

Лекция 3 Основное уравнение молекулярно–кинетической теории газов

1. Постоянная Больцмана.
2. Уравнение Клапейрона–Менделеева.
3. Универсальная газовая постоянная.
4. Газовые законы.
5. Измерение температуры и давления.

1. Постоянная Больцмана.

Людвиг Больцман — один из создателей молекулярно-кинетической теории газов, на которой зиждется современная картина взаимосвязи между движением атомов и молекул с одной стороны и макроскопическими свойствами материи, такими как температура и давление, с другой. В рамках такой картины давление газа обусловлено упругими ударами молекул газа о стенки сосуда, а температура — скоростью движения молекул (а точнее, их кинетической энергией). Чем быстрее движутся молекулы, тем выше температура.

Постоянная Больцмана дает возможность напрямую связать характеристики микромира с характеристиками макромира — в частности, с показаниями термометра.

$$\frac{1}{2} m v^2 = kT,$$

где m и v — соответственно масса и средняя скорость движения молекул газа, T — температура газа (по абсолютной шкале Кельвина), а k — постоянная Больцмана. Это уравнение прокладывает мостик между двумя мирами, связывая характеристики атомного уровня (в левой части) с объемными свойствами (в правой части), которые можно измерить при помощи человеческих приборов, в данном случае термометров. Эту связь обеспечивает постоянная Больцмана k , равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Кроме того, постоянная Больцмана входит прямо и косвенно в уравнения, описывающие статистические распределения молекул как по скоростям (кинетическим энергиям), так и в любом силовом поле. А так же в фундаментальное уравнение Аррениуса, определяющее зависимость энергии активации физико-химических процессов от температуры.

Раздел физики, изучающий связи между явлениями микромира и макромира, называется статистическая механика. В этом разделе едва ли найдется уравнение или формула, в которых не фигурировала бы постоянная Больцмана. Одно из таких соотношений было выведено самим австрийцем, и называется оно просто уравнение Больцмана:

$$S = k \log p + b$$

где S — энтропия системы (см. Второе начало термодинамики), p — так называемый статистический вес, а b — константа интегрирования, определяющая некие начальные условия.

Всю жизнь Людвиг Больцман в буквальном смысле опережал свое время, разрабатывая основы современной атомной теории строения материи, вступая в яростные споры с подавляющим консервативным большинством современного ему научного сообщества, считавшего атомы лишь условностью, удобной для расчетов, но не объектами реального мира. Когда его статистический подход не встретил ни малейшего понимания даже после появления специальной теории относительности, Больцман в минуту глубокой депрессии покончил с собой. Уравнение Больцмана высечено на его надгробном памятнике.

2. Уравнение Клапейрона-Менделеева. Универсальная газовая постоянная

На предыдущей лекции получено соотношение связывающее давление газа с его температурой и концентрацией молекул, для модели идеального газа, молекулы которого взаимодействуют между собой и со стенками сосуда только во время упругих столкновений.

$$p = nkT,$$

Это соотношение может быть записано в другой форме, устанавливающей связь между макроскопическими параметрами газа — объемом V , давлением p , температурой T и количеством вещества ν . Для этого нужно использовать равенства

$$n = \frac{N}{V} = \frac{\nu N_A}{V} = \frac{m}{M} \frac{N_A}{V}.$$

Здесь N — число молекул в сосуде, N_A — постоянная Авогадро, m — масса газа в сосуде, M — молярная масса газа. В итоге получим:

$$pV = \nu N_A kT = \frac{m}{M} N_A kT.$$

Произведение постоянной Авогадро N_A на постоянную Больцмана k называется **универсальной газовой постоянной** и обозначается буквой R . Ее численное значение в СИ есть:

$$R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Соотношение

$$pV = \nu RT = \frac{m}{M} RT. \quad (3.1)$$

называется **уравнением состояния идеального газа**.

