

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:

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

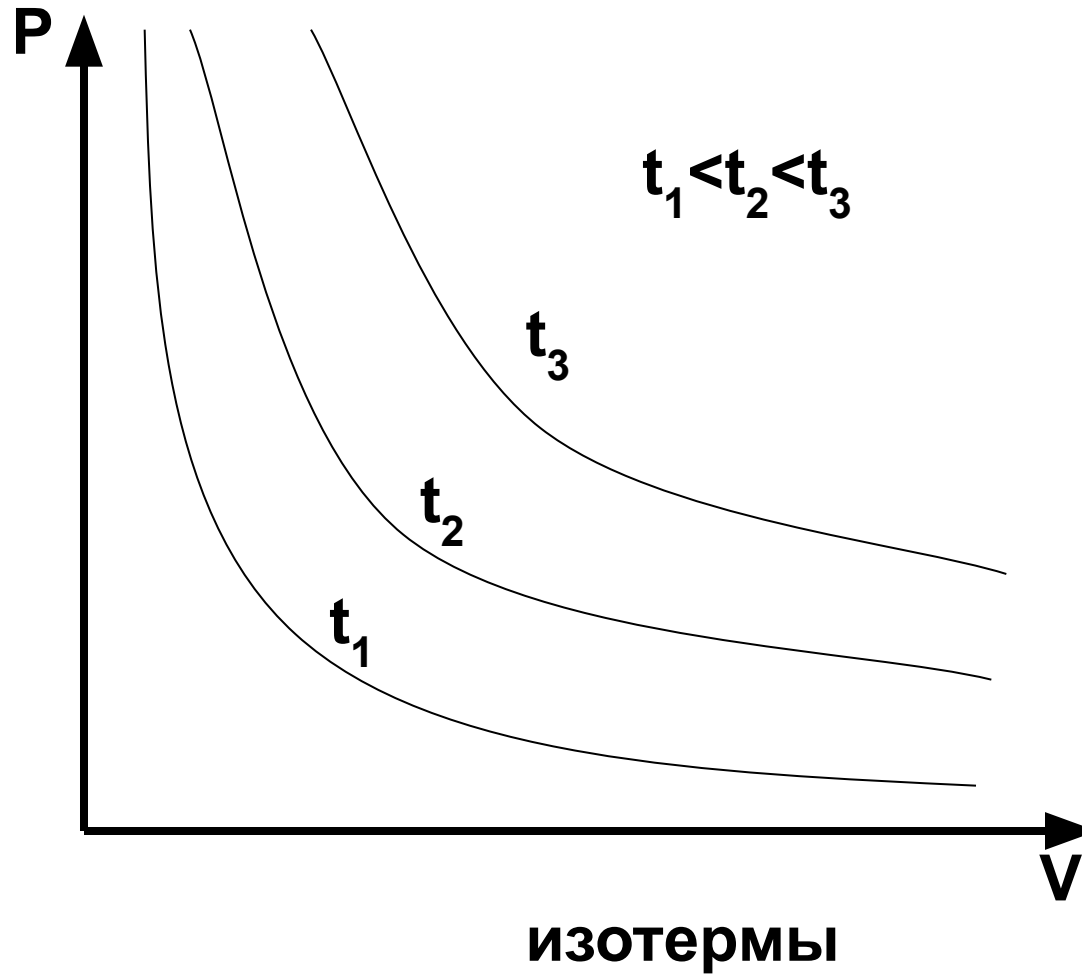
$$V = V_0 [1 + \beta \cdot (t - t_0)]$$

при чём коэффициенты α и β оказались равными и не зависящими от рода газа

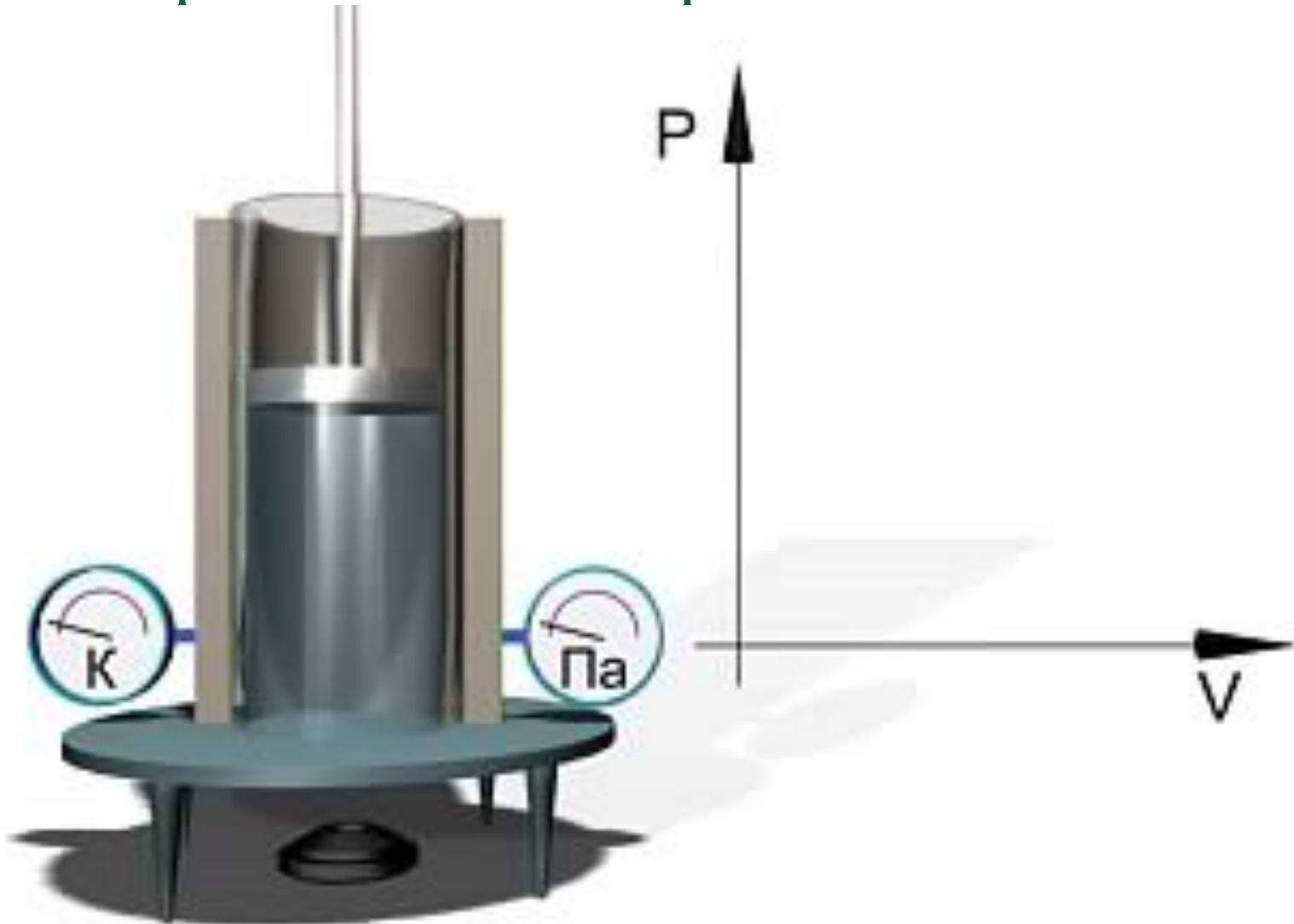
Основные газовые законы

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

