

### Лекция №3

### *Молекулярно-кинетическая теория газов*

к.ф.-м.н., доцент ШЕН  
Стеблій Максим Евгеньевич

# Основные выводы

**Средняя энергия** молекулы обусловленная тепловым движением

равна:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT$$

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{колеб}}$$

где  $i$  – число степеней свободы молекулы.

Связь температуры и давления:

$$p = nkT$$

**Теплоемкость** – величина, равная количеству тепла, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один градус:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$C_p = C_v + R; \quad C_v = \frac{i}{2} R$$

**Уравнение**

**состояния:**

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

**Политропный процесс** – термодинамический процесс, во время

которого теплоёмкость газа остаётся не

$$pV^n = const$$

$$n = \frac{p}{C_p - C} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

0		Изобарический
1		Изотермический
$\gamma$		Адиабатический
$\pm \infty$		Изохорический

Работа газа при  $n \neq 1$

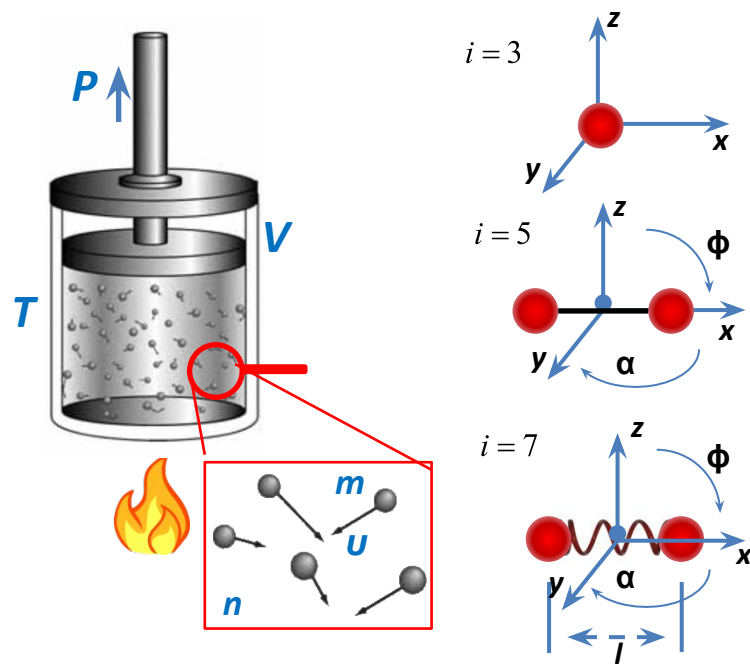
$$A_{12} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

Работа при изотермическом процессе:

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Работа при изобарическом процессе:

$$A_{12} = p(V_2 - V_1)$$



$$V_A = 22,4 \text{ м}^3 / \text{моль}$$

$$N_A = 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} \text{ (шт.)}$$

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$$

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

# Работа идеального газа

Ранее было найдено выражение для работы при переменном объеме. Найдем величину работы в произвольном процессе используя определение политропного процесса.

В общем виде работа газа при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется формулой:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Что бы произвести интегрирование необходимо выразить давление через объем:

$$pV^n = p_1V_1^n = p_2V_2^n$$

Где индексы 1 и 2 соответствуют начальному и конечному состоянию, а отсутствие индексу – произвольному состоянию между ними. Выразим давление и подставим в общий интеграл.

$$p = \frac{p_1V_1^n}{V^n}$$

$$A_{12} = p_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}$$

Рассмотрим случай  $n \neq 1$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right)$$

$$A_{12} = \frac{p_1V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

Преобразуем уравнение используя уравнение состояния идеального газа:

$$p_1V_1 = \frac{m}{\mu} RT_1$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

Вычислим работу при изотермическом процессе:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Работа при изобарическом процессе:

$$A_{12} = p(V_2 - V_1)$$

# Реальные газы

Эффективный диаметр - минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул. (зависит от температуры)

Эффективное сечение -  $\sigma = \pi d^2$

Длина свободного пробега – расстояние между двумя соударениями.  
Случайная величина, но может характеризоваться средним значением  $\lambda$ .

