

Лекция №1

ТЕРМОДИНАМИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Термодинамика, или общая теория теплоты, – один из важнейших разделов физики. Термодинамика как наука возникла из потребностей практики, когда перед человеком встала задача создания устройства, преобразующего энергию сжигаемого топлива в механическую работу. В самом общем смысле слова термодинамика есть наука об энергии и ее свойствах, откуда следует, что она должна иметь отношение ко всем разделам физики, быть применима к явлениям молекулярным и к явлениям, происходящим во Вселенной, – вообще к материи, существующей, как известно, в виде вещества и в виде поля.

Модель **идеального газа** основывается на трех допущениях:

- собственный объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда;
- силы взаимодействия между молекулами отсутствуют;
- столкновение молекул друг с другом и со стенками сосуда в процессе хаотического теплового движения носит упругий характер.

Модель идеального газа с успехом применяется для описания реальных газов при нормальных условиях (н.у.): $P_0 = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм.рт.ст.}$, $t_0 = 0^\circ \text{C} = T_0 = 273,15 \text{ К}$, а также при высоких температурах и низких давлениях.

При иных условиях от уравнения идеального газа можно перейти к теории реальных газов, вводя в эти уравнения поправки, учитывающие собственный объем молекул и силы взаимодействия между ними.

Основные понятия и определения

Один **моль** любого вещества содержит число частиц равное $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, где N_A - **число Авогадро**.

Количество вещества $\nu = \frac{N}{N_A}$, тогда $[\nu] = \text{моль}$.

Молярная масса – масса одного моля $\mu = m_0 N_A = M_r \cdot 10^{-3} \text{ кг / моль}$, m_0 - масса одной молекулы, M_r - относительная молекулярная масса (находится из таблицы Менделеева).

Тогда количество вещества можно найти по формуле $\nu = \frac{m}{\mu}$, где m - масса газа.

Законы идеального газа

1) **Закон Дж. Дальтона** (1766–1844): давление смеси газов равно сумме парциальных давлений газов, входящих в эту смесь: $P = \sum_i P_i$, где

Парциальное давление – то, которое производил бы газ, входящий в состав смеси, если бы занимал сам весь объем, занимаемый смесью.

2) **Закон А. Авогадро** (1776–1856): 1 моль любых газов при одинаковых температуре и давлении занимают одинаковый объем.

При н.у. молярный объем $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (22,41 литра)

3) **закон Бойля–Мариотта** (изотермический $m = \text{const}$, $T = \text{const}$)

(англ. Р. Бойль (1627–1691), фр. Э. Мариотт (1620–1684))

$$pV = \text{const}.$$

Этот процесс изображается на Vp -диаграмме линией, представляющей собой гиперболу

$$p = \frac{\text{const}}{V}.$$

Исходное состояние газа характеризуется давлением p_1 и объемом V_1 (точка 1), конечное – давлением p_2 и объемом V_2 (точка 2). Все промежуточные состояния изображаются точками гиперболы, которая в этом случае называется изотермой.

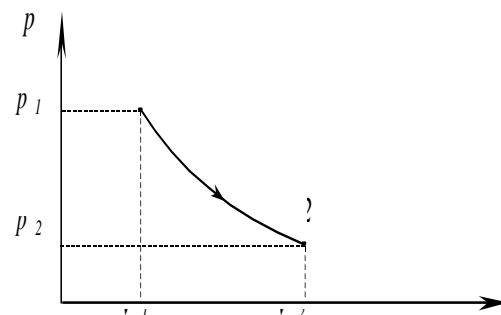


рис. 1

4) **Закон Шарля** (изохорный процесс $m = \text{const}$, $V = \text{const}$)

Из эксперимента следует, что для в изохорном процессе давление газа прямо пропорционально температуре

$$P = P_0(1 + \alpha t^\circ),$$

где $\alpha = 1/273$.

Тогда

$$P = P_0(1 + \alpha t^\circ) = P_0 \frac{273 + t^\circ}{273} = P_0 \frac{T}{T_0},$$

где $T = 273 + t^\circ$ - абсолютная температура, выражаемая в Кельвинах.

