

Вопросы:

- 1. Физическая модель идеального газа.
Основное уравнение МКТ газов
(уравнение Клаузиуса).**
- 2. Закон равномерного распределения
энергии по степеням свободы молекул.**
- 3. Реальные газы.**

Молекулярная физика – раздел, в котором изучаются строение и свойства вещества исходя из молекулярно-кинетических представлений:

- *все вещества состоят из мельчайших частиц (атомов и молекул);*
- *эти частицы находятся в состоянии непрерывного хаотического теплового движения;*
- *между частицами существуют силы взаимодействия.*

Статисти-
ческий

Термодин
а-
мический

Термодинамическая
система

Методы исследования

Два метода:

- *статистический* (оперирует вероятностными закономерностями и средними значениями величин всего ансамбля частиц);
- *термодинамический* (оперирует интегральными величинами системы – объемом, температурой, давлением – на основе обмена энергией).

Основные понятия МКТ

Количество вещества ν – физическая величина, определяемая числом структурных элементов (атомов или молекул), из которых состоит вещество.

Единицей количества вещества

является **1 моль**: $[\nu] = \text{моль}$.

1 моль – это количество вещества, в котором содержится такое же число структурных частиц, как и в 0,012 кг углерода.

Количество структурных частиц в одном моле любого вещества одинаково и называется *числом (постоянной) Авогадро*:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Молярная масса μ –

масса одного моля;

$$[\mu] = \text{кг/моль}.$$

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}, \text{ где } N \text{ – число молекул газа.}$$



**Михаил
Васильевич
Ломоносов
(1711 – 1765)**



**Амедео
Авогадро
(1776 – 1856)**

Базовая физическая модель МКТ – идеальный газ – идеализированная система (ансамбль) частиц, обладающая следующими свойствами:

- *суммарный собственный объем частиц много меньше размеров сосуда, в котором они находятся;*
- *потенциальная энергия взаимодействия частиц равна нулю;*
- *столкновение частиц друг с другом и со стенками сосуда подчиняется законам абсолютно упругого столкновения.*

Уравнение состояния (УС) – уравнение $f(p, V, T) = 0$, связывающее *параметры состояния*: давление p , объем V и температуру T .

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad \text{– УС идеального газа в форме Клапейрона. (1)}$$

$$pV = \nu RT \quad \text{– УС Менделеева – Клапейрона для произвольной массы газа } m \text{ (2)}$$

$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ – универсальная газовая постоянная.

Преобразуем уравнение Менделеева-Клапейрона (поделим на V) с учетом обозначений:

$$\nu = \frac{N}{N_A} \quad \text{— число молей газа;}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \quad \text{1/моль — число Авогадро;}$$

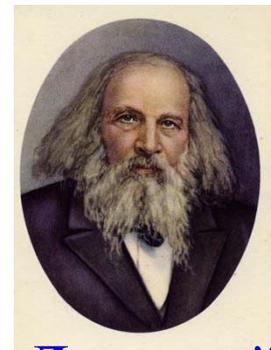
$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \quad \text{— постоянная Больцмана.}$$

$$\frac{N}{V} = n \quad \text{— концентрация молекул газа.}$$

Получаем еще одну форму записи

$$\text{УС идеального газа: (3)} \quad p = n k T$$

Давление идеального газа при данной температуре определяется только числом молекул в единице объема и не зависит от рода молекул.



**Дмитрий
Иванович
Менделеев
(1834 – 1907)**



**Людвиг
Больцман
(1844 – 1906)**

Газовые законы

Закон Дальтона для смеси идеальных газов:

$p = \sum_i p_i$ (давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, входящих в состав смеси).

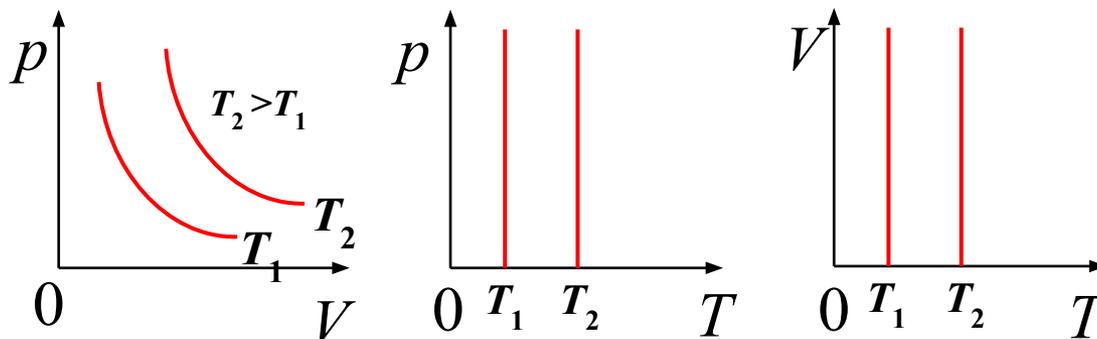


Джон Дальтон
(1766 – 1844)

Парциальные давления газов – это давления, которые имели бы газы этой смеси, если бы они заполняли объем по отдельности.