Для одного моля любого газа это соотношение принимает вид: $pV=RT$

Если температура газа равна $T_n = 273,15 \text{ K}$ (0°C), а давление $p_n = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, то говорят, что газ находится при **нормальных условиях**. Как следует из уравнения состояния идеального газа, один моль любого газа при нормальных условиях занимает один и тот же объем V_0 , равный

$$V_0 = 0,0224 \text{ м}^3/\text{моль} = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$$

Это утверждение называется **законом Авогадро**.

Для смеси невзаимодействующих газов уравнение состояния принимает вид

$$pV = (v_1 + v_2 + v_3 + \dots)RT$$

где v_1, v_2, v_3 и т. д. – количество вещества каждого из газов в смеси.

Уравнение, устанавливающее связь между давлением, объемом и температурой газа было получено в середине XIX века французским физиком Б. Клапейроном, в форме оно было впервые записано Д. И. Менделеевым. Поэтому уравнение состояния газа **называется уравнением Клапейрона–Менделеева**.

Следует отметить, что задолго до того, как уравнение состояния идеального газа было теоретически получено на основе молекулярно-кинетической модели, закономерности поведения газов в различных условиях были хорошо изучены экспериментально. Поэтому уравнение можно рассматривать как обобщение опытных фактов, которые находят объяснение в молекулярно-кинетической теории.

3. Газовые законы.

Газ может участвовать в различных тепловых процессах, при которых могут изменяться все параметры, описывающие его состояние (p , V и T). Если процесс протекает достаточно медленно, то в любой момент система близка к своему **равновесному состоянию**. Такие процессы называются **квазистатическими**. В привычном для нас масштабе времени эти процессы могут протекать и не очень медленно. Например, разрежения и сжатия газа в звуковой волне, происходящие сотни раз в секунду, можно рассматривать как квазистатический процесс. Квазистатические процессы могут быть изображены на диаграмме состояний (например, в координатах p , V) в виде некоторой траектории, каждая точка которой представляет равновесное состояние.

Интерес представляют процессы, в которых один из параметров (p , V или T) остается неизменным. Такие процессы называются **изопроцессами**.

Изотермический процесс ($T = \text{const}$)

Изотермическим процессом называют квазистатический процесс, протекающий при постоянной температуре T . Из уравнения (3.1) состояния

идеального газа следует, что при постоянной температуре T и неизменном количестве вещества ν в сосуде произведение давления p газа на его объем V должно оставаться постоянным:

$$pV = \text{const}$$

На плоскости (p, V) изотермические процессы изображаются при различных значениях температуры T семейством гипербол $p \sim 1/V$, которые называются изотермами. Так как коэффициент пропорциональности в этом соотношении увеличивается с ростом температуры, изотермы, соответствующие более высоким значениям температуры, располагаются на графике выше изотерм, соответствующих меньшим значениям температуры (рис. 3.3.1). Уравнение изотермического процесса было получено из эксперимента английским физиком Р. Бойлем (1662 г.) и независимо французским физиком Э. Мариоттом (1676 г.). Поэтому это уравнение называют **законом Бойля–Мариотта**.

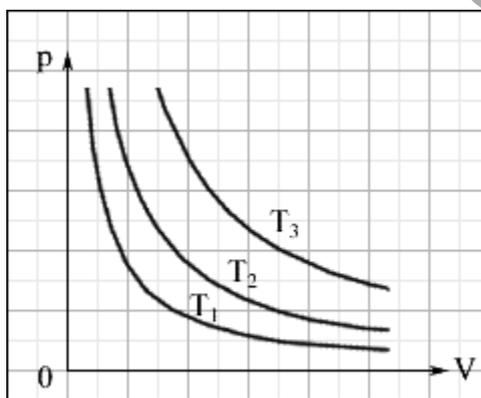


Рисунок 3.1 - Семейство изотерм на плоскости (p, V) .
 $T_3 > T_2 > T_1$.

Изохорный процесс ($V = \text{const}$)

Изохорный процесс – это процесс квазистатического нагревания или охлаждения газа при постоянном объеме V и при условии, что количество вещества ν в сосуде остается неизменным.

