

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Лекция 12

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Термины и понятия

Абсолютная температура газа	Объект исследования
Вакуум	Постоянная
Длина свободного пробега	Разреженный
Законы идеального газа	Силы взаимодействия
Идеальный газ	Статистический метод (молекулярно-кинетический)
Изобара	Термический коэффициент
Изобарический процесс	Термодинамический метод
Изотерма	Универсальная газовая постоянная
Изотермический процесс	Ультразреженный
Изохора	Форвакуум
Изохорический процесс	Шкала Кельвина
	Шкала Цельсия

12.1. ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная физика и термодинамика – разделы физики, изучающие макроскопические процессы в телах, связанные с огромным числом содержащихся в них атомов и молекул.

Для исследования этих процессов применяются два различных, но взаимодополняющих друг друга метода: статистический и термодинамический.

Термодинамический метод широко применяется в термодинамике. Этот метод рассматривает тело (газ, жидкость, твёрдое вещество), как систему в целом. *Термодинамическая система* – совокупность макроскопических тел, которые обмениваются энергией, как между собой, так и с внешними телами (внешней средой).

Состояние термодинамической системы характеризуется (задаётся) совокупностью физических величин (параметров состояния), называе-

мых *макроскопическими термодинамическими параметрами*: p , T , V , n . Если термодинамические параметры с течением времени не меняются, то говорят, что система находится в состоянии термодинамического равновесия – $p = const$, $T = const$.

Для анализа состояния системы используется *уравнение состояния*: $p = f(V, T)$ – функциональная зависимость равновесного давления от других термодинамических параметров. Термодинамический метод не рассматривает поведение отдельных молекул, составляющих тело (входящих в систему).

Термодинамический метод отвечает на вопрос, как происходит процесс, но механизм данного процесса он не раскрывает.

Ответ на вопрос, почему данный процесс происходит именно таким образом, даёт статистический (или молекулярно-кинетический) метод. Явления, в которых участвует огромное число частиц (атомов или молекул), подчиняются законам статистики. В основе статистического метода лежат следующие утверждения: 1) совокупность (коллектив) огромного числа молекул имеет такие свойства, каких нет у каждой отдельной молекулы, например, нельзя говорить о температуре одной молекулы, 2) существует количественная связь между свойствами коллектива молекул, (такие свойства называются макроскопическими) и средними значениями микроскопических величин. Микроскопические величины характеризуют поведение и свойства каждой молекулы в отдельности, но так как молекул очень много, то можно говорить о средних значениях микроскопических величин. В основе лежит модель, которая описывается уравнениями теории вероятности и математической статистики.

Основываясь на молекулярно-кинетических представлениях о веществе (все тела состоят из молекул, находящихся в непрерывном хаотическом движении), сформулированы *статистические распределения*:

1. распределение молекул по объёму (без внешних полей),
2. распределение молекул по скоростям – распределение Максвелла,
3. распределение молекул по потенциальным энергиям – распределение Больцмана,
4. закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Из этих распределений получают средние значения физических величин, которые характеризуют состояние системы.

Итак, статистический метод рассматривает коллектив (совокупность) огромного числа частиц (молекул, атомов) и изучает законы поведения этого коллектива частиц.

Таким образом, термодинамический и молекулярно-кинетический методы дополняют друг друга, методы различны, а объект исследования – один и тот же.

12.2. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Простейшим объектом исследования в молекулярно-кинетической теории является идеальный газ. **Идеальным газом** называется газ, для которого выполнены следующие условия:

1. Молекулы газа находятся друг от друга на расстояниях настолько больших, что можно пренебречь линейными размерами молекул, по сравнению с этими расстояниями, то есть мы пренебрегаем собственным объёмом молекул.

2. Между молекулами нет сил взаимодействия. Силы взаимодействия появляются только в момент столкновения, причём столкновение является абсолютно упругим.

Идеальный газ – это абстракция, но очень многие газы при обычных условиях близки к идеальному газу.

