

10. Основы молекулярно-кинетической теории

Все тела состоят из молекул, находящихся в непрерывном хаотическом движении, скорость которого зависит от температуры.

Данное движение молекул и определяет свойства тел. Чтобы найти движение всех молекул тела надо решить совместно систему уравнений **Ньютона** для этих молекул.

Однако, число молекул огромно, поэтому для описания свойств тел используется не динамический метод, требующий детального знания о движении молекул, а **статистический метод**, в котором свойства тел объясняются как **усредненный результат** действия всех молекул.

Совокупность макротел, обменивающихся энергией между собой и внешней средой, называется **термодинамической системой**.

Состояние системы характеризуется **термодинамическими параметрами** – температурой, давлением, объемом и т.д.

Если эти параметры не меняются со временем, то говорят, что система находится в состоянии **термодинамического равновесия**.

10.1 Температура

Температура характеризует процесс обмена энергией между телами при их контакте.

Если контактирующие тела не обмениваются энергией, то им приписывается одинаковая температура.

Если же некоторое тело передает другому телу энергию, то ему приписывается бóльшая температура.

Поэтому температура характеризует условие термодинамического равновесия системы.

Для количественного определения температуры используют зависимость свойств тел от температуры. Первый термометр, основанный на расширении газа, изобрел **Галилей**.

В настоящее время наиболее употребительной является шкала **Цельсия**, в которой температура определяется из двух агрегатных состояний воды при атмосферном давлении.

За **0°C** принимается температура *тающего льда*,
за **100°C** – температура *кипящей воды*.

Если объем тела меняется от температуры линейно, то его температуру можно определить согласно

$$t = \frac{V - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100^{\circ}\text{C}$$

где V_0 – объем тела при 0°C , а V_{100} – его объем при 100°C .

Так устроены, например, ртутный и спиртовой термометры.

Для определения температуры можно использовать и другие свойства тел, например упругие (биметаллические пластинки) или электрические (термосопротивление).

Однако, эти способы обладают **недостатком** – они зависят от особенностей тел, поэтому их можно применять только в ограниченном интервале температур.

Например, ртуть становится твердой при температуре – 39°C .

Существует шкала температур, которая не зависит от свойств тел. Она называется **термодинамической** или **абсолютной шкалой** температур (шкалой **Кельвина**) и связана со шкалой **Цельсия** формулой

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$$

где $T_{\text{л}} = 273,15 \text{ }^{\circ}\text{K}$ — абсолютная температура **тройной точки воды**, при которой лед, вода и насыщенный пар находятся в термодинамическом равновесии.

Температура $T = 0 \text{ }^{\circ}\text{K}$ или $t = - 273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ является **наименьшей температурой**. Как показывает анализ различных процессов, она недостижима, хотя к ней можно приблизиться сколь угодно близко.

10.2 Уравнение состояния идеального газа

Идеальным газом называется газ, в котором можно пренебречь взаимодействием между молекулами.

Молекулы такого газа большую часть времени движутся свободно и лишь иногда сталкиваются. К свойствам идеального газа близки свойства разреженных газов.

Опыт показывает, что термодинамическое состояние идеального газа описывается тремя параметрами **P, V, T** - давлением, объемом и температурой.

Связь между ними называется **уравнением состояния идеального газа**.

Из экспериментальных исследований были установлены **3 газовых закона**:

1) закон **Бойля**

$$PV = \text{const}, \text{ если } T = \text{const}$$

2) закон **Шарля**

$$P \sim T, \text{ если } V = \text{const}$$

3) закон **Гей-Люссака**

$$V \sim T, \text{ если } P = \text{const}$$

Из них следует, что в общем виде связь между P, V, T может быть записана как

$$\frac{PV}{T} = b \quad (10.2.1)$$

где b – некоторая константа, пропорциональная массе газа m .

Уравнение (10.2.1) называется уравнением состояния идеального газа или уравнением Клайперона.

Закон Авогадро

Авогадро нашел, что *моли любых газов при одинаковых температуре и давлении занимают одинаковые объемы.*

В частности, при *нормальных условиях*

$$T_{\text{н}} = 273,15 \text{ }^{\circ}\text{K} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad P_{\text{н}} = 1 \text{ атм} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

1 моль любого газа занимает один и тот же объем

$$V_{\text{м0}} = 22.41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$$

Моль – это количество вещества, в котором содержится число частиц, равное числу атомов изотопа углерода C^{12} в **0.014 кг.**

Запишем уравнение состояния идеального газа (10.2.1) при нормальных условиях для 1 - го моля газа

$$\frac{P_a V_{m0}}{T_l} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 22.4 \cdot 10^{-3}}{273.15} \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} =$$
$$= 8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = R$$

где через R обозначена константа b для 1 - го моля газа, она называется газовой постоянной.

При изменении температуры и давления масса (количество) вещества не меняется, поэтому при условиях, отличных от нормальных, в уравнение состояния 1 - го моля идеального газа должна входить та же самая константа

уравнение Клайперона

для 1-го моля идеального газа

$$\frac{PV_m}{T} = R \quad (10.2.2)$$

Получим уравнение состояния для произвольного объема газа

V массой m . Если M – масса одного моля вещества, то из пропорции

$$\frac{M}{m} = \frac{V_m}{V}$$

получаем
$$V_m = \frac{MV}{m}$$

Подставляя молярный объем V_m в (10.2.2), получаем уравнение

Клайперона-Менделеева

$$PV = \frac{m}{M} RT = \nu RT \quad (10.2.3)$$

где $\nu = \frac{m}{M}$ – число молей газа.

