

Найпростішою моделлю системи із багатьох частинок є знайомий вам із школи ідеальний газ.

Отже, переходимо до нової великої теми

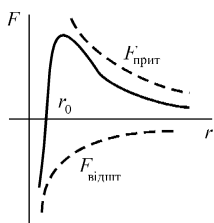
ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ КІНЕТИЧНОЇ ТЕОРІЇ ГАЗІВ

І в ній перший розділ

Модель ідеального газу

Отже, газ. У порівнянні із рідинами та твердими тілами перша відмінна ознака – велика відстань між молекулами. Давайте подивимось, як можна використати цей факт для створення моделі ідеального газу.

1. Відстані між молекулами набагато перевищують розміри молекул. Отже, розмірами молекул можна знехтувати і розглядати їх як матеріальні точки.



2. Одним із основних положень молекулярно-кінетичної теорії є наявність взаємодії між молекулами. Давайте знову згадаємо графік залежності сил взаємодії від відстані. Як поведуть себе сили на великих відстанях? Вони швидко спадають практично до нуля. Кулонівські сили короткодійчі. Тому за наявності великих відстаней між молекулами взаємодією між ними можна

знехтувати.

3. Ще одне положення молекулярно-кінетичної теорії – молекули неперервно хаотично рухаються. Якщо вони рухаються, вони можуть зазнавати і зіткнення, причому як і одна з одною, так і зі стінками посудини, в якій вони містяться. Від зіткнення з посудиною нам дітись нікуди. А от що стосується зіткнень між собою, то досить очевидним є той факт, що чим більшим є відношення відстані між молекулами до їх розміру, тим менша імовірність їх зіткнення. Тож знехтуємо і зіткненнями молекул між собою. Кожна молекула поводить себе так, ніби інших молекул не існує.

І ось ми отримали деяку абстракцію – ідеальний газ.

Ідеальний газ – це газ, молекули якого є матеріальними точками, які, рухаючись хаотично, не зазнають зіткнень одна із одною та не взаємодіють.

Найбільш близькими до ідеальних є розріджені гази.

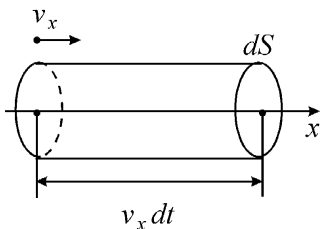
Ідеалізація газу дасть нам змогу полегшити кількісний опис процесів, що відбуваються у ньому. Висновки, отримані при вивченні ідеального газу, великою мірою справедливі і для реального газу.

Тепер, ввівши поняття ідеального газу, давайте почнемо розглядати його властивості.

Одна із основних властивостей газу полягає у тому, що завдяки тепловому рухові молекул він прагне до нескінченного розширення. Отже, якщо газ помістити у закриту посудину, він займе весь об'єм. Рухаючись хаотично, молекули газу час від часу ударяються об стінки посудини. Під час удару кожна молекула передає стінці свій імпульс, тобто діє на стінку з деякою силою. Якщо газ у рівноважному стані, то в довільному напрямку рухається однакова кількість молекул з однаковою середньою швидкістю. Тому на одиницю площини кожної стінки посудини буде припадати однакова кількість ударів молекул однакової сили. Це означає, що газ рівномірно тисне на всі стінки посудини.

Тиск газу є його основною характеристикою. Тільки за значенням цього макроскопічного параметру можна виявити наявність газу у посудині. (Шипить недовідкоркована пивна пляшка, надувна кулька з дірочкою свистить).

Давайте подивимось, що являє собою



Тиск газу з точки зору молекулярно-кінетичної теорії

Розрахуємо тиск газу на стінку посудини. Будемо вважати, що молекули взаємодіють із стінками посудини пружно.

Візьмемо елементарну площадку dS . Виберемо вісь x вздовж нормалі до неї. Молекули рухаються із різними швидкостями. Доведеться вибрати деякий інтервал швидкостей :

$$v_x \div v_x + dv_x.$$

dn_{v_x} –кількість молекул у одиниці об'єму, швидкість яких попадає у цей інтервал.

Побудуємо на основі площадки dS циліндр, з висотою $v_x dt$. За проміжок часу dt всі молекули, що попали у виділений циліндр, зазнають зіткнення із площадкою.

$v_x dt \cdot dS \cdot dn_{v_x}$ –кількість співударів молекул із виділеною площадкою за час dt .

Я вже казала, що тиск – це результат передачі імпульсу молекулами. Отже, $v_x dt \cdot dS \cdot dn_{v_x} m v_x$ – переданий імпульс.

Зміна імпульсу частинки $m dv_x$ визначається силою, з якою стінка діє на молекулу на протязі часу dt :

$$mdv_x = dF_x dt.$$

Враховуємо тільки нормальну до поверхні складову сили, оскільки при пружному зіткненні тангенціальна (дотична) складова не змінюється.

