{3}\right) \cdot n \cdot \langle E_k \rangle = \left(\frac{2}{3}\right) \cdot n \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle / 2 =$$
$$= N \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle / (3 \cdot V) = M \cdot \langle v^2 \rangle / (3 \cdot V) \rightarrow$$
$$\rightarrow \langle v^2 \rangle = 3 \cdot P \cdot V / M = 3 \cdot P / \rho \rightarrow$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3 \cdot P}{\rho}} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{\mu}}$$



# Оценка скорости молекул

- Для молекул водорода  $\text{H}_2$   $\mu = 2 \cdot 10^{-3}$  кг/моль, при комнатной температуре:

$$\langle v \rangle \approx 1800 \text{ м/с}$$

для молекул  $\text{O}_2$   $\mu = 2 \cdot 10^{-3}$  кг/моль, при комнатной температуре:

$$\langle v \rangle \approx 500 \text{ м/с}$$

# Кинетическая теория газов

- Сравнивая уравнение Клапейрона-Менделеева:

$$P = \nu \cdot R \cdot T / V, \text{ где } \nu / V = n / N_A$$

с основным уравнением молекулярно-кинетической теории газов:

$$P = (2/3) \cdot n \cdot \langle E_k \rangle$$

мы можем заключить что:

$$R \cdot T / N_A = (2/3) \cdot \langle E_k \rangle$$

# Кинетическая теория газов

- Окончательно получаем:

$$\langle E_k \rangle = (3/2) \cdot k \cdot T$$

где  $k$  – постоянная Больцмана

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

$$k = R/N_A$$

- Т.о. мы выяснили молекулярно-кинетический смысл температуры – она пропорциональна средней кинетической энергии молекулы

# Кинетическая теория газов

- Из  $P = (2/3) \cdot n \cdot \langle E_k \rangle$   
и  $\langle E_k \rangle = (3/2) \cdot k \cdot T$   
следует что:  
 $P = n \cdot k \cdot T$

---

# КОНЕЦ ЛЕКЦИИ

---