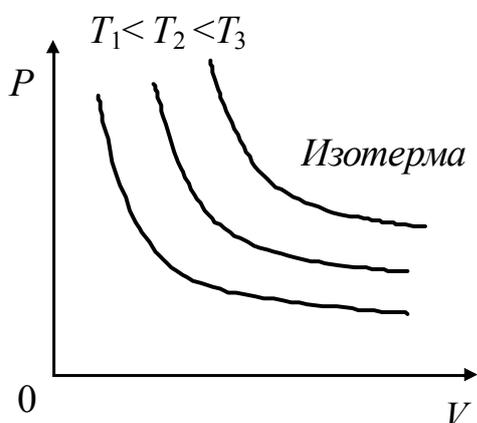
Состояние данной массы газа характеризуют его параметрами: объёмом V , давлением P и температурой T . **Законы, которые устанавливают взаимосвязь этих параметров при разных состояниях газа, называются газовыми законами.**

Переход системы из одного состояния в другое называется **процессом**. Уравнение, описывающее переход системы из одного состояния в другое называется уравнением процесса.

Изопроецесс – процесс, при котором один из макропараметров состояния данной массы газа остается постоянным.

Рассмотрим экспериментальные газовые **законы идеального газа.**

1. **Закон Бойля–Мариотта** справедлив для изотермических процессов.

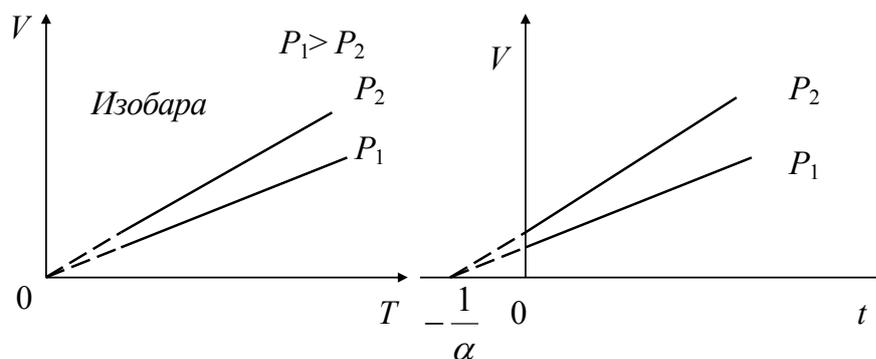


Изотермический (или изотермный) процесс – это процесс, идущий при постоянной температуре. Закон Бойля–Мариотта утверждает, что для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления газа на его объём есть величина постоянная. Математически это записывается так:

$$PV = const, \text{ при} \\ m = const, T = const.$$

На графике представлена зависимость P от V , кривая называется изотермой.

2. **Закон Гей–Люссака** справедлив для изобарических (изобарных) процессов. Изобарический процесс – это процесс, при котором давление газа остаётся постоянным.



Закон Гей–Люссака утверждает, что объём данной массы газа при постоянном давлении меняется линейно с температурой. Математическая формулировка этого закона:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \text{ при } P = const,$$

где V – объём газа при температуре t , взятой по шкале Цельсия, V_0 – объём газа при 0°C , α – коэффициент объёмного расширения газа, $\alpha = \frac{1}{273} \text{K}^{-1}$.

На графике в координатах V, t мы видим прямую, которая называется изобарой. Закон Гей-Люссака может иметь другую математическую формулировку:

$$\frac{V}{T} = const \text{ при } P = const,$$

где V – объём газа при температуре T , взятой по шкале Кельвина.

Температура по шкале Кельвина связана с температурой по шкале Цельсия соотношением $T = t + 273$.

3. **Закон Шарля** справедлив для изохорических (изохорных) процессов. Изохорический процесс – это процесс, при котором объём газа остаётся постоянным. Закон Шарля читается так: давление данной массы газа при постоянном объёме меняется линейно с температурой.

