

Факультет БИТ

23 апреля 2022



<https://study.physics.itmo.ru/>

# Физика

## Модуль №2. Термодинамика и молекулярно-кинетическая теория



[Скачать презентацию:](#)

### Лекция №9

Основы молекулярно-кинетической теории и термодинамики.  
Температура. Давление. Идеальный газ. Уравнения состояния  
идеального газа. Основное уравнение МКТ. Скорости газовых молекул.  
Эффективное сечение взаимодействия молекул. Длина свободного  
пробега.



<https://study.physics.itmo.ru/>

Факультет БИТ

# Физика с элементами компьютерного моделирования

## Модуль №2. Термодинамика и молекулярно-кинетическая теория

### Лекция №9

Основы молекулярно-кинетической теории и термодинамики.  
Температура. Давление. Идеальный газ. Уравнения состояния  
идеального газа. Основное уравнение МКТ. Скорости газовых молекул.  
Эффективное сечение взаимодействия молекул. Длина свободного  
пробега.

23 апреля 2022



Скачать презентацию:



- **Молекулярно-кинетическая теория** объясняет физические свойства макроскопических тел на основе представлений о том, что все тела состоят из микроскопических частиц - атомов и молекул. При этом молекулярно-кинетическая теория не интересуется движением каждой отдельной молекулы, а только такими средними величинами, которые характеризуют движение огромного числа молекул. Эти средние величины связаны с параметрами, характеризующими состояние макроскопического тела.
- **Термодинамика** изучает макроскопические свойства тел, не интересуясь их микроскопической природой.



# Основные положения молекулярно-кинетической теории

- Любое вещество состоит из мельчайших частиц — молекул и атомов. Они расположены в пространстве дискретно, то есть на некоторых расстояниях друг от друга.
- Атомы или молекулы вещества находятся в состоянии беспорядочного движения, которое в отсутствие внешних силовых воздействий не имеет какого-либо преимущественного направления, и которое никогда не прекращается.
- Атомы или молекулы вещества взаимодействуют друг с другом силами притяжения и отталкивания, которые зависят от расстояний между частицами.

# Атомы и молекулы

- Атом — это наименьшая частица данного химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Химических элементов не так много — все они сведены в таблицу Менделеева.
- Молекула — это наименьшая частица данного вещества (не являющегося химическим элементом), сохраняющая все его химические свойства. Молекула состоит из двух или более атомов одного или нескольких химических элементов, связанных друг с другом за счет валентных электронов.
- Размер атома или молекулы (состоящей из небольшого числа атомов) составляет порядка  $10^{-10}$  м (1 Å(Ангстрем)).

# Газы, жидкости и твёрдые тела

- В газах молекулы удалены друг от друга на расстояния, значительно превышающие размеры самих молекул (в воздухе при нормальных условиях — примерно в 1000 раз). На таких расстояниях силы взаимодействия между молекулами практически отсутствуют, поэтому газы занимают весь предоставленный им объём и легко сжимаются.
- В жидкостях промежутки между молекулами сравнимы с размерами молекул. Силы молекулярного притяжения весьма ощутимы и обеспечивают сохранение жидкостями объёма. Но для сохранения жидкостями ещё и формы эти силы недостаточно велики — жидкости, как и газы, принимают форму сосуда.
- В твёрдых телах силы притяжения между частицами очень велики: твёрдые тела сохраняют не только объём, но и форму.
- Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое является результатом изменения величины сил взаимодействия между частицами вещества. Сами частицы остаются при этом неизменными.



# Идеальный газ

- это физическая модель, в которой:
- пренебрегают собственными размерами молекул;
- пренебрегают энергией взаимодействия между молекулами;
- в процессе столкновения между собой и со стенками сосуда молекулы ведут себя как абсолютно упругие тела.

**Идеальный газ** — это настолько разреженный газ, что взаимодействием между его молекулами можно пренебречь.

*Опыт показывает, что при давлениях, близких к атмосферному, и температурах, близких к комнатной, многие газы (азот, кислород, водород, пары воды и т.д.) можно считать идеальными.*

*Энергией взаимодействия молекул между собой здесь можно пренебречь потому, что в этих условиях лишь небольшая доля молекул находится в каждый момент времени в состоянии соударения.*

# Макроскопические и микроскопические параметры системы

— это величины, характеризующие состояние системы.

$T$  — температура (К),

$p$  — давление (Па),

$V$  — объём вещества ( $\text{м}^3$ ),

$m$  — масса вещества (кг),  $m = \rho V$ ,  $m = m_0 N$ ,

$\rho$  — плотность вещества (масса единицы объёма) ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),

$$\rho = m/V = m_0 N/V = m_0 n,$$

$m_0$  — масса частицы вещества,

$n$  — концентрация вещества (число частиц в единице объёма)  $n = N/V$  ( $\text{м}^{-3}$ ),

$N$  — число частиц вещества (атомов или молекул),  $N = nV$ ,



# Количество вещества (моль) и число Авогадро

Масса атома водорода порядка  $10^{-24}$  г, размер атома порядка  $10^{-8}$  см.

Один моль — это количество вещества, в котором содержится столько же атомов или молекул, сколько атомов содержится в 12 граммах углерода.

В 12 граммах углерода содержится примерно  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов.

Следовательно, в одном моле вещества содержится  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц.

Это число называется постоянной Авогадро:

$$N_A = 6,02214179 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Количество вещества обозначается  $\nu$ . Это число молей данного вещества.

# Молярная масса (кг/моль)

Масса одного моля вещества называется молярной массой этого вещества

$$M = m/\nu = M_r \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = m_0 N_A.$$

*Относительная молекулярная масса  $M_r$  – это отношение массы молекулы к атомной единице массы ( $1 \text{ а.е.м} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ ), равна сумме относительных атомных масс всех химических элементов с учётом индексов в формуле вещества.*

*Для одноатомных веществ относительная атомная масса  $A_r$  в таблице Менделеева равна молярной массе, выраженной в г/моль.*

Молярная масса углерода равна 12 г/моль по определению. Ядро атома углерода содержит 12 нуклонов. Каждый нуклон вносит в молярную массу 1 г/моль. Поэтому молярная масса химического элемента с атомной массой  $A$  оказывается равной  $A$  г/моль.

Для кислорода  $A_r = 16$ , молярная масса равна 16 г/моль.

Молярная масса вещества, молекула которого состоит из нескольких атомов, получается простым суммированием молярных масс. Молярная масса углекислого газа  $\text{CO}_2$  равна  $M = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ г/моль} = 0,044 \text{ кг/моль}$ .

Молярная масса газообразного водорода равна 2 г/моль, поскольку его молекула состоит из двух атомов ( $\text{H}_2$ ). То же касается часто встречающихся в задачах азота и кислорода ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ).

Гелий ( $\text{He}$ ) — является одноатомным газом и имеет молярную массу 4 г/моль, предписанную таблицей Менделеева

**При расчётах не забывайте переводить молярную массу в кг/моль.**

**Закон Авогадро** (1811): при одинаковых температуре и давлении в равных объёмах идеальных газов содержится одинаковое количество молекул.  $N_A = 6,02214179 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

**Молярный объём**  $V_m$  — отношение объёма вещества к его количеству, численно равен объёму одного моля вещества,  $V_m = V/\nu = M/\rho$ .

При нормальных условиях ( $T = 273,15 \text{ К}$ ,  $p = 101325 \text{ Па}$ ) молярный объём газов  $V_m = 22,4 \text{ л/моль}$  ( $\text{дм}^3/\text{моль} = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ ).

**Постоянная Лошмидта** — число атомов (или молекул, ионов, электронов или любых других частиц) в  $1 \text{ м}^3$  вещества в состоянии идеального газа при нормальных условиях,  $N_L = N_A/V_m = 2,69 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

# Масса молекулы

- Основной характеристикой атомов и молекул служат относительная атомная масса элемента (сокращенно – атомная масса) и относительная молекулярная масса вещества (сокращенно – молекулярная масса).
- За единицу атомной массы выбрана  $1/12$  часть массы атома углерода и называется атомной единицей массы ( $1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ ).
- Атомной массой  $A_r$  химического элемента называется отношение массы атома этого элемента к  $1/12$  массы атома углерода. Молекулярной массой  $M_r$  вещества называется отношение массы молекулы этого вещества к  $1/12$  массы атома углерода. Атомная и молекулярная масса – величины безразмерные.
- Масса атома, выраженная в килограммах, будет равна  $A_r \cdot \text{а.е.м.}$ , а масса молекулы –  $M_r \cdot \text{а.е.м.}$ .
- Масса самой легкой молекулы – молекулы водорода  $\text{H}_2$  – равна

$$m_{\text{H}_2} = \frac{M}{N_A} = \frac{2 \text{ г/моль}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} \approx 1,328 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

# Размер молекулы

$$m = Nm_0 = N \frac{M}{N_A}$$

$$N_A = 6,02214179 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

$$N = \frac{m N_A}{M}$$

$$N = \frac{\rho V N_A}{M}$$

Число шариков, заполняющих куб  $N \approx V/d^3$

$$d \approx \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_A}}$$

$$\text{H}_2\text{O: } d \approx \sqrt[3]{\frac{18 \text{ г/моль}}{1 \text{ г/см}^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$