Как следует из уравнения (3.1) состояния идеального газа, при этих условиях давление газа p изменяется прямо пропорционально его абсолютной температуре: $p \sim T$ или

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

На плоскости (p, T) изохорные процессы для заданного количества вещества ν при различных значениях объема V изображаются семейством прямых линий, которые называются изохорами. Большим значениям объема соответствуют изохоры с меньшим наклоном по отношению к оси температур (рисунок 3.2).

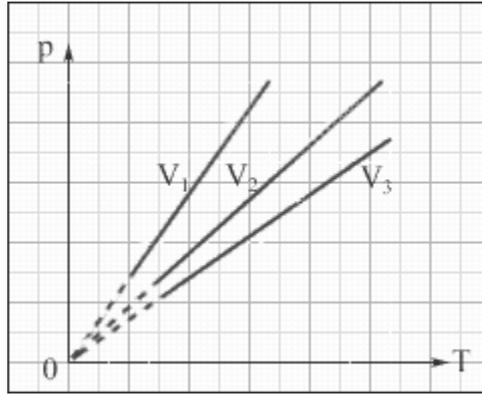


Рисунок 3.1 - Семейство изохор на плоскости (p, T).
 $V_3 > V_2 > V_1$.

Экспериментально зависимость давления газа от температуры исследовал французский физик Ж. Шарль (1787 г.). Поэтому уравнение изохорного процесса называется **законом Шарля**.

Уравнение изохорного процесса может быть записано в виде:

$$p = \frac{p_0}{T_0} T = p_0 \alpha T,$$

где p_0 – давление газа при $T = T_0 = 273,15$ К (т. е. при температуре 0°C). **Коэффициент α , равный $(1/273,15) \text{ K}^{-1}$, называют температурным коэффициентом давления.**

Изобарный процесс ($p = \text{const}$)

Изобарным процессом называют квазистатический процесс, протекающий при неизменном давлении p .

Уравнение изобарного процесса для некоторого неизменного количества вещества ν имеет вид:

$$\frac{V}{T} = \text{const} \text{ или } V = V_0 \alpha T,$$

где V_0 – объем газа при температуре 0°C . **Коэффициент α равен $(1/273,15) \text{ K}^{-1}$. Его называют температурным коэффициентом объемного расширения газов.**

На плоскости (V, T) изобарные процессы при разных значениях давления p изображаются семейством прямых линий (рисунок 3.3.), которые называются изобарами. Зависимость объема газа от температуры при неизменном давлении была экспериментально исследована французским физиком Ж. Гей-Люссаком (1862 г.). Поэтому уравнение изобарного процесса называют законом Гей-Люссака.

Экспериментально установленные законы Бойля–Мариотта, Шарля и Гей-Люссака находят объяснение в молекулярно-кинетической теории газов. Они являются следствием уравнения состояния идеального газа.

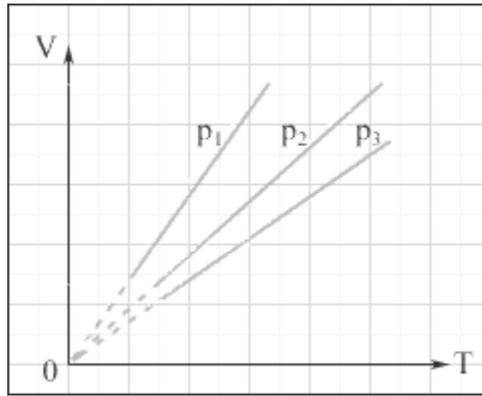


Рисунок 3.3 - Семейство изобар на плоскости (V, T).
 $p_3 > p_2 > p_1$.

Таким образом уравнение Клапейрона-Менделеева помимо того, что является уравнением состояния идеального газа (не путать с основным уравнением МКТ), ещё и отражает основные газовые законы (необходимо учитывать границы их применения!): закон Дальтона, закон Авогадро и законы Бойля–Мариотта, Шарля и Гей-Люссака.

5. Измерение температуры и давления.