Математическая формулировка этого закона:

$$P = P_0(1 + \beta t) \text{ при } V = const,$$

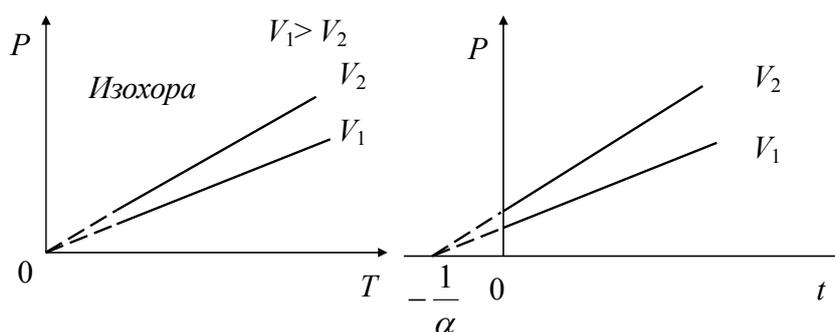
где P – давление газа при температуре t , взятой по шкале Цельсия, P_0 – давление газа при 0°C , β – термический коэффициент. $\beta \cong \frac{1}{273} \text{K}^{-1}$.

Зависимость P от t выражается прямой линией, которая называется изохорой.

Закон Шарля может иметь другую математическую формулировку:

$$\frac{P}{T} = \text{const} \text{ при } V = \text{const},$$

где P – давление газа при температуре T , взятой по шкале Кельвина.



4. **Закон Авогадро** – 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объём $V_0 = 22,4 \text{ л}$. Нормальные условия $P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T_0 = 273,15 \text{ К}$. Любые газы, взятые в количестве равном 1 моль при одинаковой температуре и давлении, занимают одинаковые объёмы.

В 1 моле любого газа содержится одинаковое количество молекул равное $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$. Это количество молекул называется числом Авогадро. Поэтому **в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях всегда содержится одинаковое число молекул.**

5. **Закон Дальтона:** $P = \sum P_i$ – давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений входящих в неё газов.

Парциальное давление – давление, которое бы производил газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал весь объём, в котором находится смесь.

6. **Закон Клапейрона** – объединённый закон газового состояния, который читается так: для данной массы газа произведение давления газа на его объём, делённое на абсолютную температуру газа, есть величина постоянная.

Математическая запись закона:

$$\frac{PV}{T} = const, \text{ при } m = const.$$

Вычислим эту постоянную величину для одного моля идеального газа, взятого при нормальных условиях: $P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T_0 = 273,15 \text{ К}$. Согласно закону Авогадро объём одного моля равен $V_0 = 22,4 \text{ л}$, значит объём 1 моля $= 0,0224 \text{ м}^3/\text{моль}$. Тогда согласно объединённому газовому закону $\frac{P_0 V_{\text{моля}}}{T_0} = const = R$. Произведем вычисления $const = R$, получим $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – постоянная R получила название **универсальной газовой постоянной**.

Таким образом, для 1 моля $\frac{P_0 V_{\text{моля}}}{T_0} = \frac{PV_{\text{моля}}}{T} = R$, то есть согласно объединённому газовому закону **произведение любого давления P на объём одного моля идеального газа $V_{\text{моля}}$, деленное на любую температуру T , есть величина постоянная и равная R .**

Если газ занимает объём V , то объём одного моля газа можно определить как $V_{\text{моля}} = \frac{V}{\nu}$, где ν – количество молей газа (вещества), тогда $\frac{PV_{\text{моля}}}{T} = \frac{PV}{T\nu} = R$ или $\frac{PV}{T} = R\nu = const$: для данной массы газа произведение давления газа на его объём, делённое на абсолютную температуру газа, есть величина постоянная.