# Периодическая таблица Д. И. Менделеева

Период	Ряд	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	1	(H)						H <sup>1</sup> Водород 1,00797	He <sup>2</sup> Гелий 4,0026	<div>Обозначение элемента</div> <div>Атомный номер</div> <div> <div>Li<sup>3</sup> Литий 6,939</div> <div>Относительная атомная масса</div> </div>	
2	2	Li <sup>3</sup> Литий 6,939	Be <sup>4</sup> Бериллий 9,0122	B <sup>5</sup> Бор 10,811	C <sup>6</sup> Углерод 12,01115	N <sup>7</sup> Азот 14,0067	O <sup>8</sup> Кислород 15,9994	F <sup>9</sup> Фтор 18,9984	Ne <sup>10</sup> Неон 20,179		
3	3	Na <sup>11</sup> Натрий 22,9898	Mg <sup>12</sup> Магний 24,305	Al <sup>13</sup> Алюминий 26,9815	Si <sup>14</sup> Кремний 28,086	P <sup>15</sup> Фосфор 30,9738	S <sup>16</sup> Сера 32,064	Cl <sup>17</sup> Хлор 35,453	Ar <sup>18</sup> Аргон 39,948		
4	4	K <sup>19</sup> Калий 39,102	Ca <sup>20</sup> Кальций 40,08	21 Sc <sup>44,956</sup> Скандий	22 Ti <sup>47,90</sup> Титан	23 V <sup>50,942</sup> Ванадий	24 Cr <sup>51,996</sup> Хром	25 Mn <sup>54,9380</sup> Марганец	26 Fe <sup>55,847</sup> Железо	27 Co <sup>58,9330</sup> Кобальт	28 Ni <sup>58,71</sup> Никель
	5	29 Cu <sup>63,546</sup> Медь	30 Zn <sup>65,37</sup> Цинк	31 Ga <sup>69,72</sup> Галлий	32 Ge <sup>72,59</sup> Германий	33 As <sup>74,9216</sup> Мышьяк	34 Se <sup>78,96</sup> Селен	35 Br <sup>79,904</sup> Бром	36 Kr <sup>83,80</sup> Криптон		
5	6	Rb <sup>37</sup> Рубидий 85,47	Sr <sup>38</sup> Стронций 87,62	39 Y <sup>88,905</sup> Иттрий	40 Zr <sup>91,22</sup> Цирконий	41 Nb <sup>92,906</sup> Ниобий	42 Mo <sup>95,94</sup> Молибден	43 Tc <sup>[99]</sup> Технеций	44 Ru <sup>101,07</sup> Рутений	45 Rh <sup>102,905</sup> Родий	46 Pd <sup>106,4</sup> Палладий
	7	47 Ag <sup>107,868</sup> Серебро	48 Cd <sup>112,40</sup> Кадмий	49 In <sup>114,82</sup> Индий	50 Sn <sup>118,69</sup> Олово	51 Sb <sup>121,75</sup> Сурьма	52 Te <sup>127,60</sup> Теллур	53 I <sup>126,9044</sup> Иод	54 Xe <sup>131,30</sup> Ксенон		
6	8	Cs <sup>55</sup> Цезий 132,905	Ba <sup>56</sup> Барий 137,34	57 La* Лантан 138,91	72 Hf <sup>178,49</sup> Гафний	73 Ta <sup>180,948</sup> Тантал	74 W <sup>183,85</sup> Вольфрам	75 Re <sup>186,2</sup> Рений	76 Os <sup>190,2</sup> Осмий	77 Ir <sup>192,2</sup> Иридий	78 Pt <sup>195,09</sup> Платина
	9	79 Au <sup>196,967</sup> Золото	80 Hg <sup>200,59</sup> Ртуть	81 Tl <sup>204,37</sup> Таллий	82 Pb <sup>207,19</sup> Свинец	83 Bi <sup>208,980</sup> Висмут	84 Po <sup>[210]*</sup> Полоний	85 At <sup>[210]</sup> Астат	86 Rn <sup>[222]</sup> Радон		
7	10	Fr <sup>87</sup> Франций [223]	Ra <sup>88</sup> Радий [226]	89 Ac** Актиний [227]	104 Rf <sup>[261]</sup> Резерфордий	105 Db <sup>[262]</sup> Дубний	106 Sg <sup>[263]</sup> Сиборгий	107 Bh <sup>[262]</sup> Борий	108 Hs <sup>[265]</sup> Хассий	109 Mt <sup>[266]</sup> Майтнерий	110 Ds <sup>[271]</sup> Дармштадтий
	11	111 Rg <sup>[272]</sup> Рентгений	112 Cn <sup>[285]</sup> Коперниций	Nh <sup>113</sup> Нихоний [286]	114 Fl <sup>114</sup> Флеровий	115 Mc <sup>115</sup> Московский	116 Lv <sup>116</sup> Ливерморий	117 Ts <sup>117</sup> Теннессин	118 Og <sup>[294]</sup> Оганесон		

Лантаноиды*	58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,907 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [147]* Прометий	62 Sm 150,35 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний	65 Tb 158,924 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,930 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,934 Тулий	70 Yb 173,04 Иттербий	71 Lu 174,97 Лютеций
Актиноиды**	90 Th 232,038 Торий	91 Pa [231] Протактиний	92 U 238,03 Уран	93 Np [237] Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [252]* Калифорний	99 Es [254] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [257] Менделевий	102 No [259] Нобелий	103 Lr [260] Лоуренсий

# Состояние системы

**Система** — это выделенная определенная совокупность физических тел.

**Параметры системы** — это величины, характеризующие состояние системы.

**Процесс** — это всякий переход системы из одного состояния в другое.



# Термодинамическое равновесие

Если внешние условия неизменны, то система с течением времени приходит в **равновесное состояние**: выравниваются давления и температуры ее отдельных частей, так что параметры системы принимают определенные значения, остающиеся постоянными сколь угодно долго. При этом внешние условия должны быть таковы, чтобы в системе не было переноса вещества, энергии, импульса и т. п.

В состоянии термодинамического равновесия в системе отсутствуют все возможные процессы обмена энергией:

- 1) ни одна из подсистем системы не совершает работы над другими подсистемами;
- 2) ни одна из подсистем системы не обменивается теплотой с другими подсистемами системы;
- 3) ни одна из подсистем системы не обменивается частицами с другими подсистемами системы.

При равновесии, в отсутствие внешних силовых полей, молекулы газа распределяются по всему объему замкнутого сосуда равномерно с постоянной плотностью.



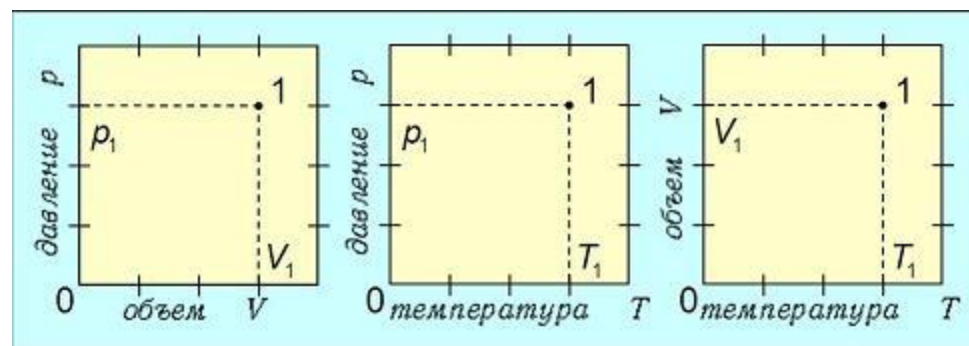


# Уравнение состояния системы

**Для полного описания равновесного состояния системы достаточно всего трёх параметров:  $p$ ,  $V$ ,  $T$ .**

Если состояние равновесно, то между этими тремя параметрами существует СВЯЗЬ: заданные два параметра системы (например, ее температура и объем) однозначно определяют третий (в данном случае давление). Математически эту связь можно охарактеризовать **уравнением состояния системы  $F(p, V, T) = 0$** , где конкретный вид функции  $F$  зависит от свойств системы.

*Примером служат уравнения Клапейрона — Менделеева для идеального или Ван-дер-Ваальса для реальных газов.*