Окончательно

$$\frac{P}{T} = \text{const} \quad \text{или} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

На Tp -диаграмме – это тоже прямая линия, называемая изохорой (рис. 2).

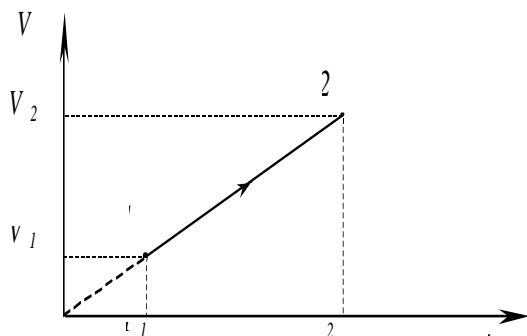


Рис. 3

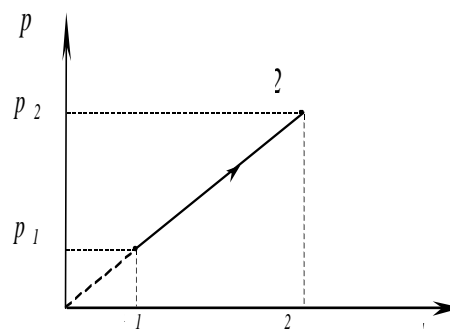


Рис. 2

5) **Закон Ж.Л. Гей-Люссака** (изобарный $m=\text{const}$, $P=\text{const}$) (рис. 3) (1778–1850):

$$V = V_0(1 + \alpha t^\circ),$$

где $\alpha=1/273$ принимает тоже значение, что и для изохорного процесса.

Аналогично изохорному процессу имеем $V = V_0(1 + \alpha t^\circ) = V_0 \frac{273 + t^\circ}{273} = V_0 \frac{T}{T_0}$.

Окончательно уравнение изобарного процесса

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

На TV -диаграмме этот процесс изображается прямой линией, называемой изобарой (рис. 3). Эта прямая должна пройти через начало координат. Однако при уменьшении температуры газ превращается в жидкость, к которой уравнение изобары неприменимо. Поэтому указанная прямая обрывается на пути к началу координат.

б) Закон Клайперона

Изменение состояния идеального газа в результате двух изо процессов (сначала изотермического $T_1 = T_1'$, а затем изохорного $V_1' = V_2$)

Соответственно записываем $P_1 V_1 = P_1' V_1'$ и $\frac{P_1'}{T_1'} = \frac{P_2}{T_2}$

Находим из первого $P_1' = \frac{P_1 V_1}{V_1'} = \frac{P_1 V_1}{V_2}$ и подставляем во второе $\frac{P_1 V_1}{V_2} \frac{1}{T_1'} = \frac{P_2}{T_2}$ или

$\frac{P_1 V_1}{V_2} \frac{1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$, что равносильно

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{PV}{T} = \text{const}$$

7) Уравнение Клайперона-Менделеева

(Уравнение состояния идеального газа)

Менделеев объединил уравнение Клапейрона с законом Авогадро. Так как при данных давлении и температуре газы занимают одинаковый объем, для одного моля газа можно записать для нормальных условий $\frac{P_0 V_m}{T_0} = R$.

Вычислим эту константу $R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ она называется

универсальная газовая постоянная, не зависящая от природы идеального газа.

Чтобы перейти к произвольной массе газа, заметим, что объем, который занимают ν молей газа в ν раз больше молярного объема V_m , т.е. $V = \nu V_m$.

Тогда для произвольного объема газа $\frac{P_0 V / \nu}{T_0} = R$ или $\frac{P_0 V}{T_0} = \nu R$.

Так данное выражение справедливо для любой температуры, то имеем

$$PV = \nu RT.$$

Перепишем его в виде $PV = \frac{N}{N_A} RT$ или $P = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T$.

Отношение $n = \frac{N}{V}$ называется концентрацией, или количеством молекул в единице объема. Очевидно $[n] = \text{м}^{-3}$.

Константа $k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ называется постоянной Больцмана.

Тогда, Уравнение Клайперона-Менделеева принимает вид

$$P = nkT.$$