7. **Уравнение Клапейрона–Менделеева** – уравнение состояния для газа массы m :

$$pV = \frac{m}{\mu} RT = \nu RT,$$

$\nu = \frac{m}{\mu}$ – количество вещества (количество молей вещества),

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_{\text{моля}}},$$

μ – молярная масса газа (масса 1 моля газа),

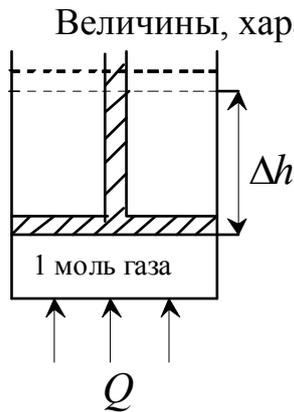
$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \text{ – постоянная Больцмана.}$$

Запишем уравнение Клапейрона–Менделеева для 1 моля газа:

$$PV_{\text{моля}} = RT \quad \Rightarrow \quad P = \frac{RT}{V_{\text{моля}}} = \frac{kN_A \cdot T}{V_{\text{моля}}} = nkT,$$

где $n = \frac{N_A}{V_{\text{моля}}} \left[\frac{1}{\text{м}^3} \right]$ – концентрация молекул.

12.3. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ ПОСТОЯННОЙ



Величины, характеризующие состояние газа, это m – масса газа, V – объём газа, P – давление газа, T – температура газа. Эти величины называются параметрами состояния. Уравнение, связывающее параметры m , P , V и T , называется уравнением состояния.

Уравнение состояния идеального газа – это уравнение Менделеева–Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{\mu} RT,$$

m – масса газа, μ – масса одного моля газа, тогда

$\frac{m}{\mu}$ – число молей газа. Для одного моля газа $\frac{m}{\mu} = 1$

уравнение Менделеева–Клапейрона записывается:

$$PV = RT,$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Выясним физический смысл универсальной газовой постоянной R .

Пусть 1 моль идеального газа заключен в цилиндр под поршень (см. рис.). Первое, начальное, состояние газа характеризуется параметрами V_1 , P_1 , T_1 . Будем нагревать газ при постоянном давлении ($P_1 = \text{const}$).

Пусть второе, конечное, состояние газа характеризуется параметрами V_2 , P_1 , T_2 . При подводе тепла Q поршень приподнялся на высоту Δh в результате расширения газа при постоянном давлении P_1 . Газ совершил работу A по поднятию поршня:

$$A = F\Delta h,$$

где F – сила, действующая на поршень со стороны газа; P_1 – давление газа на поршень. Давление P_1 и сила F связаны соотношением:

$$P_1 = \frac{F}{S},$$

где S – площадь поршня. Отсюда $F = P_1 S$ и $A = P_1 S \Delta h$. Но $S \Delta h = \Delta V$, ΔV – изменение объёма газа; $\Delta V = V_2 - V_1$. Следовательно $A = P_1 \Delta V$. Найдём ΔV .

Записываем уравнение Менделеева–Клапейрона для 1 моля газа дважды: для первого состояния и для второго:

$$\begin{cases} P_1 V_1 = R T_1, \\ P_1 V_2 = R T_2. \end{cases}$$

и вычтем из нижнего уравнения верхнее. Получим:

$$P_1 (V_2 - V_1) = R (T_2 - T_1) \text{ или } P_1 \Delta V = R \Delta T,$$

где ΔT – изменение температуры при переходе газа из начального состояния в конечное состояние. Так как

$$A = P_1 \Delta V = R \Delta T,$$

То

$$R = \frac{A}{\Delta T}.$$

Теперь можно определить физический смысл универсальной газовой постоянной R .

Универсальная газовая постоянная R равна работе, которую совершает 1 моль идеального газа при изобарическом расширении, если газ нагреть на один градус.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие два метода изучения явлений в молекулярной физике и термодинамике Вы знаете?
2. Какой газ называется идеальным газом?
3. Какой процесс называется изотермическим процессом?
4. Какой процесс называется изобарическим (изобарным) процессом?
5. Какой процесс называется изохорическим процессом?
6. Какие законы идеального газа Вы знаете?
7. Напишите уравнения состояния идеального газа.
8. Каков физический смысл универсальной газовой постоянной?