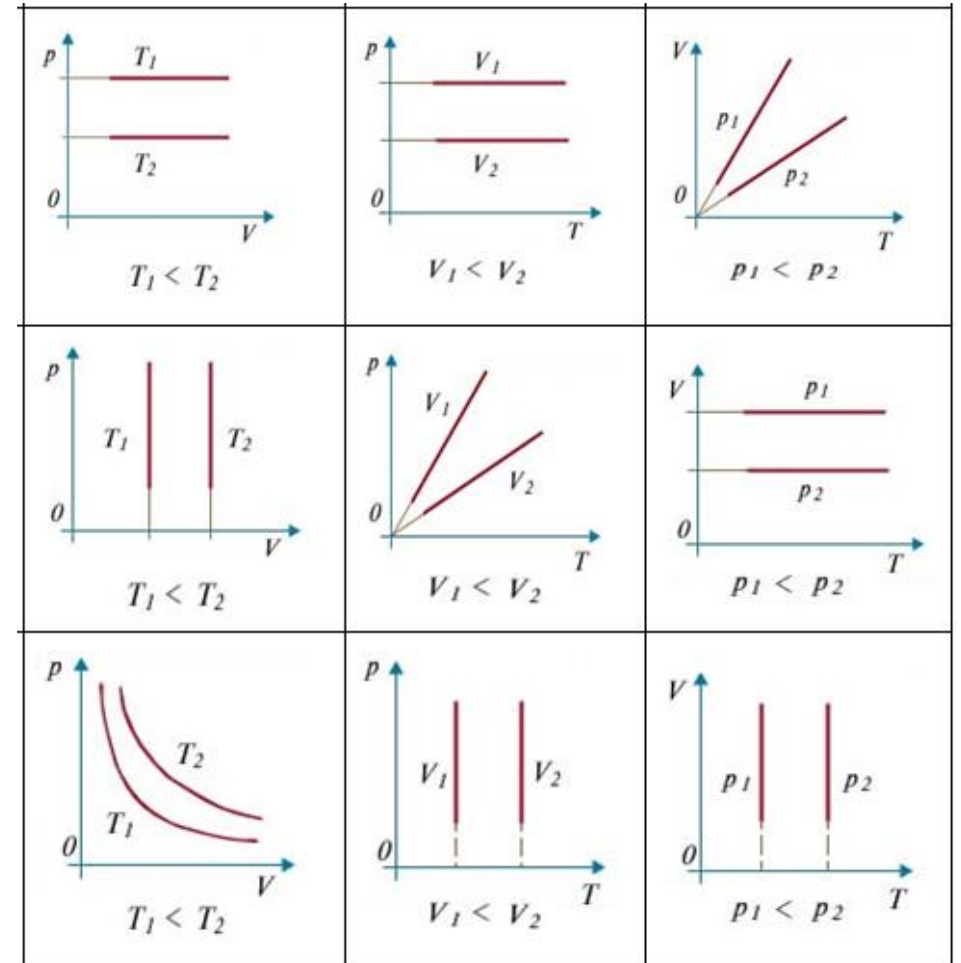


# Термодинамические процессы

**Равновесный процесс** — это бесконечно медленно протекающий процесс, при котором в каждый данный момент времени состояние системы термодинамически равновесно.

**Обратимый процесс** — это процесс, который может протекать в обратном направлении, проходя те же промежуточные состояния в обратном порядке, причем в окружающих телах не останется никаких изменений.

**Функция состояния** — это физическая характеристика, которая зависит только от состояния системы и не зависит от того, как система попала в это состояние.



# Температура

характеризует состояние теплового равновесия тел, это макроскопический параметр, значения которого одинаковы для всех частей термодинамической системы, находящейся в состоянии теплового равновесия

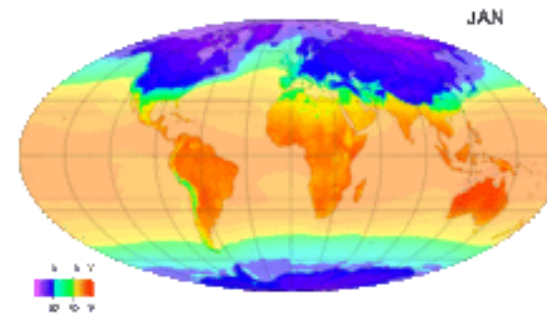
Температура не аддитивна: температура тела не равна сумме температур его частей.

Если система находится в тепловом равновесии, то температура всех её частей одинакова. В противном случае в системе происходит передача энергии от более нагретых частей системы к менее нагретым, приводящая к выравниванию температур в системе

*В процессе измерения температуры термометр приводится в тепловой контакт с телом, температура которого определяется. Показания термометра после наступления теплового равновесия — это и есть температура тела. При этом термометр показывает свою температуру.*

В физике пользуются термодинамической (старое название: абсолютной) шкалой температур (шкалой Кельвина), которая не зависит от термометрического тела, а устанавливается на основе законов термодинамики.

Абсолютный ноль температуры — это предельно низкая температура, при которой давление идеального газа постоянного объёма обращается в нуль. Состояние с температурой равной абсолютному нулю экспериментально недостижимо, так что ноль на шкале Кельвина есть результат экстраполяции.



# Давление

**Давлением**  $p$ , в случае равномерного распределения сил вдоль поверхности, называется величина  $p=F/S$

$[p] = \text{Па (паскаль)} = \text{Н/м}^2$

где  $F$  - сумма приложенных перпендикулярно к участку поверхности сил,  
 $S$  - площадь участка поверхности.

Прибор для измерения давления называется **манометром**.

1 атм. =  $9,8 \text{ Н/см}^2 = 98066 \text{ Па} \approx 10^5 \text{ Па}$ ,

1 мм рт.ст. = 1 тор =  $1/760 \text{ атм.} = 133,3 \text{ Па}$ ,

1 бар =  $10^5 \text{ Па}$ ; 1 атм. = 0,98 бар.



# Парциальное давление. Закон Дальтона

## Закон Дальтона

Давление смеси газов равно сумме парциальных давлений

$$P_{\text{см}} = \sum_i p_i$$

$p_i$  - парциальное давление – давление, которое данный газ создавал бы в отсутствие остальных

$$P_{\text{см}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots P_n$$

# Количество вещества смеси газов

Все газы в смеси занимают весь объем сосуда, в котором находится смесь.

$$\nu_{\text{смеси}} = \sum_i \nu_i$$

$\nu_i$  - количество вещества газов, входящих в состав смеси

## Молярная масса смеси газов

$$\mu_{\text{смеси}} = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i \nu_i} = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i \frac{m_i}{\mu_i}}$$

**массовая доля:**  $W_i = \frac{m_i}{m}$

$m_i$  — масса  $i$ -го компонента,  $m$  — масса смеси

# Объем

Газ занимает весь объем сосуда, в котором находится. Объем газа равен объему сосуда.



Видео 3.1. Флуктуации числа молекул в половине сосуда вполне заметны, если число молекул невелико.



# Законы идеальных газов

**Закон Бойля — Мариотта:** для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления газа на его объем есть величина постоянная:

$$pV = \text{const}$$

при  $T = \text{const}$ ,  $m = \text{const}$ .

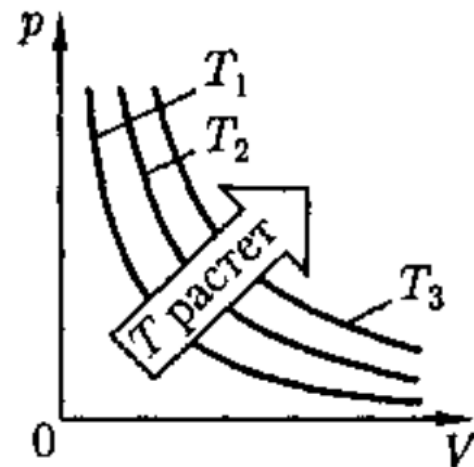
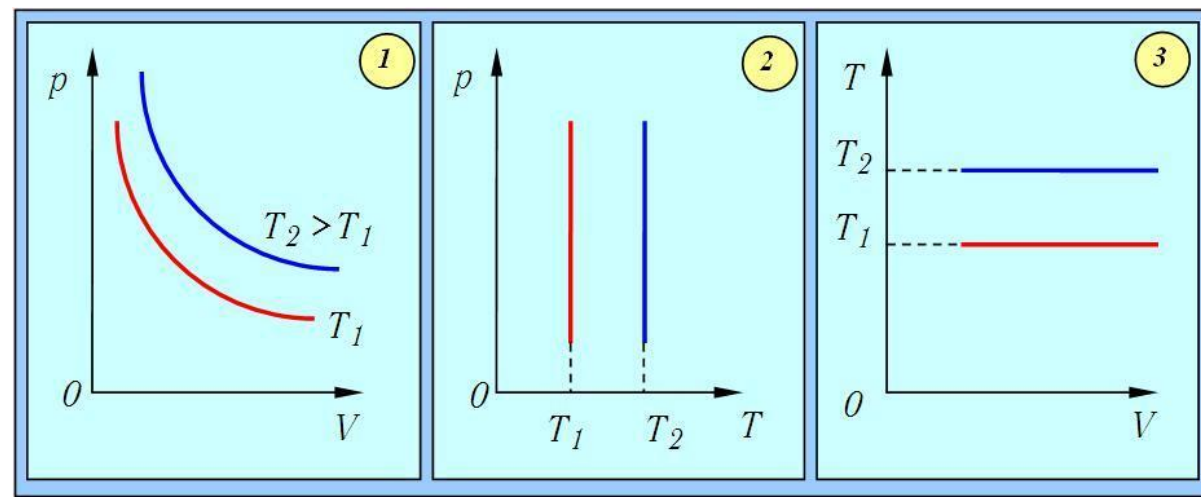


График зависимости между параметрами состояния газа при постоянной температуре называется **изотермой**. Изотермы в координатах  $p$ ,  $V$  представляют собой гиперболы, расположенные на графике тем выше, чем выше температура, при которой происходит процесс.

**Изотермический процесс** — это термодинамический процесс, протекающий при постоянной температуре.







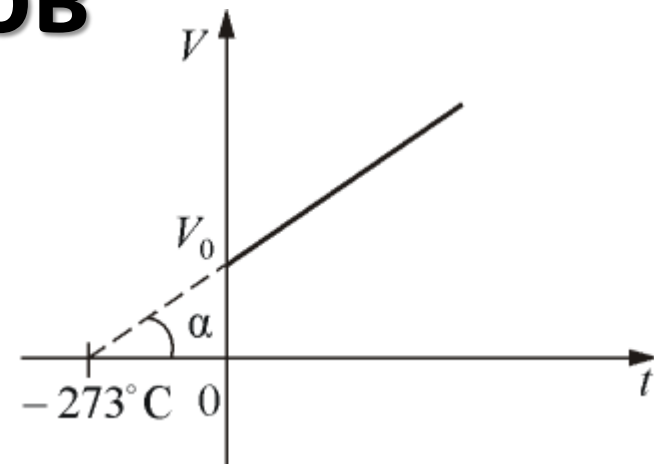
# Законы идеальных газов

## Законы Гей-Люссака (Шарля):

1) объем данной массы газа при постоянном давлении изменяется линейно с температурой:

при  $p=\text{const}$ ,  $m=\text{const}$ :  $V = V_0(1 + \alpha t)$  или  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ .

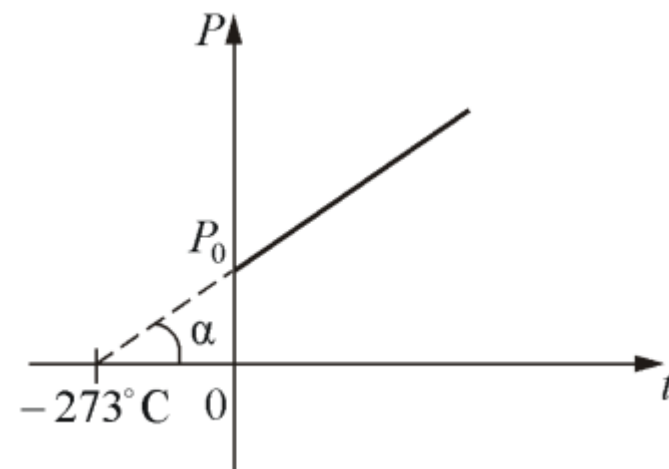
Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется **изобарным**. На диаграмме в координатах  $V$ ,  $t$  этот процесс изображается прямой, называемой изобарой.



2) давление данной массы газа при постоянном объеме изменяется линейно с температурой:

при  $V=\text{const}$ ,  $m=\text{const}$ :  $p = p_0(1 + \alpha t)$  или  $\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$ .

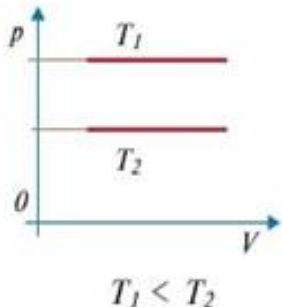
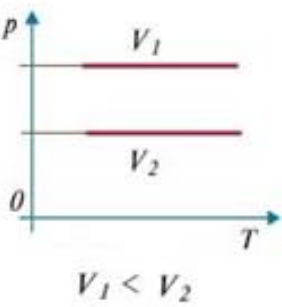
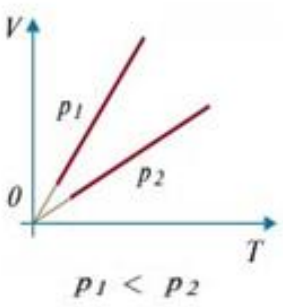
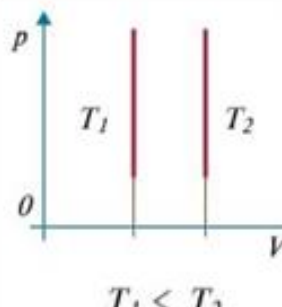
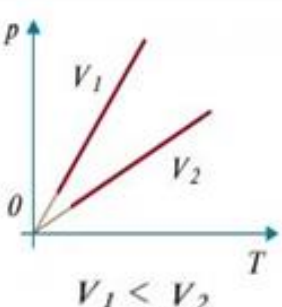
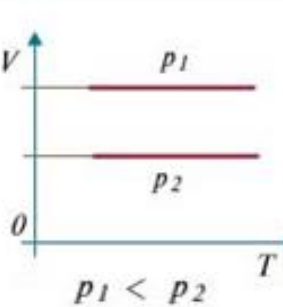
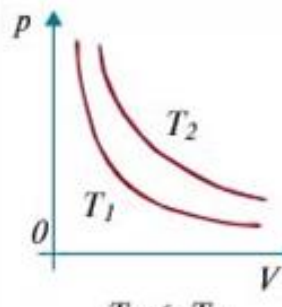
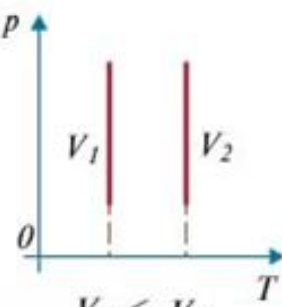
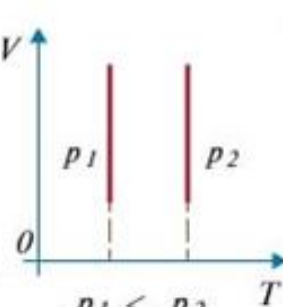
Процесс, протекающий при постоянном объеме, называется **изохорным**. На диаграмме в координатах  $p$ ,  $t$  он изображается прямой, называемой изохорой. В этих уравнениях  $t$  — температура по шкале Цельсия,  $p_0$  и  $V_0$  — давление и объем при  $0^\circ\text{C}$ , коэффициент  $\alpha = 1/273,15 \text{ K}^{-1}$ .



Индексы 1 и 2 относятся к произвольным состояниям, лежащим на одной изобаре или изохоре.



# Законы идеальных газов

	$p(V)$	$p(T)$	$V(T)$
изобарный $p = const,$ $\frac{V}{T} = const$			
изохорный $V = const,$ $\frac{p}{T} = const$			
изотермический $T = const,$ $pV = const$			



# Уравнение состояния идеального газа

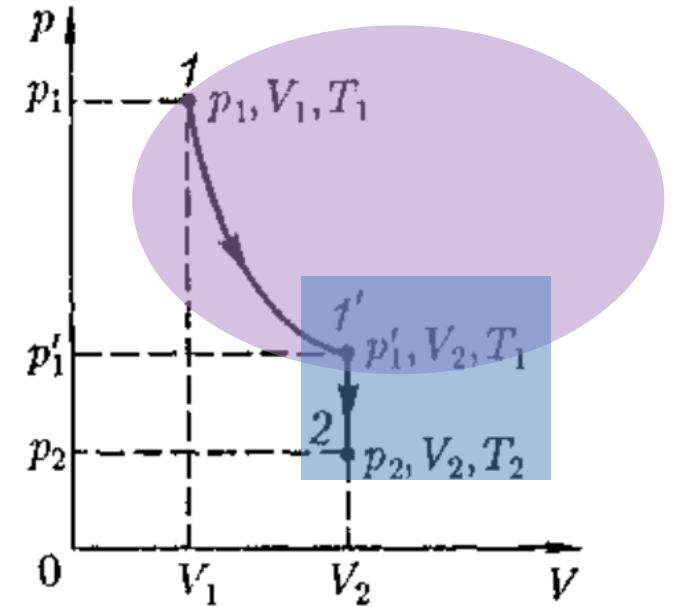
Пусть некоторая масса газа занимает объем  $V_1$  и имеет давление  $p_1$  и находится при температуре  $T_1$ . Эта же масса газа в другом произвольном состоянии характеризуется параметрами  $p_2, V_2, T_2$ .

Переход из состояния 1 в состояние 2 осуществляется в виде двух процессов:

- 1) изотермического (изотерма 1—1'),
- 2) изохорного (изохора 1'—2).

В соответствии с законами **Бойля-Мариотта** и **Гей-Люссака**:

$$\frac{p_1'}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad p_1 V_1 = p_1' V_2$$



Исключив из уравнений  $p_1'$ , получим:  $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$

Так как состояния 1 и 2 были выбраны произвольно, то для данной массы газа величина  $\frac{pV}{T}$  остается постоянной, т.е.  $\frac{pV}{T} = B = \text{const}$  - уравнение Клапейрона, в котором  $B$  — газовая постоянная, различная для разных газов

Д.И.Менделеев (1834—1907) объединил уравнение Клапейрона с законом Авогадро, отнеся его к 1 моль газа, используя молярный объем  $V_m$ :  $pV_m = RT$  — уравнение Менделеева — Клапейрона

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



# Уравнение состояния идеального газа

Для идеального газа уравнение состояния называется **уравнением Менделеева-Клапейрона** для произвольной массы газа:

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

где  $R=8,31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

$p$  - давление газа;

$V$  - его объем;

$T$  - абсолютная температура;

$m$  - масса газа;

$M$  - молярная масса данного газа;

# Уравнение состояния идеального газа

## Разные формы записи

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

$$p = RT \frac{\rho}{M}$$

$$pV = \nu RT$$

$$pV_m = RT$$

$$p = nkT,$$

$p$  - давление газа;

$V$  - его объем;

$T$  - абсолютная температура;

$m$  - масса газа;

$M$  - молярная масса данного газа;

$\rho$  - плотность,

$\nu$  - количество вещества (моль),

$V_m$  - молярный объем;

$R=8,31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

$$R = kNA$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана;

$n$  - концентрация газа;

$$\nu = \frac{m}{M}$$

$[M] = 12 / \text{моль}$

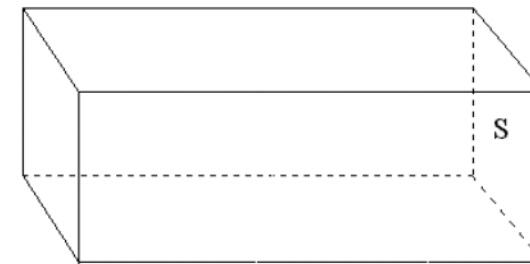
# Уравнение Менделеева – Клапейрона для смеси газов

$$PV = \left( \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots \frac{m_n}{M_n} \right) RT$$

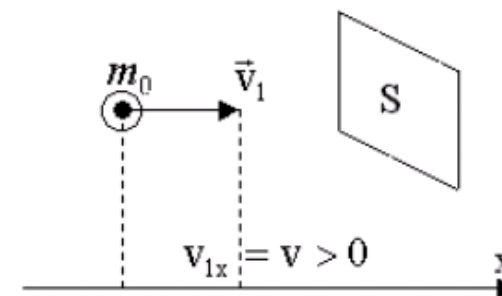


# Основное уравнение МКТ

Пусть газ находится в сосуде слева от стенки, на которой мы выделим площадку  $S$ . Направим ось  $x$  вправо, перпендикулярно стенке сосуда.