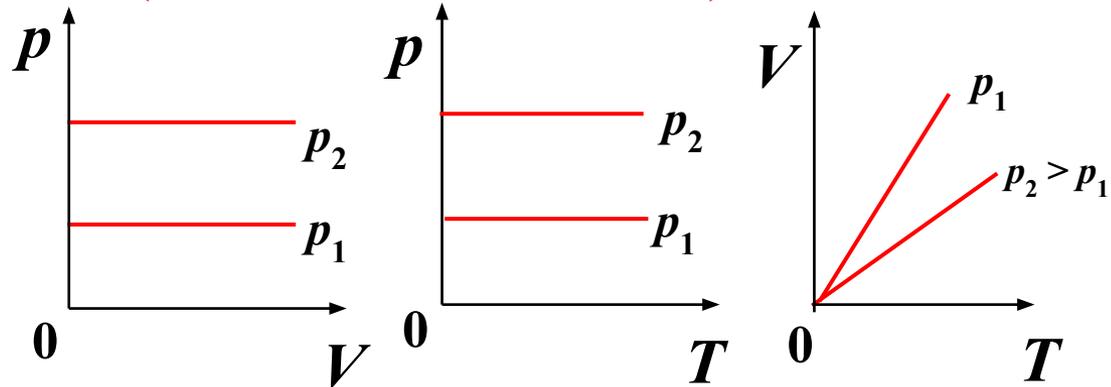
Частные случаи уравнения Менделеева – Клапейрона (для $m = \text{const.}$):

1. $T = \text{const.} \Rightarrow pV = \text{const.}$ – изотермический процесс
(закон Бойля – Мариотта)



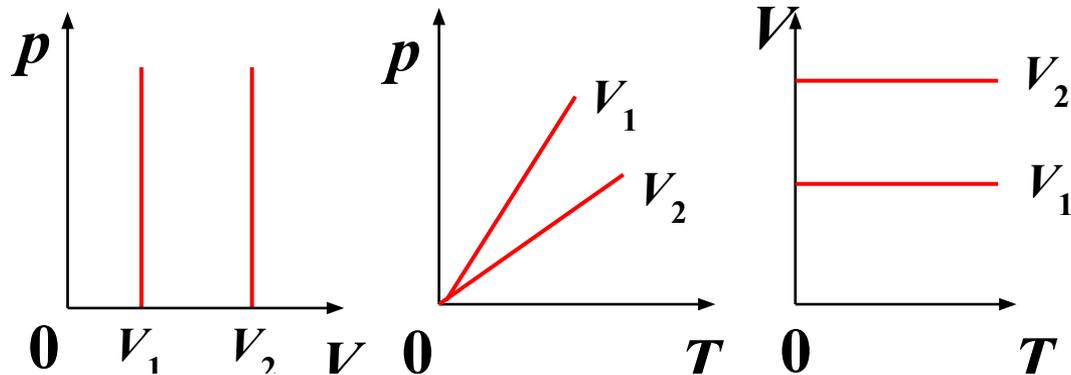
2. $p = \text{const.} \Rightarrow T/V = \text{const.}$
– изобарный процесс

(закон Гей-Люссака)

