

Емпирични закони за изопроцеси в газове. Идеален газ. Основно уравнение на молекулно-кинетичната теория за идеалния газ

Емпирични закони за изопроцеси в газове. Идеален газ

За описание на термодинамичните процеси е удобно да се използва някакъв модел, също както в механиката (материална точка, идеално твърдо тяло). Оказва се, че по-голямата част от реалните газове имат почти еднакво поведение в широк температурен интервал. В периода 17÷19 в. били установени експериментално няколко закона, описващи поведението на газове с постоянна маса m при нормални условия (не много високо налягане и не много ниска температура). Някои от тях се отнасят за изопроцеси (процеси, които протичат при постоянна стойност на един от макроскопичните параметри – налягане, обем или температура).

За изотермен процес ($T = \text{const}$): произведението от налягането и обема на определена маса газ при постоянна температура е постоянна величина: $PV = \text{const}$.

За изохорен процес ($V = \text{const}$): отношението на налягането към температурата на определена маса газ при постоянен обем е постоянна величина: $\frac{P}{T} = \text{const}$.

За изобарен процес ($P = \text{const}$): отношението на обема към температурата на определена маса газ при постоянно налягане е постоянна величина: $\frac{V}{T} = \text{const}$.

Експериментално е установена и зависимост между основните термодинамични параметри, валидна за повечето газове:

$$(1) \frac{PV}{T} = \text{const}.$$

Експериментално е установен и фактът, че **1 mol** от всеки газ заема един и същ обем и като се запише (1) за **1 mol** газ, с обем V_μ , константата е една и съща за всички газове – наречена е универсална газова константа **$R=8.31 \text{ J/(mol.K)}$** :

$$(2) \frac{PV_\mu}{T} = R, \\ P = \frac{R}{V_\mu} T,$$

т.е. налягането на **1 mol** от всеки газ е пропорционално на температурата му (R и V_μ са константи). Тъй като масата m на газа е свързана с обема V чрез плътността ρ ($m=\rho V$), а от друга страна може да се изрази чрез броя N на молекулите и масата на една молекула m_i ($m=Nm_i$), получаваме:

$$(3) m = \rho V = Nm_i.$$

От същите съображения може да се получи подобна зависимост и за моларната маса (масата на **1 mol** газ) μ :

$$(4) \mu = \rho V_\mu = N_A m_i,$$

тъй като броят на молекулите в **1 mol** газ е N_A . Ако разделим (3) на (4) можем да изразим моларния обем V_μ и като го заместим в (2) ще получим зависимостта за произволен обем газ:

$$\frac{\rho V}{\rho V_\mu} = \frac{Nm_i}{N_A m_i} \\ V_\mu = \frac{N_A}{N} V \\ P = \frac{R}{N_A} \frac{N}{V} T = \frac{N}{V} kT \\ (5) PV = NkT,$$

където с k сме означили една нова константа, наречена константа на Болцман ($k=R/N_A=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$). Следователно, термодинамичните параметри на произволен газ са свързани само чрез броя на молекулите и константата на Болцман, т.е. действително, всички газове се държат по един и същ начин. Затова в молекулната физика и термодинамиката се използва моделът на идеалния газ. Това е такъв газ, за който сме пренебрегнали потенциалната енергия на взаимодействие между молекулите и размерите на самите молекули. Следователно, едноатомния идеален газ представлява система от материални

Commented [И1]: Закон на Бойл–Мариот - формулировка

Commented [И2]: Закон на Бойл–Мариот - формула

Commented [И3]: Закон на Шарл - формулировка

Commented [И4]: Закон на Шарл - формула

Commented [И5]: Закон на Гей-Люсак - формулировка

Commented [И6]: Закон на Гей-Люсак - формула

Commented [И7]: Основно уравнение на молекулно-кинетичната теория на идеалния газ – формула 1

Commented [И8]: Идеален газ – определение

точки, между които няма сили на взаимодействие, т.е. те могат да променят скоростта си само при удар с друга молекула, а във времето между два удара се движат равномерно и праволинейно.

От основното уравнение на молекулно-кинетичната теория във вида (5) могат да се изведат всички експериментално установени газови закони. Те са установени за газ с постоянна маса, т.е. с постоянен брой частици ($N=\text{const}$). За изотермен процес ($T=\text{const}$) получаваме:

$$PV = NkT = \text{const}.$$

Това е законът на Бойл – Мариот за изотермен процес.

Ако разгледаме изохорен процес ($V=\text{const}$), ще получим законът на Шарл:

$$PV = NkT$$

$$\frac{P}{T} = \frac{Nk}{V} = \text{const},$$

а за изобарен процес ($P=\text{const}$) – законът на Гей-Люсак:

$$PV = NkT$$

$$\frac{V}{T} = \frac{Nk}{P} = \text{const}.$$

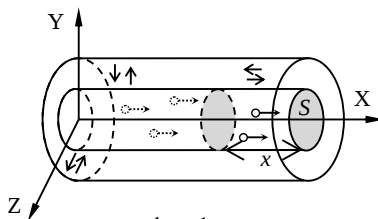
Уравнението за състоянието на идеалния газ (законът на Клапейрон – Менделеев) се получава от (5) като заместим константата на Болцман и използваме (3) и (4):

$$PV = NkT = \frac{N}{N_A} RT = \frac{m}{\mu} RT.$$

Този закон е всъщност друг израз на основното уравнение за идеалния газ. Отношението m/μ ни дава броят на молекулите на газа.