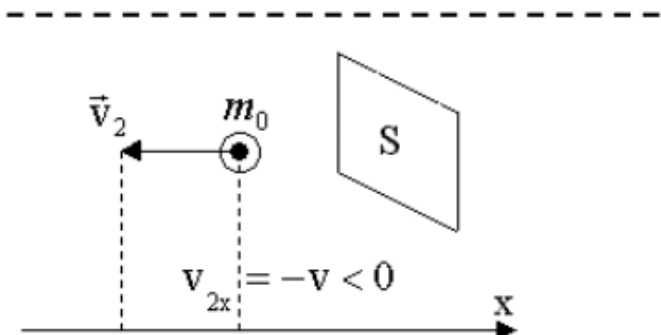
Пусть молекула массой  $m_0$  летит вдоль оси  $x$  со скоростью  $\vec{v} = \vec{v}_1$  по направлению к стенке.



После упругого удара о стенку скорость молекулы изменит свое направление на противоположное  $\vec{v}_2 = -\vec{v}_1$ ,

откуда для проекций на ось  $x$ :  $v_{2x} = -v_{1x}$

По второму закону Ньютона, средняя сила  $\langle F'_x \rangle$ , действующая со стороны стенки на одну молекулу равна:



$$\langle F'_x \rangle = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\Delta(m_0 v_x)}{\Delta t} = \frac{m_0(v_{2x} - v_{1x})}{\Delta t} = \frac{m_0(-v_{1x} - v_{1x})}{\Delta t} = -\frac{2m_0 v_{1x}}{\Delta t} = -\frac{2m_0 v}{\Delta t}$$



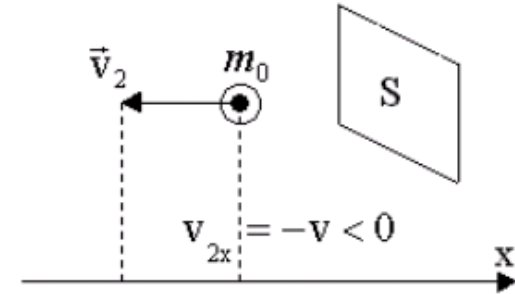
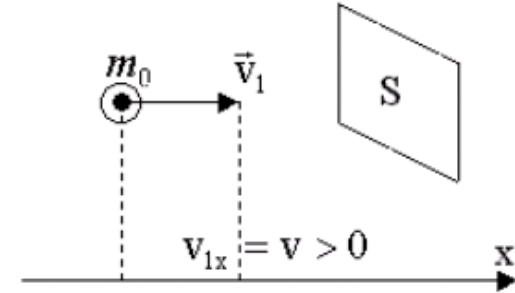
# Основное уравнение МКТ

По третьему закону Ньютона, со стороны молекулы на стенку действует в течение промежутка времени  $\Delta t$  средняя сила:

$$\langle F_x \rangle = -\langle F'_x \rangle = \frac{2m_0 v}{\Delta t}$$

Давление  $p$  найдем, если силу одного удара  $\langle F_x \rangle$  домножим на  $N_x$  - число ударов молекул о стенку за время  $\Delta t$ , а затем поделим на  $S$ :

$$p = \frac{N_x \langle F_x \rangle}{S}$$







# Основное уравнение МКТ

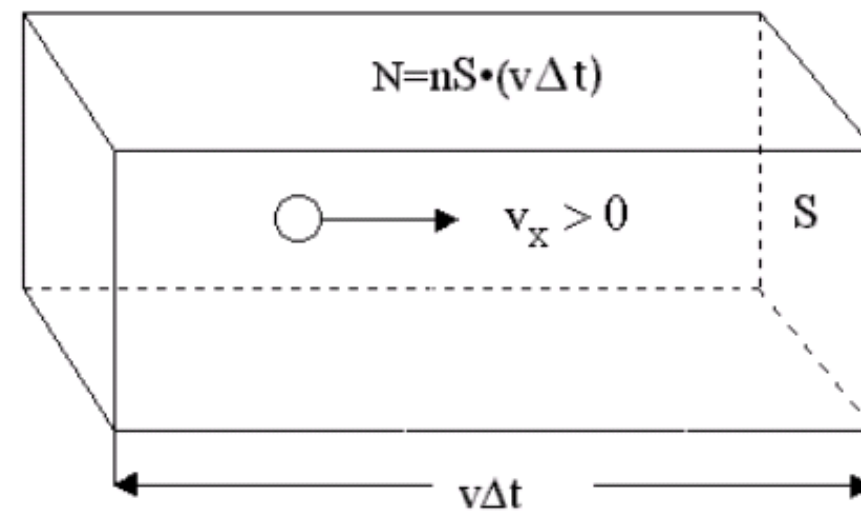
За время  $\Delta t$  до стенки долетят лишь те молекулы, которые находятся от стенки не дальше, чем на расстоянии  $l = v\Delta t$  и имеют положительную проекцию скорости  $v_x$  (летят к стенке).

Выразим число молекул в объеме  $Sv\Delta t$  через их концентрацию  $n$ :  $N = nV = nSl = nSv\Delta t$ .

$$\text{Тогда } N_x = \frac{1}{6}N = \frac{1}{6}nSv\Delta t$$

$$\text{и } p = \frac{N_x \langle F_x \rangle}{S} = \frac{1}{6}nSv\Delta t \cdot \frac{2m_0v}{\Delta t S} = \frac{1}{3}nm_0v^2$$

$$\langle F_x \rangle = -\langle F'_x \rangle = \frac{2m_0v}{\Delta t}$$





# Основное уравнение МКТ

Чтобы учесть различие скоростей молекул надо вместо  $v^2$  взять  $\langle v^2 \rangle$  - среднее значение этой величины. Тогда для давления получим:

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle$$

- основное уравнение молекулярнокинетической теории идеального газа

$$\langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N}{N} = \frac{1}{N} \left( \frac{m_0 v_1^2}{2} + \frac{m_0 v_2^2}{2} + \dots + \frac{m_0 v_N^2}{2} \right) = \frac{m_0}{2} \left( \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} \right) = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$$

Температура - это величина, пропорциональная средней энергии поступательного движения одной молекулы

$$p = nkT, \Rightarrow$$

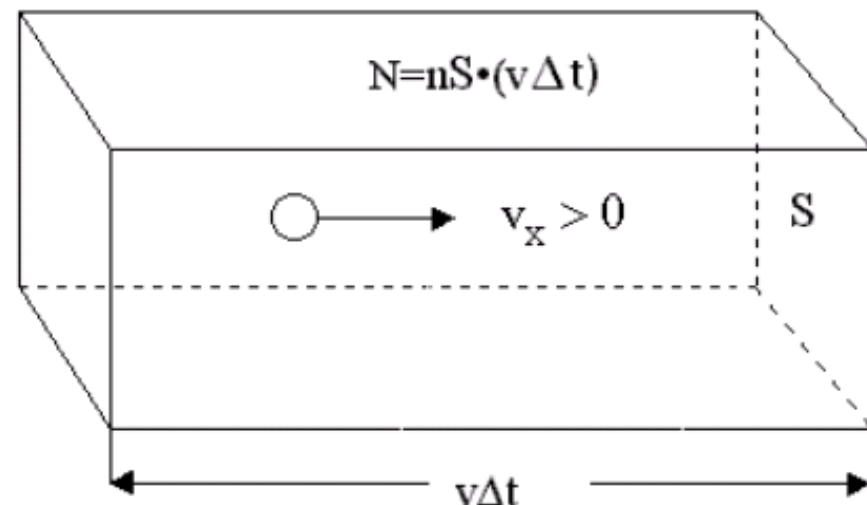
$$\langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

- средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы

Это и есть внутренняя энергия газа, и она зависит только от температуры

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m_0}$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана



# Основное уравнение МКТ для смеси газов

$$p = nkT = (n_1 + n_2 + \dots)kT$$

$$p = p_1 + p_2 + \dots = \sum p_i$$

# Связь температуры и кинетической энергии молекул

- Средняя кинетическая энергия молекулы

The diagram illustrates the relationship between the total average kinetic energy of a molecule and its components. On the left, a yellow rounded rectangle contains the equation  $\frac{1}{2}m_0\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$ . Three blue arrows originate from the right side of this rectangle and point to three separate equations arranged vertically on the right. Each of these three equations is  $\frac{1}{2}m_0\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}k_B T$ ,  $\frac{1}{2}m_0\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}k_B T$ , and  $\frac{1}{2}m_0\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}k_B T$ , representing the energy contribution from each of the three translational degrees of freedom.

$$\frac{1}{2}m_0\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$$
$$\frac{1}{2}m_0\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}k_B T$$
$$\frac{1}{2}m_0\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}k_B T$$
$$\frac{1}{2}m_0\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}k_B T$$

Число степеней свободы механической системы – количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы.

(Существуют поступательные, колебательные и вращательные степени свободы.)

Каждая степень свободы вносит вклад в энергию молекулы, равный  $\frac{1}{2}k_B T$



# Скорости газовых молекул

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m_0}$$

Среднеквадратичная (среднеквадратическая) скорость:

$$\langle v_{\text{КВ}} \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$$
$$R = kNA \quad p = RT \frac{\rho}{M}$$

Например, при плотности азота, равной  $1,25 \text{ кг/м}^3$ , при  $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $P = 1 \text{ атм}$ , скорости молекул азота  $500 \text{ м/с}$ .  
Для водорода  $2000 \text{ м/с}$ .