За единицу времени молекула проходит путь равный средней скорости  $\langle v \rangle$ .  
За ту же единицу времени она претерпевает  $\nu$  столкновений, тогда средняя длина свободного пробега:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\nu}$$

Для определения количества столкновений рассмотрим число молекул, которые попадают в объем обусловленный эффективным сечением:

$$V = \pi d^2 \langle v \rangle t \quad \nu = nV = n\pi d^2 \langle v \rangle t$$

С учетом того, что все молекулы подвижны, то необходимо рассматривать не абсолютную скорость молекулы, а скорость молекул относительно друг друга.  
Так как все направления движений равновероятны, то средняя взаимная скорость будет отличаться на множитель:

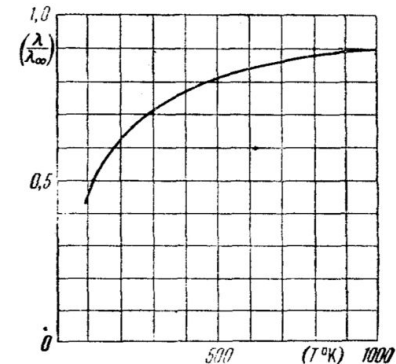
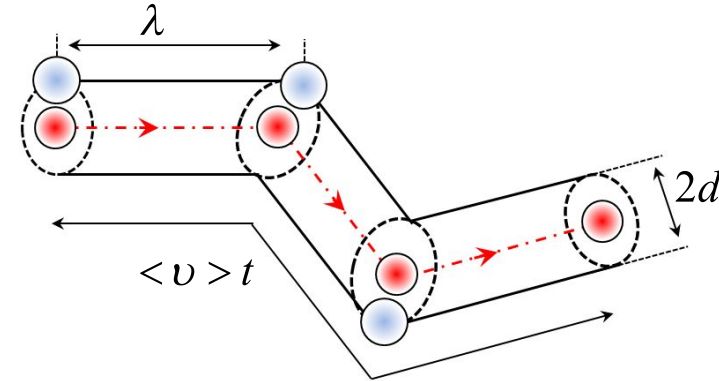
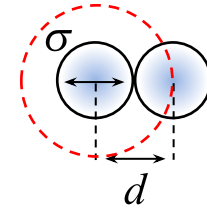
$$\nu = n\pi d^2 \sqrt{2} \langle v \rangle t$$

Средняя длина пробега:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{n\pi d^2 \sqrt{2} \langle v \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$$

$$p = nkT; \quad n = \frac{p}{kT}$$

$$\lambda \sim \frac{1}{p}$$



# Реальные газы

Оценим среднюю длину свободного пробега. Размер молекулы  $\sim 1 \times 10^{-10}$  м.

$$p = nkT \quad \text{н.у.} \quad \begin{cases} k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Джс / К} \\ T = 300 \text{ К} \\ p = 10^5 \text{ Па} \end{cases} \quad \rightarrow \quad n \approx 2.7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$$

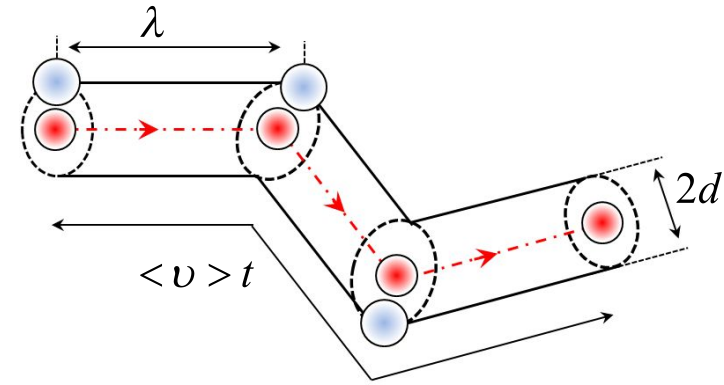
Подставим эти значения в ранее полученную формулу:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3.14 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 2.7 \cdot 10^{25}} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

Значения средней длины свободного пробега и концентрации для разных значений давления:

$p$ , мм. рт. ст.	$\lambda$ , м	$n$ , $\text{м}^{-3}$
760	$10^{-7}$	$10^{25}$
$10^{-3}$	0,1	$10^{19}$
$10^{-6}$	10	$10^{15}$

Вакуум (условно) – состояние газа, при котором длина свободного пробега больше размера сосуда, то есть отсутствует взаимодействие между молекулами.



