

# 1 ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ.

Молекулярная физика изучает строение и свойства вещества, исходя из молекулярно-кинетических представлений. Молекулярно-кинетическая теория ставит целью истолковать те свойства тел, которые непосредственно наблюдаются на опыте, например, давление, температуру и другие параметры, как суммарный результат действия молекул. Для этого она пользуется **статистическим методом**, т.е. вычисляет средние величины, которые характеризуют движение огромной совокупности частиц.

Другим методом изучения различных свойств вещества является **термодинамический метод**, который в отличие от статистического не интересуется микроскопической картиной. В основе термодинамического метода лежат несколько фундаментальных законов, установленных на основании огромного числа опытных фактов, например, законы сохранения и перехода энергии. Статистический и термодинамический методы дополняют друг друга, образуя единое целое.

Для описания поведения термодинамических систем (газы, жидкости и т.д.) используют следующие величины: давление  $p$ , объем  $V$  и абсолютную температуру  $T$ , которые называются *термодинамическими параметрами*. Первые два параметра достаточно хорошо известны, поэтому рассмотрим подробнее температуру.

**Эмпирической температурой**  $t$  называют меру отклонения тела от теплового равновесия с тающим льдом. Для измерения температуры берут термометрическое тело (термометр), имеющий как можно более линейно изменяющийся температурный признак (объем, длину, электрическое сопротивление и т.д.). При измерении температуры в *градусах Цельсия* за 100 градусов принимается температура кипения воды. Для очень низких температур используется газовый термометр, основанный на законе Шарля:  $p = p_0(1 + \alpha t)$ , где  $p$  – давление газа при температуре  $t$ ,  $p_0$  – давление при  $t = 0$ ,  $\alpha = 1/273,15^\circ$  – газовая постоянная. Этот закон можно представить в следующем виде:

$$p = p_0 \alpha (273,15 + t) = p_0 \alpha T. \quad (1.1)$$

Давление  $p = 0$  при  $t = -273,15^\circ \text{C}$ . Давление газа не может быть

отрицательным, поэтому существует предел для низких температур, названный абсолютным нулем. В физике более удобна новая температурная шкала, называемая **термодинамической шкалой температур**, которая начинается с абсолютного нуля и определяется по формуле  $T = 273,15^\circ + t$ . Единицу абсолютной температуры называют кельвином (обозначается **К**).

Существует бесчисленное множество газовых процессов, среди которых важное практическое значение имеют изопроцессы, при протекании которых один из термодинамических параметров является постоянным. Процесс, описываемый законом Шарля, происходит при постоянном объеме и его называют **изохорным**. Процесс, происходящий при постоянном давлении, называют **изобарным**. Процесс, происходящий при постоянной температуре, называют **изотермическим**. Все эти процессы можно изобразить на диаграмме  $p - V$  (рисунок 1.1).

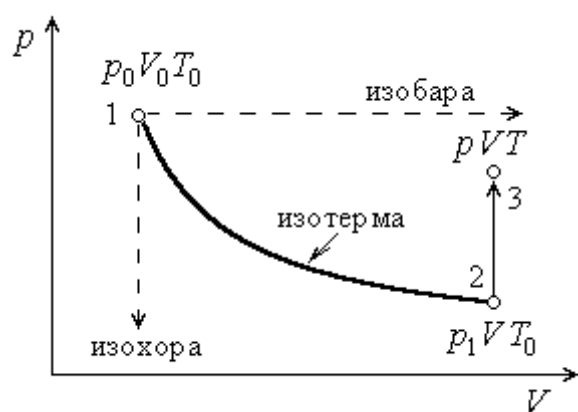


Рисунок 1.1

Пусть по линии 1–2 проходит изотермический процесс, для которого, согласно закону Бойля-Мариотта, имеем

$$p_0 V_0 = p_1 V. \quad (1.2)$$

Затем проведем изохорный процесс по линии 2–3. Согласно (1.1), получим

$$p_1/T_0 = p/T. \quad (1.3)$$

Перемножая правые и левые части

равенств (1.2) и (1.3), получим выражение

$$pV/T = p_0 V_0/T_0, \quad (1.4)$$

которое называют **объединенным газовым законом**. Введем *нормальные условия*, при которых  $p_0 = 1 \text{ атм} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и  $T_0 = 273,15 \text{ К}$ . Согласно закону Авогадро, при нормальных условиях один моль любого газа занимает объем  $V_{0\mu} = 0,0224 \text{ м}^3/\text{моль}$ . Величину  $R = p_0 V_{0\mu}/T_0 = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  называют универсальной газовой постоянной. Учитывая ее, перепишем выражение (1.4) в следующем виде:

$$pV_\mu = RT, \quad (1.5)$$

где  $V_\mu$  – объем моля газа. Для произвольной массы газа  $m$

справедлива пропорция  $V/V_\mu = m/\mu$ , где  $\mu$  – молярная масса газа,  $V$  – объем занимаемый массой газа  $m$ . Перемножая правые и левые части последнего равенства и равенства (1.5), получим выражение

$$pV = (m/\mu)RT, \quad (1.6)$$

которое называют **уравнением Менделеева-Клапейрона** или уравнением состояния идеального газа.

Введем важную для молекулярной физики величину  $k = R/N_A$ , где  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> есть число молекул в моле газа, называемое числом Авогадро. Величина  $k$  называется постоянной Больцмана. Подстановка числовых значений  $R$  и  $N_A$  дает  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К. Умножим и разделим правую часть равенства (1.6) на  $N_A$  и перепишем это равенство в виде  $pV = \nu N_A kT = NkT$ , где  $\nu = m/\mu$  – количество вещества (число молей газа, которое содержит масса  $m$ ),  $N$  – число молекул в массе  $m$ . Учитывая, что число молекул в единице объема газа (концентрация)  $n = N/V$ , получим

$$p = nkT. \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) представляет собой иную форму записи уравнения состояния идеального газа.

Из уравнения (1.7) видно, что давление газа зависит только от числа молекул в единице объема и не зависит от других параметров молекул. Если взять смесь из  $M$  газов, то величина  $n$  для смеси будет равна  $n = n_1 + n_2 + \dots + n_M$ . Подставляя это равенство в (1.7), получим  $p = (n_1 + n_2 + \dots + n_M)kT = p_1 + p_2 + \dots + p_M$ . Это выражение представляет собой **закон Дальтона**: *давление смеси газов равно сумме давлений его компонентов*. Величины  $p_1, p_2, \dots, p_M$  есть парциальные давления, т.е. давления, которые бы оказывал каждый газ, находясь в этом объеме в отдельности.