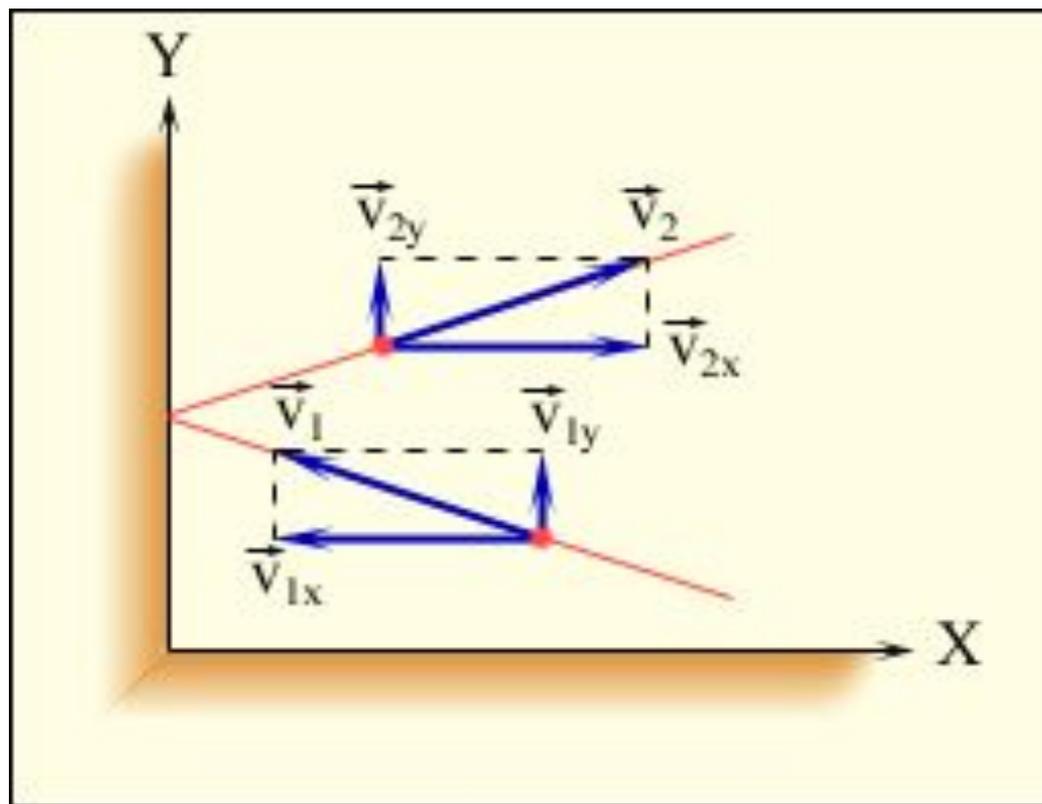


3. $V = \text{const.} \Rightarrow p/T = \text{const.}$
– изохорный процесс

(закон Шарля)



Давление газа с точки зрения МКТ



Исходя из молекулярно-кинетических представлений и 2-го закона Ньютона можно заключить, что давление, оказываемое газом на стенки сосуда, обусловлено передачей молекулами импульса стенке при столкновениях.

$$\langle \mathbf{v}_{\text{КВ}} \rangle = \sqrt{\frac{\sum_i v_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{\text{МОЛ}}}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} - \text{средняя квадратичная скорость молекул газа.}$$

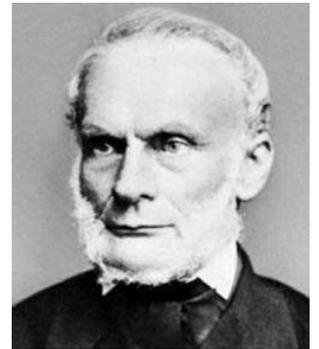
$$p = \frac{1}{3} n m_{\text{МОЛ}} \langle \mathbf{v}_{\text{КВ}} \rangle^2 = \frac{2}{3} n \frac{m_{\text{МОЛ}} \langle \mathbf{v}_{\text{КВ}} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{ПОСТ}} \rangle$$

$$\langle \varepsilon_{\text{ПОСТ}} \rangle = \frac{m_{\text{МОЛ}} \langle \mathbf{v}_{\text{КВ}} \rangle^2}{2} = \frac{3}{2} kT - \text{средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул газа.}$$

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{ПОСТ}} \rangle - \text{уравнение Клаузиуса}$$

(основное уравнение МКТ газов)

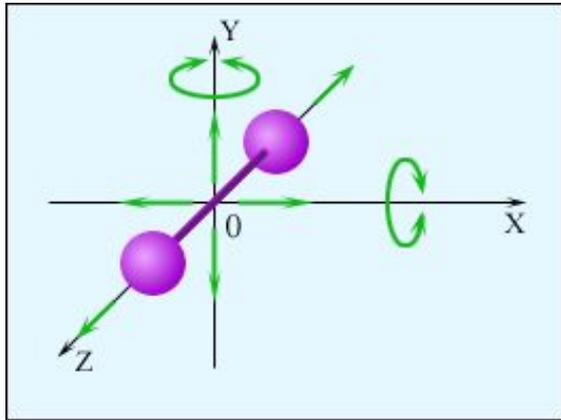
Давление идеального газа численно равно 2/3 средней кинетической энергии поступательного движения молекул, находящихся в единичном объеме.