При не слишком высоких давлениях, высоких температурах и небольших концентрациях, поведение реального газа описывается уравнением состояния Менделеева-Клапейрона.

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

Рассмотрим поведение азота при увеличении давления, при постоянной температуре 0° С – изотерма.

Отклонение от уравнения состояния обусловлено тем, что в уравнении не учитывается размер молекул и взаимодействие между ними. При увеличении давления плотность газа возрастает и эффекты взаимодействия начинают играть существенную роль.

Учитывая размер молекулы  $\sim 1 \times 10^{-10}$  м, рассчитаем ее объем:

$$V_{\text{мол}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \approx 4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$$

При нормальных условиях объем молекул в 1 см<sup>3</sup>

$$V = V_{\text{мол}} n = 4 \cdot 10^{-24} \cdot 2,7 \cdot 10^{19} \approx 10^{-4} \text{ см}^3$$

При н.у. можно пренебречь, однако при повышении давления – нет.

Уравнение, правильно описывающее поведение газов при больших плотностях, должно учитывать:

- взаимное притяжение и отталкивание между молекулами;
- конечную величину собственного объема молекул.

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

$p, \text{ ат}$	$pV, \text{ ат} \cdot \text{ л}$
1	1,000
100	0,994
200	1,048
500	1,390
1000	2,069

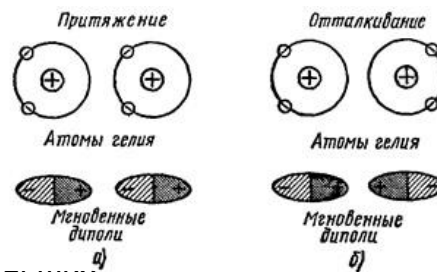
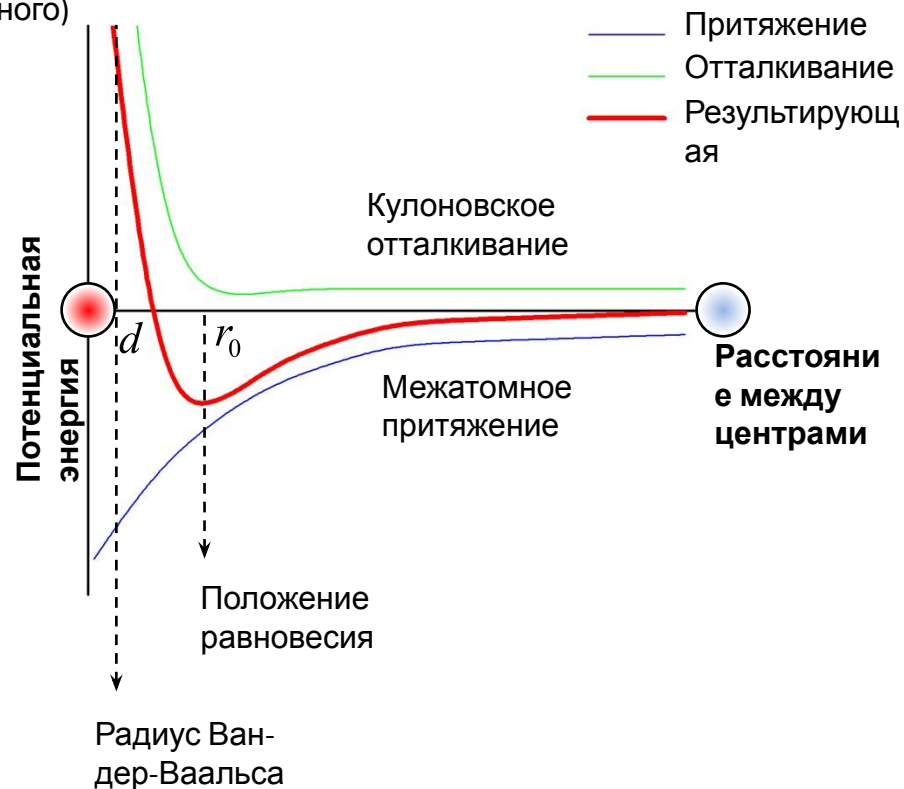
# Взаимодействие Ван-дер-Ваальса