Скорость звука в газе близка к скорости молекул в этом газе  $v_{\text{ЗВ}} = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}$ , где  $\gamma$  – коэффициент Пуассона (величина отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению).

Это объясняется тем, что звуковые волны переносятся молекулами газа.

# Среднеквадратическая скорость

$$\frac{1}{2} m_0 \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \longrightarrow v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

**Table 21.1** Some Root-Mean-Square (rms) Speeds

Gas	Molar Mass (g/mol)	$v_{\text{rms}}$ at 20°C (m/s)	Gas	Molar Mass (g/mol)	$v_{\text{rms}}$ at 20°C (m/s)
H <sub>2</sub>	2.02	1902	NO	30.0	494
He	4.00	1352	O <sub>2</sub>	32.0	478
H <sub>2</sub> O	18.0	637	CO <sub>2</sub>	44.0	408
Ne	20.2	602	SO <sub>2</sub>	64.1	338
N <sub>2</sub> or CO	28.0	511			

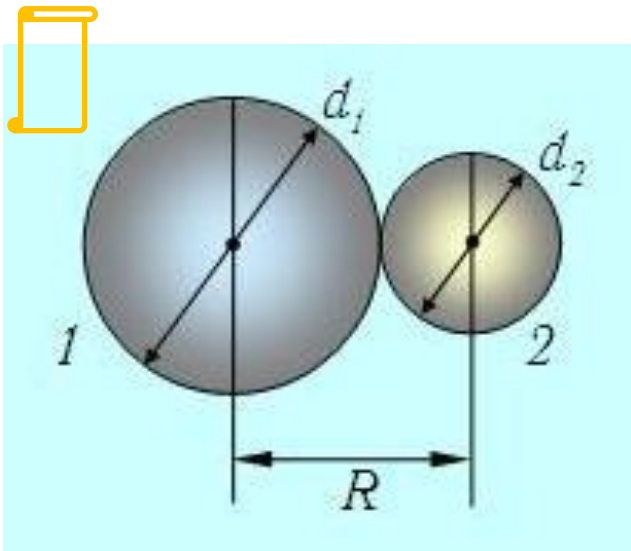


# Скорости газовых молекул

$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$  - средняя арифметическая скорость молекул — это отношение суммы абсолютных величин скоростей всех молекул в системе к числу этих молекул.

$$\langle v \rangle = \frac{v_1 \cdot \Delta N_1 + v_2 \cdot \Delta N_2 + \dots}{N} = \sum_{i=1}^n v_i \cdot \frac{\Delta N_i}{N},$$

# Эффективное сечение взаимодействия молекул $\sigma$



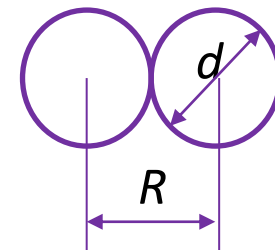
Молекулы представляем в виде упругих шариков. При столкновении молекул с эффективными диаметрами  $d_1$  и  $d_2$  их центры сближаются на расстояние:  $R = (d_1 + d_2)/2$  - эффективный радиус взаимодействия молекул

Если молекула 1 налетает на молекулу 2, то столкновение произойдет, если первая молекула попадет в сферу радиусом  $R$ , описанную вокруг второй молекулы.

Площадь сечения этой сферы:

$$\sigma = \pi R^2 = \frac{\pi(d_1 + d_2)^2}{4} \quad \text{-- эффективное сечение взаимодействия молекул}$$

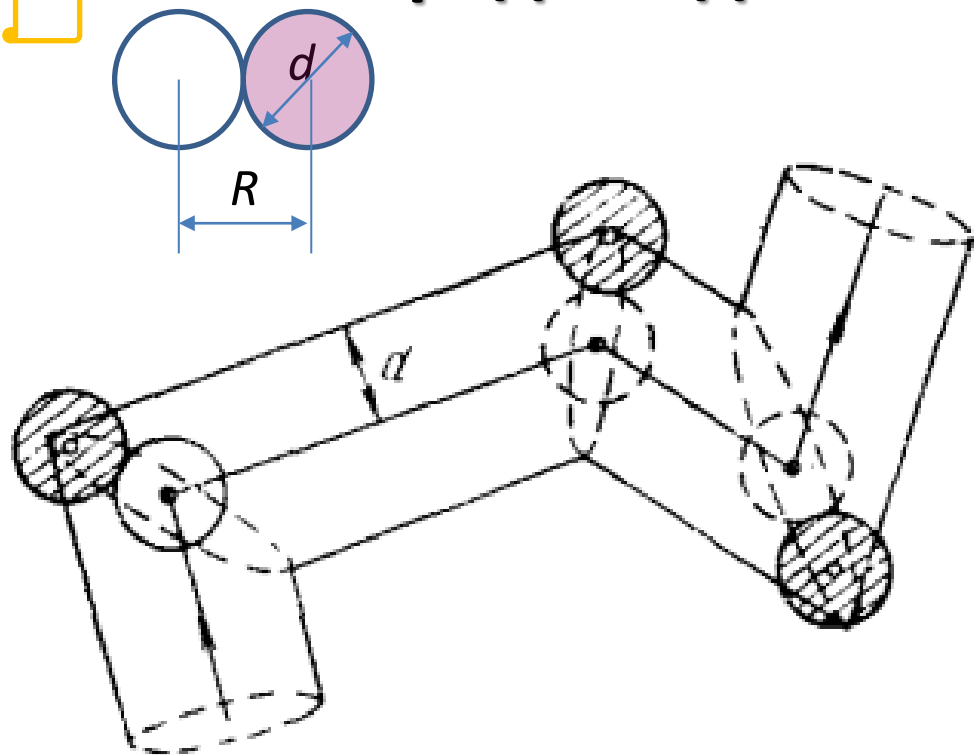
При столкновении одинаковых молекул  $\sigma = \pi d^2$   
( $d_1 = d_2 = d$ ,  $R = d$ )







## Средняя длина свободного пробега молекулы $\lambda$



$P(x)$  — вероятность пролететь без столкновений расстояние  $x$

$$P(x) = \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$$

# Вероятность пролететь без столкновений расстояние $x$

Вероятность преодолеть расстояниех  $x=\lambda$  без столкновений:

$$P(x) = \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) = \exp\left(-\frac{\lambda}{\lambda}\right) = \exp(-1) \approx 0.368$$

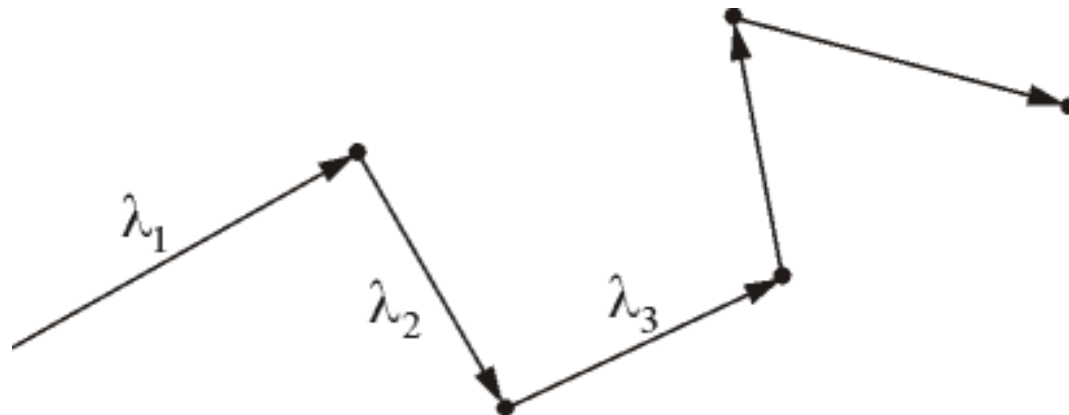
то есть 63,2 %  $(=(1-0.368)*100\%)$  частиц испытают столкновения на этом пути.

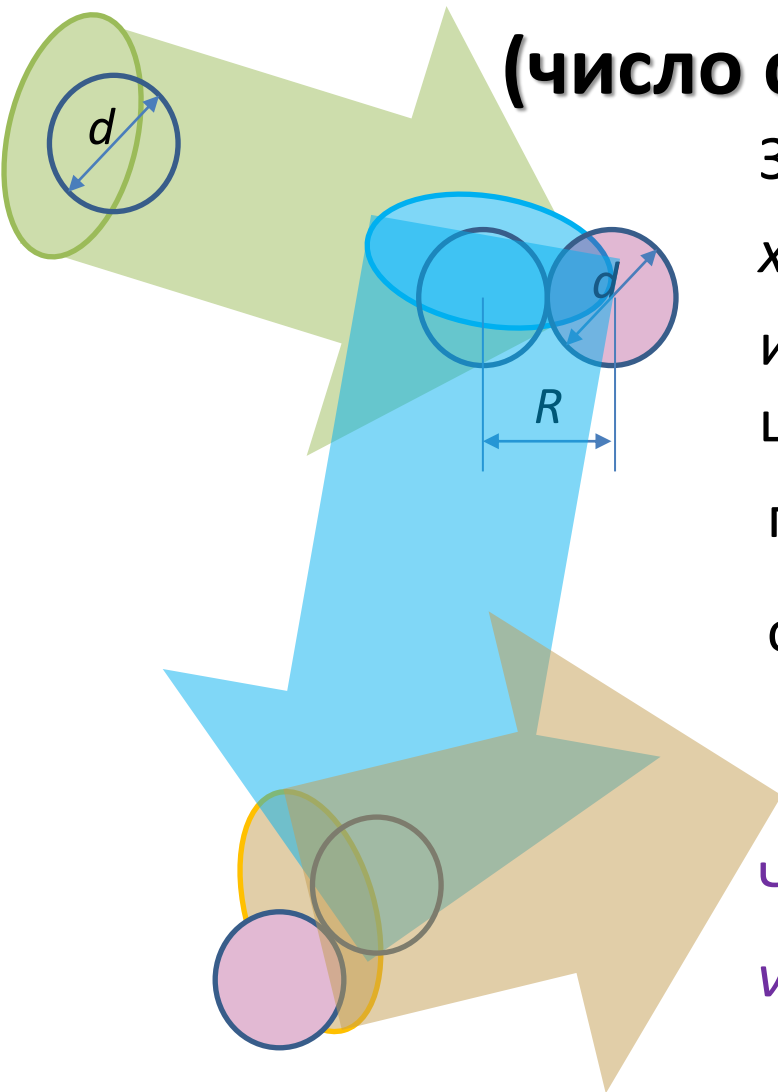
При длине пути  $x = 2\lambda$ :

$$P(2\lambda) = \exp\left(-\frac{2\lambda}{\lambda}\right) = \exp(-2) = \frac{1}{e^2} \approx 0.135 \text{ (86,5 \% частиц испытают столкновение).}$$