Основно уравнение на молекулно-кинетичната теория за идеалния газ

Експерименталният резултат (5) ни дава връзка между трите основни макроскопични параметъра на произволен газ (а значи и на идеалния газ). **Уравнението (5) е един израз на основното уравнение на молекулно-кинетичната теория за идеалния газ.** Нека да определим връзката между основните параметри на идеалния газ от общи физични съображения и тяхната връзка с енергията му (в случая само кинетична). Ще пресметнем налягането, което упражнява определено количество идеален едноатомен газ върху стените на съда, в който се намира (фиг. 1). За опростяване на пресмятането ще направим още няколко допускания. Ще предполагаме, че ударите на молекулите със стените на съда са също идеално еластични, както между молекулите т.е. молекулата не отдава енергия на стената при удара, а само променя скоростта си. Молекулите се движат хаотично във всички посоки, но ние ще приемем, че те се движат само по осите X , Y и Z , като по всяка ос се движат $1/3$ от всички молекули, тъй като движението по всички оси е равновероятно. Поради същата причина в положителната посока на оста X (фиг. 1) се движат половината молекули т.е. $1/6$ от общия брой. За време Δt до площта S ще достигнат молекули със скорост v_i , които са се намирали в цилиндъра с основа S и височина $x=v_i\Delta t$. Общият брой на молекулите в този цилиндър N_s се определя от произведението на концентрацията на молекулите $n=N/V$ и обема $V_s=Sx$ на цилиндъра с основа S , т.е. броят на молекулите, които достигат



фиг. 1

S за време Δt е $N_s/6$. Налягането върху стените на съда се определя от нормалната сила F_n върху единица площ и трябва да е едно и също във всяка точка от стените (закон на Паскал), т.е. няма значение къде ще изберем площта S . Силата, с която всяка молекула с маса m_i действа на стената се определя от промяната на импулса на молекулата Δp_i (която след удара се връща в противоположната посока) разделена на интервала от време Δt , а общата сила върху площта S ще получим като сумираме всички тези сили, т.е. сумата от промените на импулсите на всички молекули Δp разделена на Δt :

$$\Delta p_i = 2m_i v_i$$

$$N_s = nV_s = nSx = nSv_i\Delta t$$

Commented [19]: Уравнение за състоянието на идеален газ – формула

$$\Delta p = \frac{1}{6} N_s \Delta p_i = \frac{1}{6} n S v_i \Delta t 2 m_i v_i = \frac{1}{3} n m_i v_i^2 S \Delta t$$

$$F_n = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{1}{3} n m_i v_i^2 S$$

$$(6) P = \frac{F_n}{S} = \frac{1}{3} n m_i v_i^2.$$

Скоростта v_i в (6) е скоростта на една молекула от газа. Казахме, че в молекулната физика се използват средни физични величини, които характеризират поведението на системата като цяло, тъй като не можем да определим характеристиките на всяка молекула (в случая скоростта v_i). Поради това ще въведем понятието средна квадратична скорост, която се определя от следния израз:

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}}.$$

За да обобщим уравнение (6) за системата като цяло, трябва да заменим v_i с $\langle v_{\text{кв}} \rangle$:

$$P = \frac{1}{3} n m_i \langle v_{\text{кв}} \rangle^2 = \frac{2}{3} n \frac{1}{2} m_i \langle v_{\text{кв}} \rangle^2 = \frac{2}{3} n \langle E_{ki} \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_{ki} \rangle$$

$$(7) PV = \frac{2}{3} E_k,$$

където $\langle E_{ki} \rangle = \frac{1}{2} m_i \langle v_{\text{кв}} \rangle^2$ е средната кинетична енергия на една молекула, а $E_k = N \langle E_{ki} \rangle$ е пълната кинетична енергия на всички молекули на системата. [Получената връзка \(7\) е друг израз на основното уравнение на молекулно-кинетичната теория за идеалния газ.](#) Ако сравним (7) с (5) ще получим и връзката между кинетичната енергия на газа (за идеалния газ това е и пълната му енергия $E=E_k$) и температурата му:

$$\frac{2}{3} E_k = NkT$$

$$E = E_k = \frac{3}{2} NkT$$

Средната кинетична енергия на една молекула можем да получим като разделим на броя на молекулите N :

$$(8) \langle E_{ki} \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

т.е. средната кинетична енергия на постъпателното движение на една молекула зависи само от абсолютната (термодинамичната) температура T на газа. Оттук можем да разберем и смисъла на абсолютната нула ($T=0 \text{ K}$) – това е такава температура, при която се прекратява **постъпателното** движение на молекулите на газа. От (8) можем да намерим и връзката на средната квадратична скорост на молекулите с температурата на газа:

$$\langle E_{ki} \rangle = \frac{1}{2} m_i \langle v_{\text{кв}} \rangle^2 = \frac{3}{2} kT$$

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_i}}.$$

Коефициентът $3/2$ в (8) не е случаен – той е свързан с броя на степените на свобода на молекулите.

Оказва се, че на всяка степен на свобода (възможност за независимо движение) съответства $\frac{1}{2} kT$

енергия. Тъй като разглеждахме едноатомен идеален газ, степените му на свобода са три – постъпателно движение по трите координатни оси. Ако вземем двуатомен газ, неговите степени на свобода са пет – такава молекула може и да се върти и коефициентът ще бъде $5/2$. Така формула (8) може да се обобщи за произволен идеален газ:

$$\langle E_{ki} \rangle = \frac{j}{2} kT,$$

където j е броят на степените на свобода на молекулите на газа.

Commented [I10]: Основно уравнение на молекулно-кинетичната теория на идеалния газ – формула 2