**Силы Ван-дер-Ваальса** — силы межмолекулярного (и межатомного) взаимодействия, возникающим при поляризации молекул и образовании электрических диполей.

В зависимости от расстояния между молекулами могут преобладать либо силы притяжения, либо силы отталкивания.  
Система двух молекул – замкнута, следовательно полная энергия системы должна быть неизменной.

Результирующая энергия характеризует положения равновесия системы двух молекул и эффективный радиус молекул.

Расстояние, на которое сближаются молекулы, зависит от начальной кинетической энергии, т.е. от температуры.



Уравнение, правильно описывающее поведение газов при больших плотностях, должно учитывать:

- взаимное притяжение и отталкивание между молекулами;
- конечную величину собственного объема молекул.

# Уравнение Ван-дер-Ваальса

Эмпирически установленное уравнение, описывающее поведение реальных газов, имеет вид:

$$\left(p + \frac{a}{V_{\text{км}}^2}\right)(V_{\text{км}} - b) = RT$$

где  $p$  – давление на стенки сосуда,  $a, b$  – константы Ван-дер-Ваальса.

Константа  $b$  определяет ту часть объема, которая недоступна для движения молекул вследствие их конечных размеров. Эта константа равна учетверенному объему молекул.

Центр любой из молекул не может приближаться к центру другой на расстояние, меньшее диаметра молекулы  $d$ .

Константа  $a$  дает внутреннее давление, обусловленное взаимным притяжением молекул друг к другу.

Если бы взаимодействие исчезло, то для удержания молекул в прежнем объеме понадобилось бы дополнительное давление  $p_i$ .

То что это давление обратно пропорционально квадрату объема объясняется наличием расстояния взаимодействия, в который попадает число молекул пропорциональное концентрации.

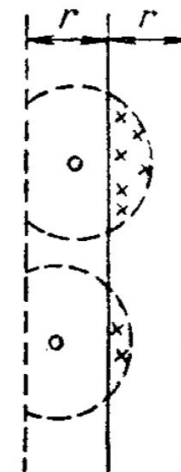
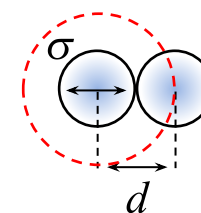
Для любого  $z$  количества вещества уравнение записывается в виде:

$$\left(p + \frac{a'}{V_{\text{км}}^2}\right)(V_{\text{км}} - b') = zRT \quad a' = z^2 a; \quad b' = zb.$$

При объеме стремящемся к бесконечности уравнение Ван-дер-Ваальса перейдет в уравнение состояния идеального газа.

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

$p, \text{ ат}$	$pV, \text{ ат} \cdot \text{ л}$
1	1,000
100	0,994
200	1,048
500	1,390
1000	2,069