**Рудольф
Клаузиус
(1822 – 1888)**

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул

Поступательно движутся одноатомные молекулы. Двух- и многоатомные молекулы, кроме поступательного, совершают также вращательное и колебательное движения.



Числом степеней свободы i материального объекта называется число независимых координат, однозначно определяющих положение этого объекта в пространстве.

Число атомов в молекуле	1	2	≥ 3
Число степеней свободы i (без колебательных)	3	5	6

Закон равнораспределения. Энергия молекулы равномерно распределяется по степеням свободы: на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная $\frac{1}{2}kT$.

Для *средней энергии молекулы* получается выражение:

$$\langle \varepsilon_{\text{МОЛ}} \rangle = \frac{i}{2} k T$$

$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$ – *число степеней свободы молекулы.*

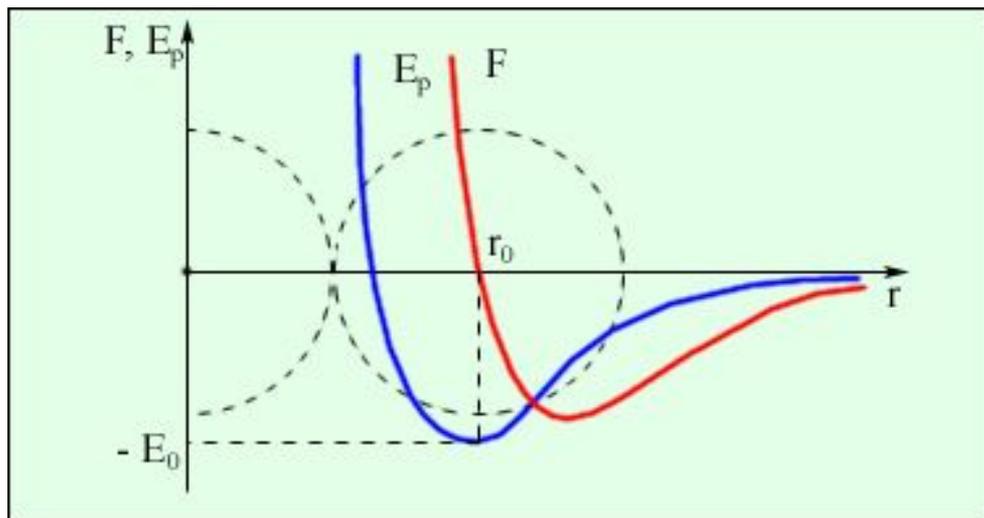
Колебательная степень свободы обладает вдвое большим «весом», потому что на нее приходится не только кинетическая энергия (как в случае поступательного и вращательного движений), но и потенциальная, причем средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы.

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул не выполняется для газов при низких температурах, т.к. при этом действуют не законы классической физики, а законы квантовой физики.

Модель реального газа

С увеличением давления и понижением температуры поведение реального газа отличается от поведения идеального газа:

- средние расстояния между молекулами уменьшаются и становится существенным взаимодействие молекул друг с другом;*
- необходим учет собственного объема молекул газа, т.к. фактический свободный объем сосуда уменьшается.*

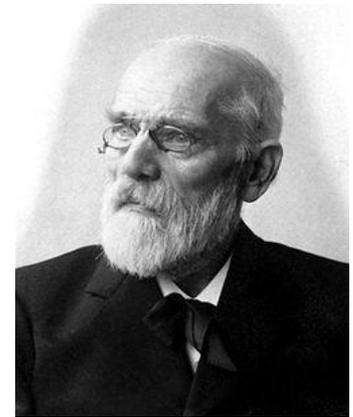


Таким образом, для реального газа уравнение состояния должно отличаться от уравнения Менделеева-Клапейрона.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

для произвольной массы реального газа

$$\left(p + v^2 \cdot \frac{a}{V^2} \right) (V - v \cdot b) = vRT$$



Ян Ван-дер-Ваальс
(1837 – 1923)