Опытным путем найдено, что в **1-м** моле вещества содержится число частиц, равное числу **Авогадро**

$$N_A = 6.02213 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Из пропорции

$$\begin{array}{rcl} N_A & - & M \\ N & - & m \end{array}$$

получаем

$$M = \frac{mN_A}{N}, \quad \nu = \frac{N}{N_A}$$

Подставляя эту формулу в **(10.2.3)**, находим

$$PV = \frac{mN}{N_A m} RT = \frac{R}{N_A} NT$$

Величина

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

называется постоянной **Больцмана**.

Введем концентрацию молекул

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

Тогда уравнение Клайперона-Менделеева примет вид

$$PV = nkT$$

(10.2.4)

10.3 Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов

Получим уравнение состояния идеального газа (10.2.4), исходя из молекулярно-кинетических представлений.

Рассмотрим газ, находящийся в некотором сосуде. Будем считать, что соударения молекул газа со стенками сосуда *абсолютно упругие*. Найдем давление, оказываемое газом на стенки сосуда.

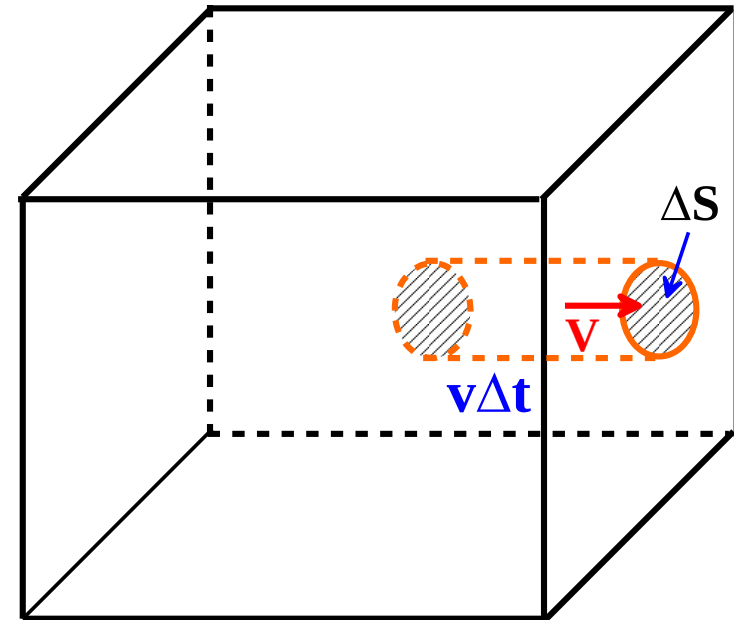
Выделим на стенке сосуда площадку ΔS .

Каждая молекула, движущаяся перпендикулярно к площадке, при соударении передает ей импульс, равный

$$\Delta \vec{p} = m_0 \vec{v} - (-m_0 \vec{v}) = 2m_0 \vec{v}$$

где m_0 – масса молекулы, $\vec{v}$ – ее скорость.

За время Δt площадку достигнут молекулы, находящиеся внутри цилиндра с основанием ΔS и высотой $v\Delta t$.



Если n – концентрация молекул в газе, то число молекул в цилиндре равно $n\Delta Sv\Delta t$, а импульс, переданный ими площадке ΔS за время Δt , равен

$$\Delta p = 2nm_0\Delta Sv^2\Delta t$$

В действительности, разные молекулы движутся с разными по величине и направлениями скоростями к площадке ΔS . Это хаотическое движение можно приближенно заменить равновероятным движением молекул вдоль положительных и отрицательных направлений осей x, y, z .

В одну сторону – в сторону площадки движется $1/6$ часть от всех молекул. Переданный ими средний импульс площадке ΔS равен

$$\langle \Delta p \rangle = \frac{1}{3} m_0 n \Delta S \Delta t \langle v^2 \rangle$$

здесь $\langle \mathbf{v}^2 \rangle$ - средний квадрат модуля скорости, равный

$$\langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{v}_i^2$$

где N – число молекул внутри сосуда, $\mathbf{v}_i$ – скорости отдельных молекул.

Разделив средний импульс $\langle \Delta \mathbf{p} \rangle$ на время Δt , получим силу, с которой газ давит на площадку ΔS

$$\mathbf{F} = \frac{\langle \Delta \mathbf{p} \rangle}{\Delta t}$$

В свою очередь, разделив силу $\mathbf{F}$ на площадь ΔS , получим давление газа на стенки сосуда

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{F}}{\Delta S} = \frac{n}{3} m_0 \langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle \quad (10.3.1)$$

основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Здесь $\langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v^2 \rangle$ - среднее значение кинетической

энергии поступательного движения молекул.

Формула (10.3.1) раскрывает физический смысл **давления** — оно определяется средним значением кинетической энергии молекул.

Сравнивая формулу (10.3.1) с формулой (10.2.4), получаем

$$nkT = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle \quad (10.3.2)$$

$$\langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Следовательно, *температура является мерой средней кинетической энергии молекул.*