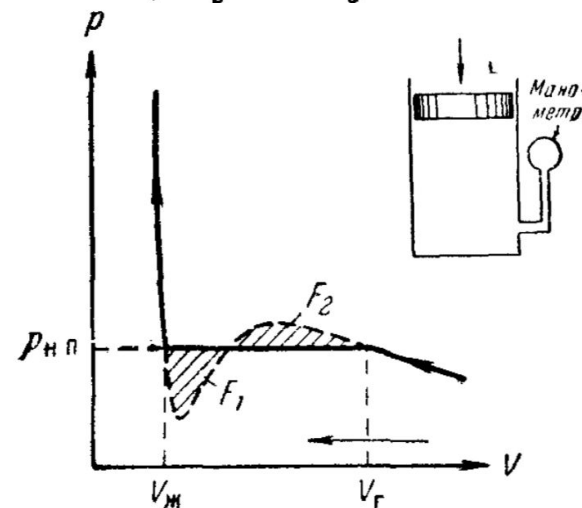
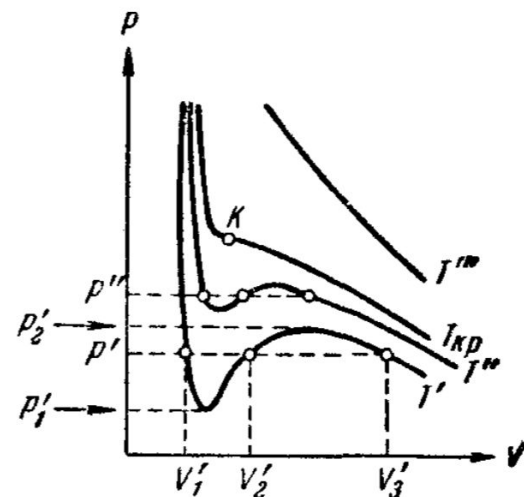
# Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a'}{V_{\text{км}}^2}\right)(V_{\text{км}} - b') = zRT$$

Раскрыв скобки получим кубическое уравнение:

$$pV^3 - (b'p + zRT)V^2 + a'V = a'b'$$

В зависимости от коэффициентов имеет одно или три вещественных решения для параметра давления.



# Понятия термодинамики

В термодинамике большую роль играет понятие равновесного и обратимого процесса.

**Состояние** — совокупность

устойчивых значений переменных параметров системы.

Если все параметры имеют одинаковое значение во всех частях системы, то такое состояние называется **равновесным состоянием**.

Последовательная смена состояний объекта называется **процессом**.

Теоретически может быть описан только процесс состоящий из череды равновесных состояний – **равновесный процесс**.

Равновесным может быть только бесконечно медленный процесс – абстракция.

**Обратимый процесс** – процесс, который может быть проведен в обратном направлении таким образом, что система будет проходить через те же состояния, что и при прямом ходе, но в обратной последовательности.

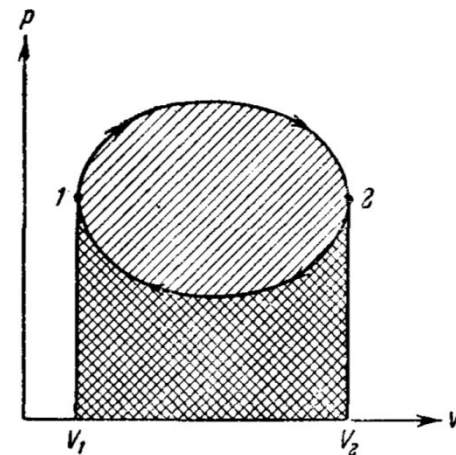
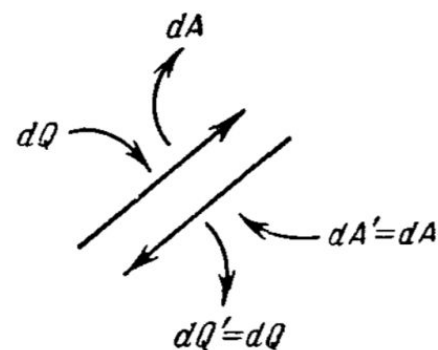
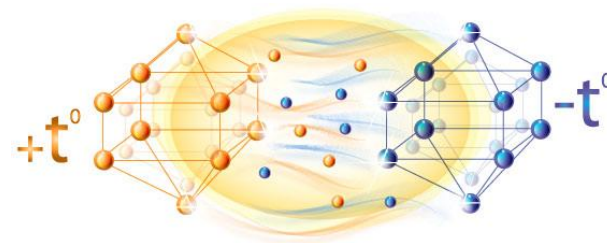
Обратимым может быть только равновесный процесс.

Если при прямом ходе на каком-то элементарном участке, система получает тепло  $dQ$  и совершает работу  $dA$ , то при обратном ходе на том же участке система отдает тепло  $-dQ=dQ$  и над ней совершается работа  $-dA=dA$ .