При  $x = 3\lambda$ :

$$P(3\lambda) = \exp\left(-\frac{3\lambda}{\lambda}\right) = \exp(-3) = \frac{1}{e^3} \approx 0.0498 \text{ (в столкновениях участвует 95 \% частиц).}$$





# Частота столкновений $\nu$

## (число столкновений в единицу времени)

За интервал времени  $\Delta t$  молекула пройдет ломаный путь

$$x = \langle v^* \rangle \Delta t$$

и столкнется со всеми молекулами, попавшими в ломаный цилиндр радиусом  $d$

площадь основания такого цилиндра  $\sigma = \pi d^2$

объем этого цилиндра  $V = \sigma x = \pi d^2 \langle v^* \rangle \Delta t$

$$\text{число столкновений } \Delta N = nV = n\pi d^2 \langle v^* \rangle \Delta t$$

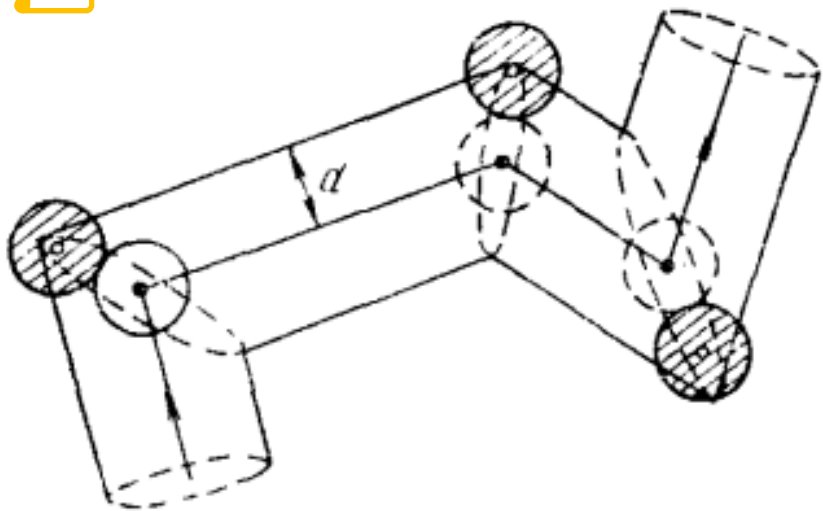
Частота столкновений  $\nu$  (число столкновений в единицу времени)

$$\nu = \Delta N / \Delta t = n\pi d^2 \langle v^* \rangle = n \sigma \langle v^* \rangle$$

$$\langle v^* \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$$



# Средняя длина свободного пробега молекулы $\lambda$



$$\langle v^* \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$$

$$\nu = \Delta N / \Delta t = n \pi d^2 \langle v^* \rangle = n \sigma \langle v^* \rangle$$

Частота столкновений  $\nu$   
(число столкновений в единицу времени)

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

Средняя длина свободного пробега молекулы  $\lambda = \frac{\langle v \rangle}{\nu}$

$\langle v \rangle$  - средняя арифметическая скорость движения молекул  
 $\nu$  - частота соударений

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

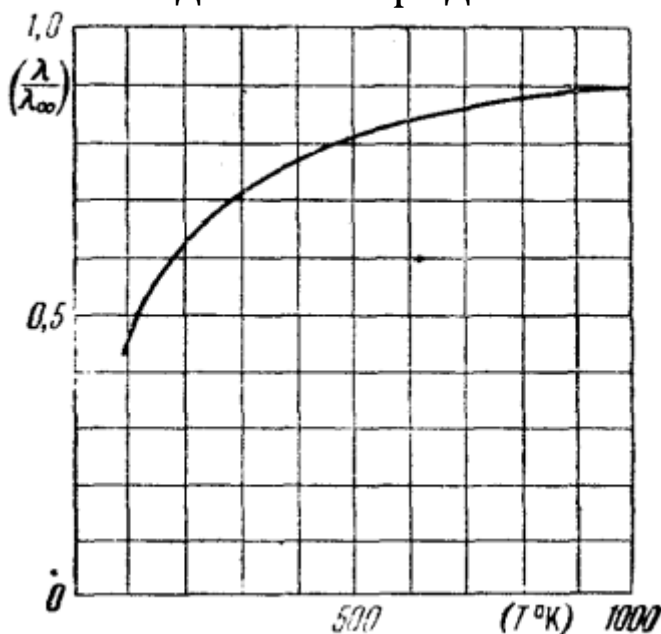
# Средняя длина свободного пробега молекулы $\lambda$

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{nkTM}{RT}$$

$$p \equiv nkT$$

$$\frac{1}{n} = \frac{kTM}{\rho RT}$$

Зависимость  $\lambda$  от  $T$   
для кислорода



$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} = \frac{kM}{\sqrt{2}\pi d^2 \rho R} = \frac{M}{\sqrt{2}\pi d^2 \rho N_A} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

$R=8,31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

$$R = kN_A$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана;

$n$  - концентрация газа

# Средняя длина свободного пробега молекулы $\lambda$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$$

Среднее расстояние между частицами далеко не совпадает со средней длиной свободного пробега.

Эффективный диаметр молекулы водяного пара  $d = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  и среднее расстояние между молекулами при нормальных условиях  $L = 3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ .

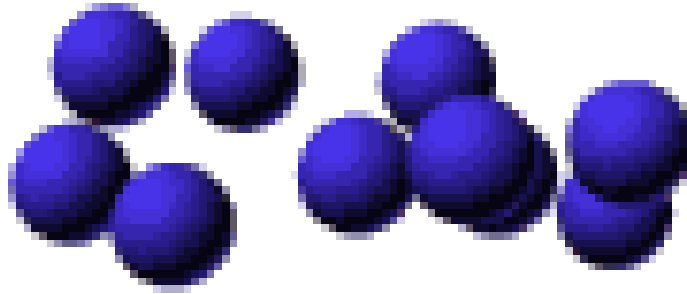
Отсюда находим концентрацию молекул  $n = \frac{1}{L^3} \approx 4 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ .

Подставляя найденное  $n$

в выражение для длины свободного пробега, находим  $\lambda \approx 6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$

Газ	$\lambda$ , м при 0° С и 760 мм рт. ст.	$d$ , Å	Газ	$\lambda$ , м при 0° С и 760 мм рт. ст.	$d$ , Å
H <sub>2</sub>	$1,10 \cdot 10^{-7}$	2,75	N <sub>2</sub>	$0,59 \cdot 10^{-7}$	3,75
He	$1,75 \cdot 10^{-7}$	2,18	Воздух	$0,60 \cdot 10^{-7}$	3,74
O <sub>2</sub>	$0,63 \cdot 10^{-7}$	3,64	CO <sub>2</sub>	$0,39 \cdot 10^{-7}$	4,65

# Явления переноса в газах

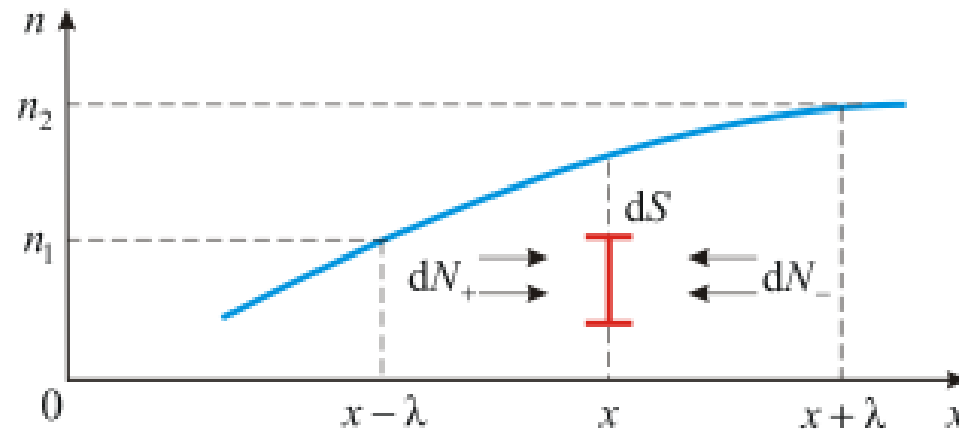


# Диффузия

Диффузия от латинского diffusio – распространение, растекание - взаимное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга, вследствие теплового движения частиц вещества. Диффузия происходит в направлении уменьшения концентрации вещества и ведет к его равномерному распределению по занимаемому объему. Диффузия имеет место в газах, жидкостях и твердых телах. Наиболее быстро диффузия происходит в газах, медленнее в жидкостях, еще медленнее в твердых телах, что обусловлено характером движения частиц в этих средах.