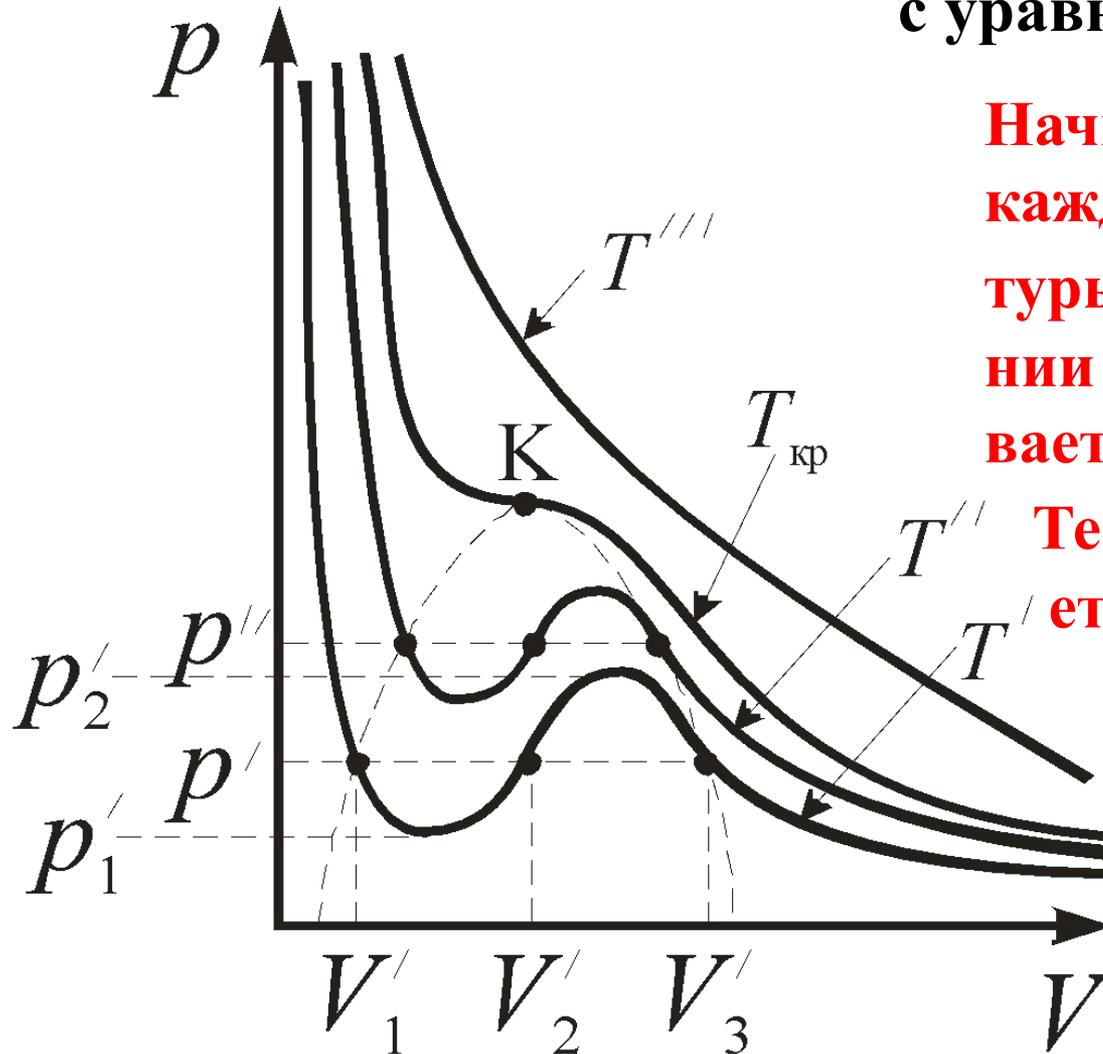
При $a = b = 0$ уравнение Ван-дер-Ваальса превращается в уравнение Менделеева-Клапейрона.

Азот при $T = 273 \text{ К}$

$p, \text{ атм}$	$\frac{pV}{vRT}$	$\frac{(p + \frac{v^2 a}{V^2})(V - vb)}{vRT}$
1	1,000	1,000
100	0,994	1,000
200	1,048	1,009
500	1,390	1,014

Изотермы Ван-дер-Ваальса

Изотермы Ван-дер-Ваальса – это кривые, дающие зависимость $p = p(V)$ при заданных температурах T в соответствии с уравнением Ван-дер-Ваальса.



Начиная с определённой для каждого вещества температуры $T_{кр}$, при любом давлении вещественным оказывается только одно решение. Температура $T_{кр}$ называется критической.

Например: для водорода
 $T_{кр} = 33 \text{ К.}$