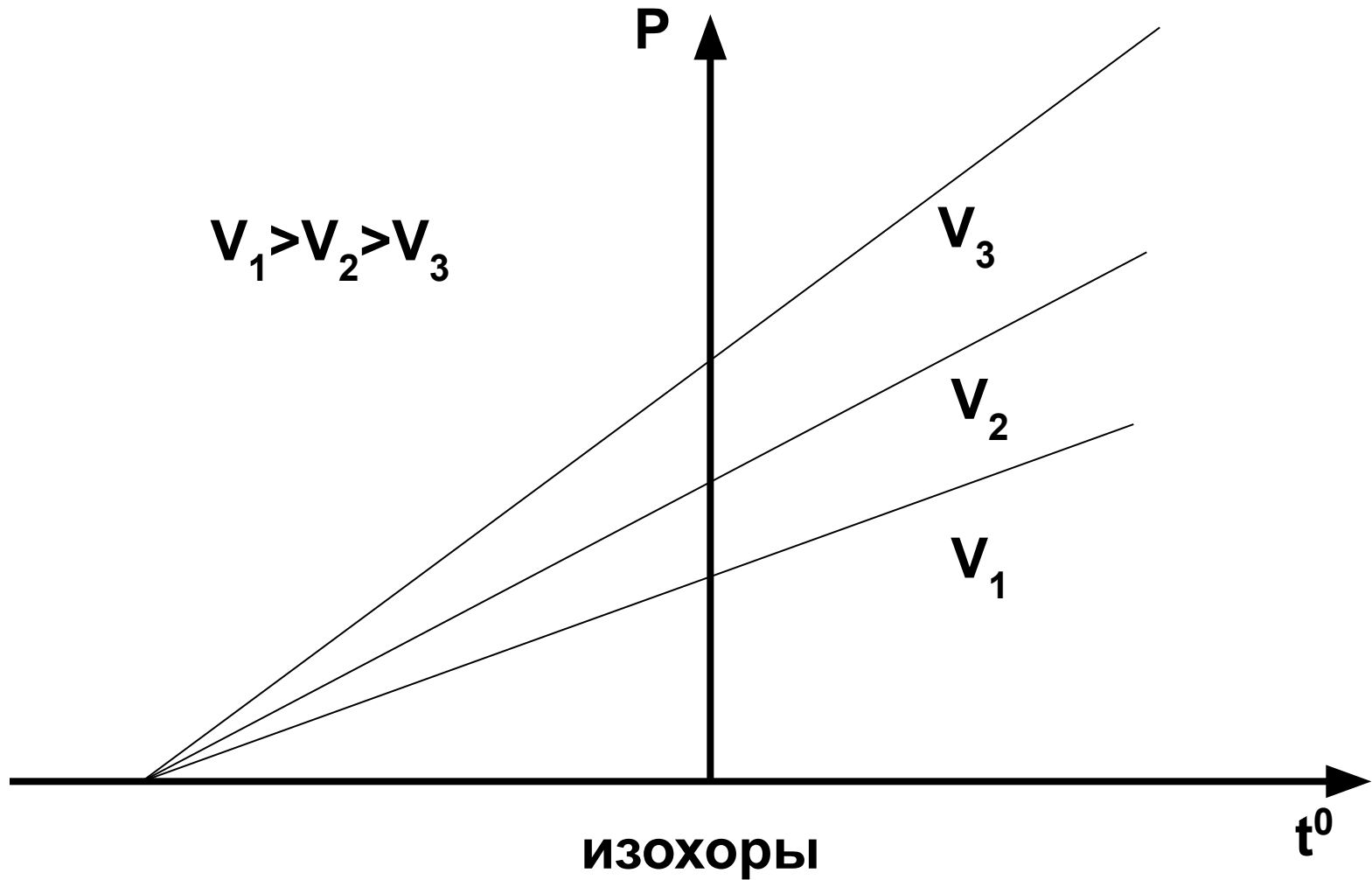
Изотермический процесс



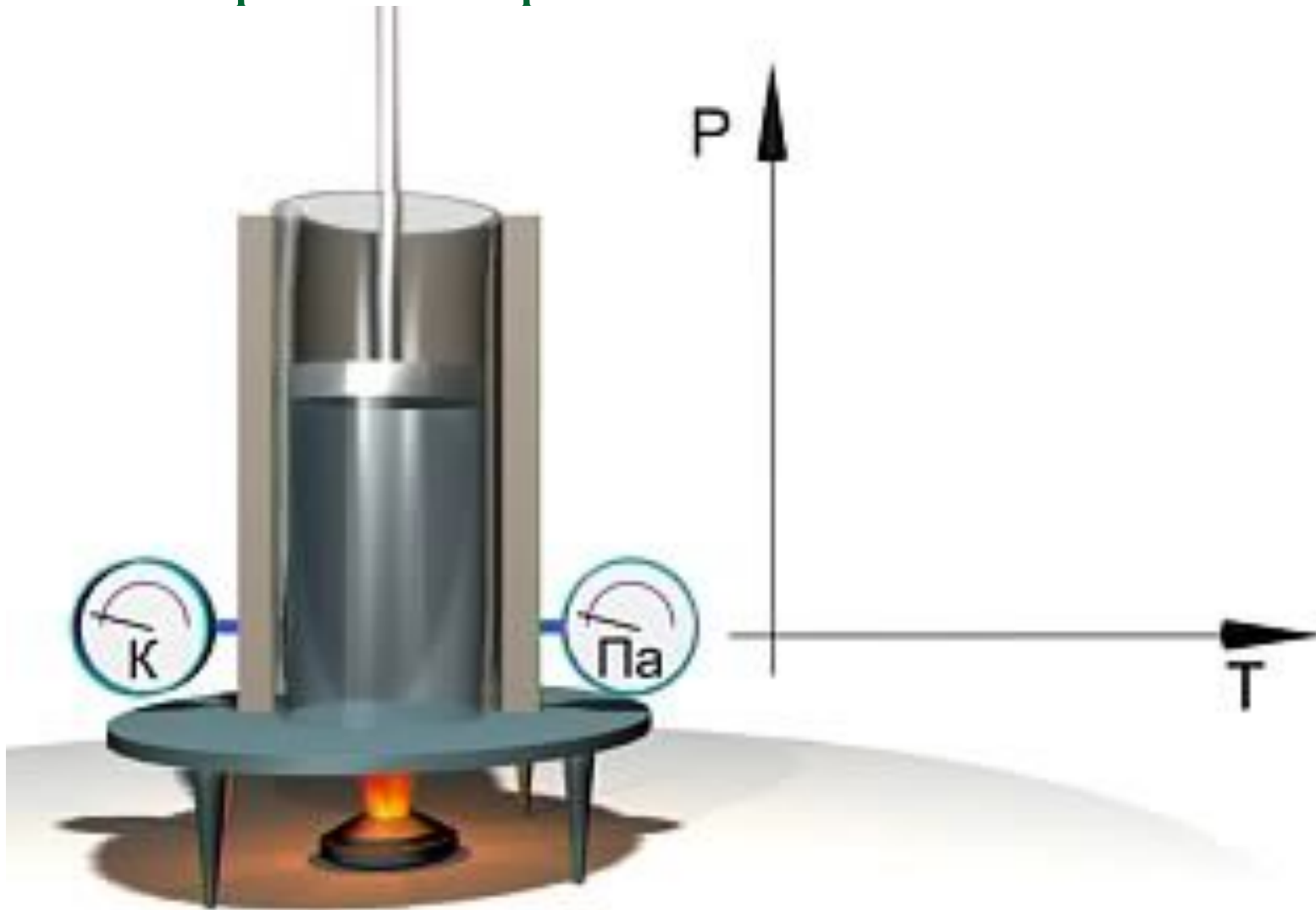
Изотермический процесс



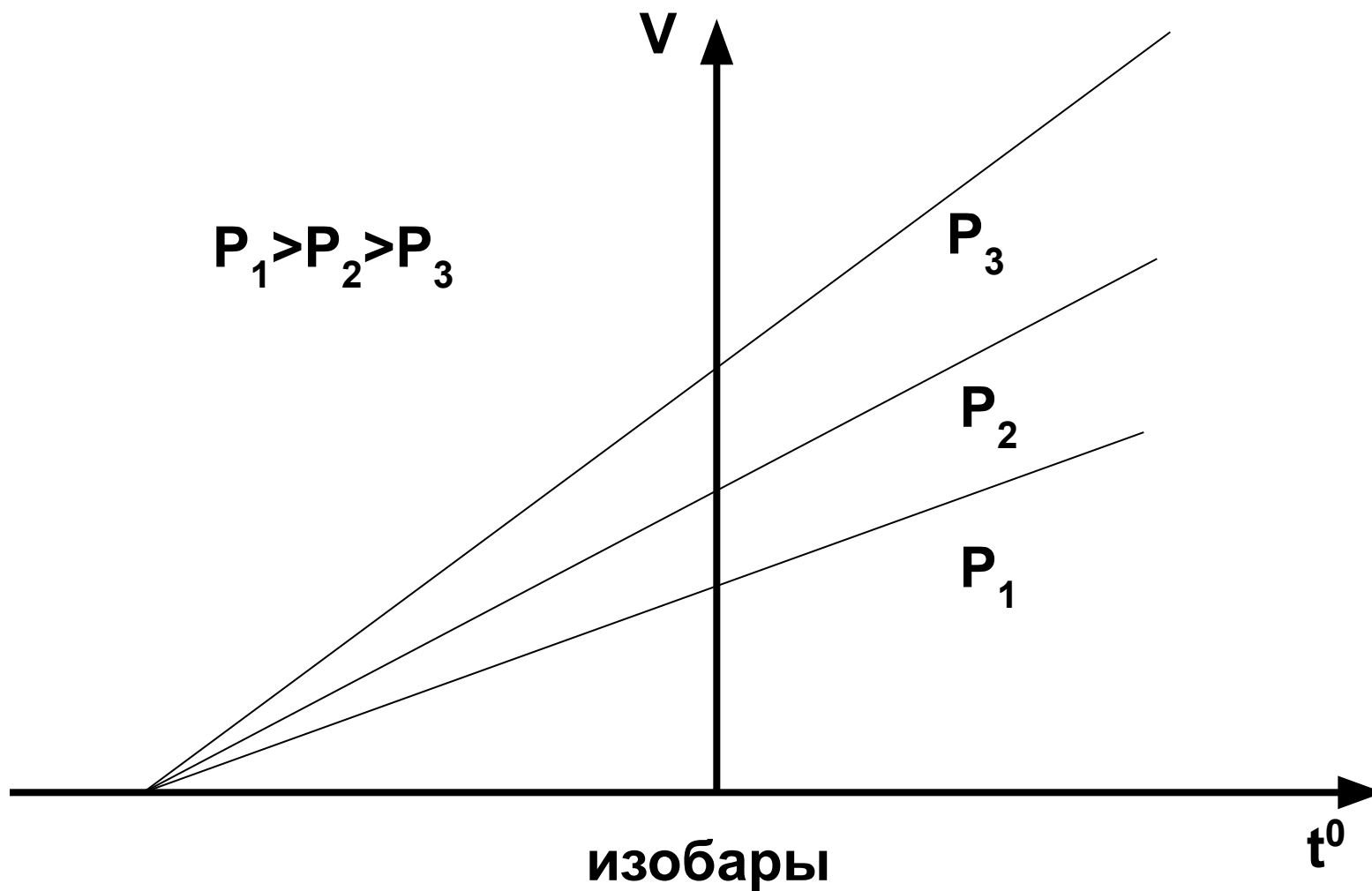
Изохорный процесс



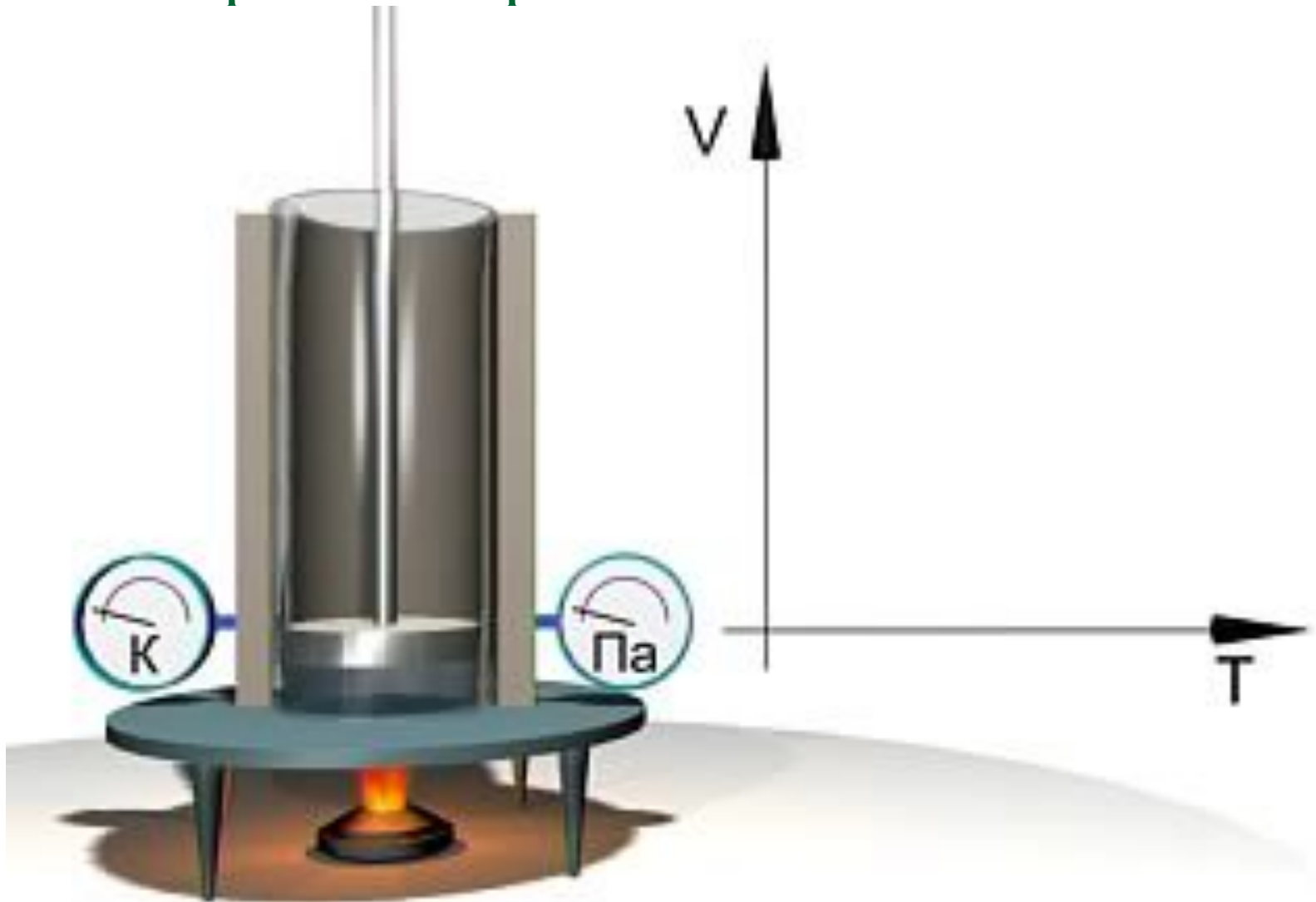
Изохорный процесс



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 $t = -273,15^{\circ}\text{C}$. 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

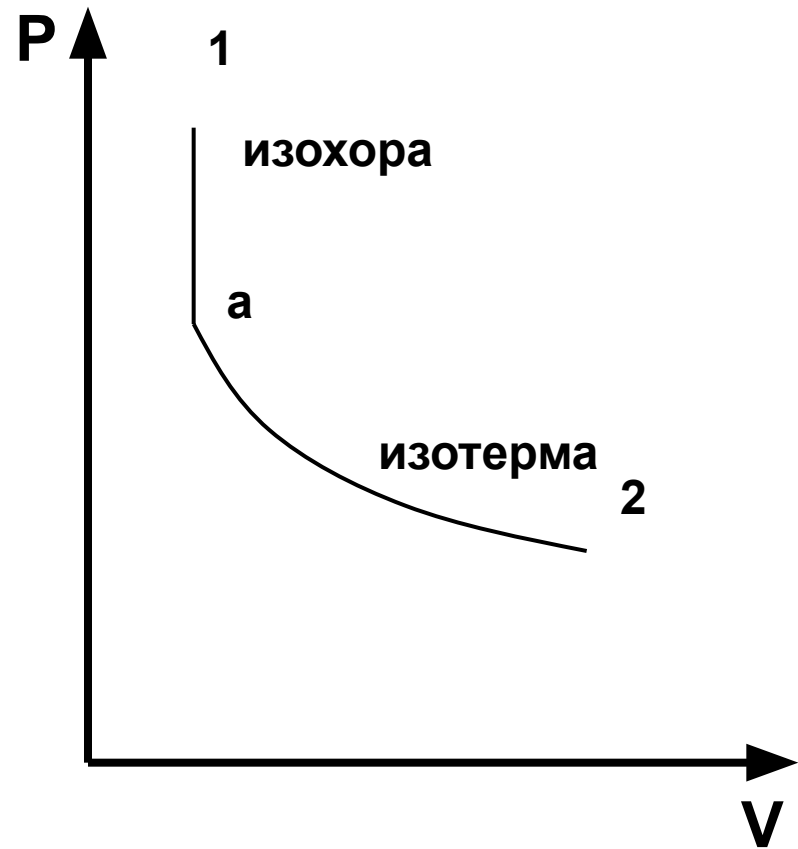
- Рассмотрим переход из состояния 1 в 2 через а на графике P-V:

- 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
- $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{град} \cdot \text{моль})$
- Из закона Дальтона следует, что при постоянных V и T , P является линейной функцией количества вещества ν

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 $22\,400\text{ см}^3 \rightarrow$

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

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**

$$\lambda \sim \langle v \rangle \cdot (\langle v \rangle / \langle d \rangle)^2$$

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

Кинетическая теория газов

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

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:

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

- Заменим 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

$$\begin{aligned} \blacksquare P &= (2/3) \cdot n \cdot \langle E_k \rangle = (2/3) \cdot n \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle / 2 = \\ &= N \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle / (3 \cdot V) = M \cdot \langle v^2 \rangle / (3 \cdot V) \rightarrow \\ &\rightarrow \langle v^2 \rangle = 3 \cdot P \cdot V / M = 3 \cdot P / \rho \rightarrow \end{aligned}$$

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

Оценка скорости молекул

- Для молекул водорода H_2 $\mu = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, при комнатной температуре:

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

для молекул 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