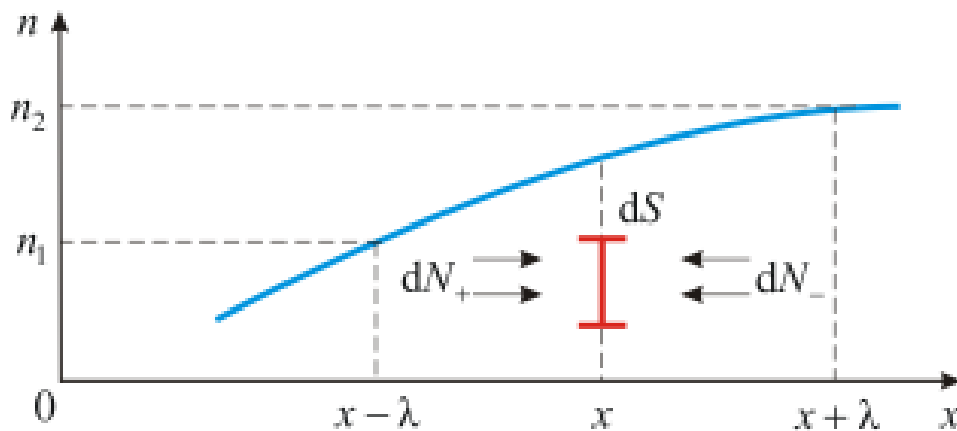
Для газа диффузия – это распределение молекул примеси от источника (или взаимная диффузия газа).

Решаем одномерную задачу. Пусть в газе присутствует примесь с концентрацией  $n$  в точке с координатой  $x$ . Концентрация примеси зависит от координаты  $x$





# Диффузия



Градиент концентрации в общем случае:

$$\text{grad } n = \frac{dn}{dx} \mathbf{i} + \frac{dn}{dy} \mathbf{j} + \frac{dn}{dz} \mathbf{k}$$

Так как у нас одномерная задача, то

$$\text{grad } n = \frac{dn}{dx}$$

При наличии  $\text{grad } n$  хаотическое движение будет более направленным и возникнет поток молекул примеси, направленный от мест с большей концентрацией к местам с меньшей концентрацией. Найдём этот поток.

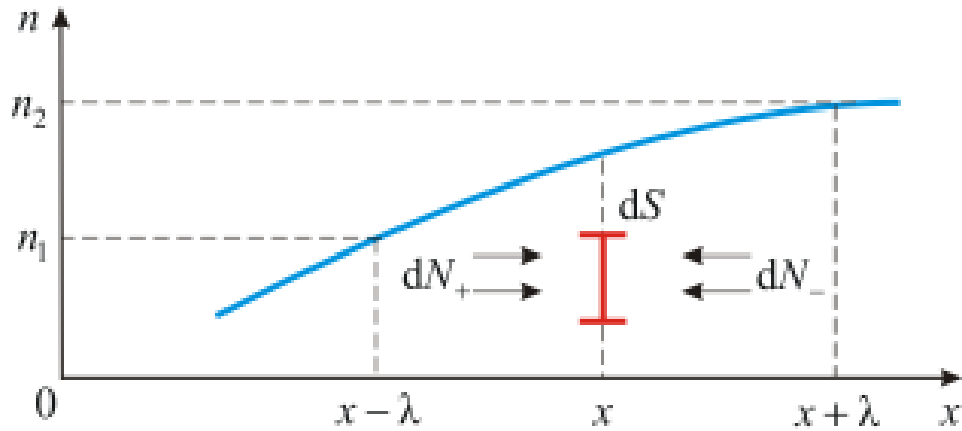
Пусть в плоскости с координатой  $x$  находится единичная площадка  $dS$ , перпендикулярная оси  $x$ . Подсчитаем число молекул, проходящих со скоростью  $\langle v \rangle$  через площадку в направлении слева направо  $dN_+$  и справа налево  $dN_-$ , за время  $dt$

$$dN_+ = \frac{1}{6} n_1 \langle v \rangle dS dt$$

$$dN_- = \frac{1}{6} n_2 \langle v \rangle dS dt$$

где  $n_1$  - концентрация молекул слева от площади, а  $n_2$  - концентрация молекул справа от площади  $dS$ .  $dN = dN_+ - dN_-$ .

# Диффузия



Результирующий диффузионный  
поток частиц через единицу  
площади в единицу времени:

$$dN = dN_+ - dN_-$$

$$dN_+ = \frac{1}{6} n_1 \langle v \rangle dS dt$$

$$dN_- = \frac{1}{6} n_2 \langle v \rangle dS dt$$

$$J = \frac{dN}{dS dt} = \frac{1}{6} (n_1 - n_2) \langle v \rangle$$

перепишем в виде:  $J = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \frac{n_2 - n_1}{2 \langle \lambda \rangle}$

$$n_2 - n_1 = dn, 2 \langle \lambda \rangle = dx, \Rightarrow \frac{n_2 - n_1}{2 \lambda} = \frac{dn}{dx}$$

$$J = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \frac{dn}{dx}$$

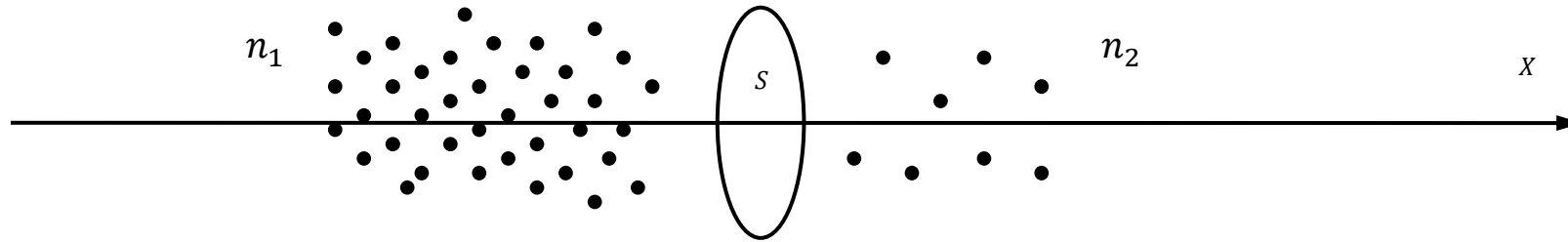
$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \quad \text{— коэффициент диффузии}$$

Из уравнения Фика видно, что поток направлен в сторону уменьшения концентрации. При этом коэффициент диффузии  $D$  численно равен диффузионному потоку через единицу площади в единицу времени при  $\text{grad } n = 1$ . Измеряется коэффициент диффузии в  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Тогда диффузионный поток будет равен:  $J = -D \frac{dn}{dx}$

или в общем случае (в трёхмерной системе):  $J = -D \text{ grad } n$  — уравнение Фика.

# Диффузия (перенос массы)



Масса газа, переносимая в результате диффузии за время  $dt$  через плоскую поверхность площадью  $S$ , расположенную перпендикулярно направлению переноса:

$$dm = -D \left( \frac{dn}{dx} \right) S \cdot dt \cdot m_0 \quad (\text{Закон Фика})$$

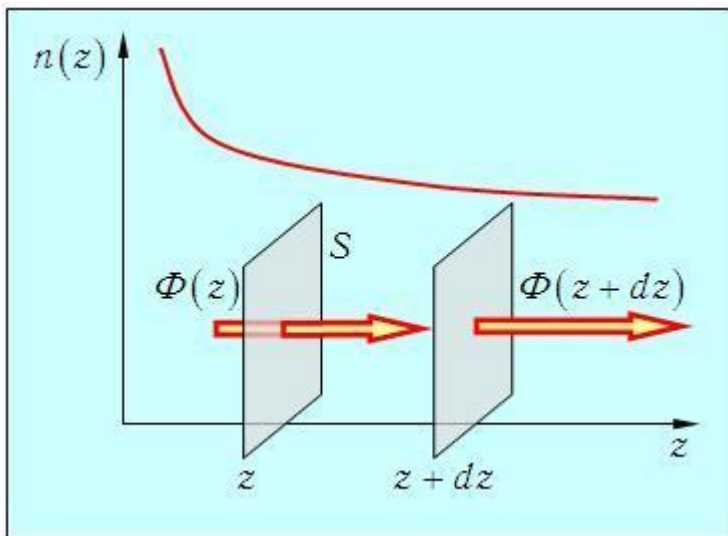
$m_0$  – масса одной молекулы

$\frac{dn}{dx}$  – градиент концентрации

$D$  – коэффициент диффузии  $D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda$

$$J = \frac{dN}{dSdt} = -D \frac{dn}{dx}$$

## Диффузия (Второй закон Фика )



Второй закон Фика позволяет найти зависимость концентрации диффундирующих частиц от времени.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

$$\Phi = \frac{\partial N}{\partial t}$$

$$dN = (\Phi(z) - \Phi(z + dz))dt$$

$$dN = -\frac{d\Phi}{dz} dzdt$$

Разделив  $dN$  на объем  $Sdz$  зазора между квадратиками, получаем изменение концентрации частиц за время  $dt$

$$dn = -\frac{d\Phi(z)}{dz} \cdot \frac{dt}{S}$$

Используя первый закон Фика, находим  $\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial n}{\partial z} \right)$