**Циклический процесс** – процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние. Т.е. всякая функция состояния имеет в начале и в конце одинаковое значение.

Работа цикла, численно равна площади под кривой на графике в **PV** координатах.

**Функция состояния** — в термодинамике некая функция, зависящая от нескольких независимых параметров, которые однозначно определяют состояние термодинамической системы. Значение термодинамической функции состояния зависит только от состояния термодинамической системы и не



Всякий двигатель представляет собой систему, совершающую многократный циклический процесс. Если в качестве рабочего тела выступает газ, то для совершения положительной работы в процессе расширения давление должно быть больше, чем в процессе сжатия. Для этого рабочему телу в ходе процесса расширения необходимо подводить тепло, а в процессе сжатия – отбирать.

Запишем первое начало термодинамики для расширения:

$$Q_1 = U_2 - U_1 + A_1$$

Запишем первое начало термодинамики для сжатия:

$$-Q_2 = U_1 - U_2 + A_2$$

Сложив получим выражение для полной работы:

$$A = A_1 + A_2 = Q_1 - Q_2$$

**Внутренняя энергия** – совокупность кинетической энергии элементов системы и потенциальной энергии взаимодействия между элементами системы.

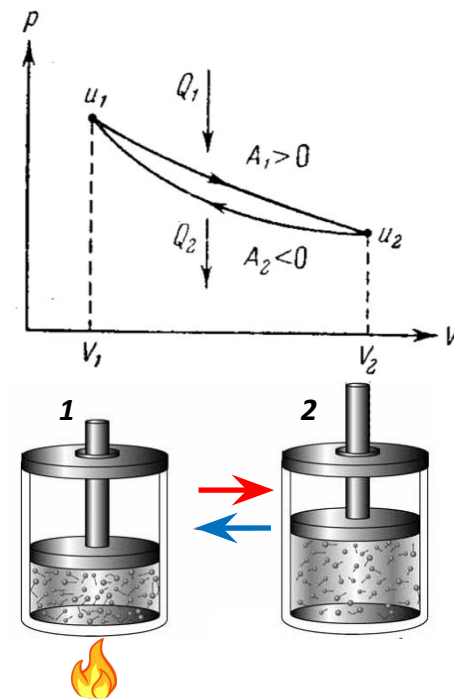
$$U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

Периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемого извне тепла, называется тепловой машиной.

Как видно из оценки полной работы, не все полученное извне тепло **Q1** используется для совершения полезной работы. Часть тепла **Q2** тратится на обеспечения цикличности работы – на возвращение в исходное состояние.

**Кoeffициент полезного действия** (КПД) – характеристика эффективности системы в отношении преобразования энергии. Определяется отношением полезно использованной энергии к суммарному количеству энергии, полученному системой.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$



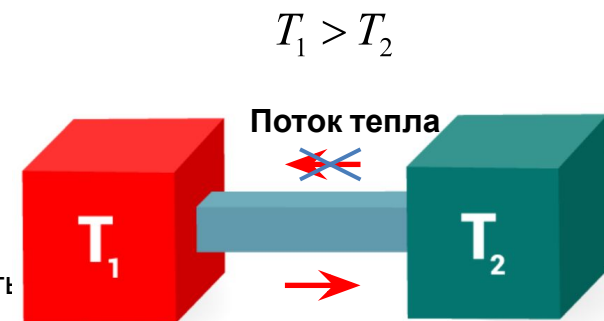
# Второе начало термодинамики

**Второе начало термодинамики** – невозможен **самопроизвольный** переход тепла от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому.

**Второе начало термодинамики** – невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которого явилось бы отнятие от некоторого тела тепла и превращение этого тепла полностью в работу.

Перовое начало – закон сохранения энергии: не запрещает холодному телу нагревать

Второе начало – определяет направление процессов: холодное не может нагревать горячее.



**Демон Максвелла** – мысленный эксперимент, иллюстрирующий кажущийся парадокс Второго начала термодинамики.