Імпульс, який передадуть стінці усі частинки, що летять у вибраному нами напрямку, становить

$$dF_x dt = m dt \cdot dS \cdot \int v_x^2 dn_{v_x},$$

звідки

$$dF_x = m \cdot dS \cdot \int v_x^2 dn_{v_x}.$$

За означенням, тиск – це сила, яка діє з боку газу на одиницю площі стінки :

$$p = \frac{dF_x}{dS} = m \int v_x^2 dn_{v_x}.$$

Інтегрування по швидкостях треба вести від $-\infty$ до $+\infty$. Остаточного отримаємо

$$p = \frac{dF_x}{dS} = m \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 dn_{v_x}.$$

Ця формула справедлива у припущенні, що всі молекули мають однакову проекцію швидкості. Де ми наклали таку умову ? Коли вибирали циліндр з висотою $v_x dt$. Насправді всі проекції швидкостей різні, тобто їх значення треба якось усереднити.

Ми вважаємо зіткнення молекули із стінкою пружним. А при пружному зіткненні не змінюється потенціальна енергія молекули. За законом збереження енергії частинки, що падають і що відбиваються не повинні у середньому змінювати свою кінетичну енергію :

$$\overline{E_{K_1}} = \overline{E_{K_2}}; \quad \text{або} \quad \frac{\overline{mv_{x_1}^2}}{2} = \frac{\overline{mv_{x_2}^2}}{2}.$$

Що являє собою $\overline{v_x^2}$? Це середнє значення квадрату швидкості – одна із найбільш популярних величин у молекулярній фізиці. Чому саме квадрат швидкості, а не сама швидкість усереднюється ? (спитати). Тому що $\overline{v_x} = 0$.

Як взагалі вводиться середнє значення величини, яку ми вимірюємо ? Деяке значення величини $f(x)$ зустрічається dn_x разів. Повна кількість вимірів – n . Тоді

$$\overline{f(x)} = \frac{\int f(x) dn_x}{n}.$$

Для квадрату швидкості у нашому випадку

$$\overline{v_x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 dn_{v_x}}{n}.$$

Тоді отриманий вираз для тиску набуває вигляду

$$p = mn\overline{v_x^2}.$$

Треба позбавитись проекції швидкості. Думаю, що рівняння сфери з центром у початку координат вам знайоме :

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2.$$

Отже і квадрат швидкості можемо виразити через квадрати проекцій

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

І ніхто нам не заважає записати таке рівняння і для усереднених величин :

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2},$$

тобто послідовність усереднення і додавання для квадратів величин можна змінювати. Ідеальний газ ізотропний, тобто всі напрямки у ньому еквівалентні, всі властивості у всіх напрямках однакові, тобто

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}.$$

$\overline{v} = \sqrt{\overline{v^2}}$ – має назву **середньої квадратичної швидкості**.

Остаточно, ми отримали вираз для тиску ідеального газу

$$p = \frac{1}{3}mn\overline{v^2}.$$

Ми отримали один із найважливіших висновків кінетичної теорії ідеального газу. Отримана формула встановлює зв'язок між молекулярними величинами, тобто тими, що відносяться до конкретної молекули (швидкість, маса) та величиною тиску – макроскопічною величиною, що вимірюється безпосередньо у досліді. Це рівняння іноді називають **основним рівнянням кінетичної теорії ідеального газу**. Ми ще неодноразово будемо повертатись до нього, модифікуючи його вигляд. І ось зараз давайте розглянемо

Зв'язок між тиском газу та середньокінетичною енергією газових молекул

Перепишемо рівняння для тиску у такому вигляді

$$p = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}$$

і помножимо і розділимо праву частину на двійку

$$p = \frac{2}{3} n \frac{\overline{mv^2}}{2}.$$

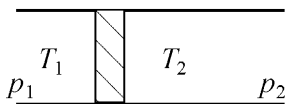
Величина $\frac{\overline{mv^2}}{2}$ являє собою не що інше, як середню кінетичну енергію однієї молекули. Тому основне рівняння кінетичної теорії набуває вигляду

$$p = \frac{2}{3} n \overline{E_K}.$$

Отже, інший фізичний зміст основного рівняння кінетичної теорії газів полягає у тому, що **тиск газу дорівнює двом третинам середньої кінетичної енергії молекул, що містяться у одиниці об'єму газу.**

Пішли далі. Покажемо

Рівність середньокінетичних енергій молекул газу при взаємодії двох газів із непроникливою стінкою



Розглянемо ізолюваний циліндр, що містить два різних ідеальних газів, розділених поршнем. Умова непорушності поршня

$$p_1 = p_2.$$

Але цього недостатньо. Потрібна ще умова рівності температур кожного газу. **Температура** – це величина, що характеризує стан теплової рівноваги : у тіл у стані теплової рівноваги однакові температури. Нагрівання одного з газів призведе до того, що тиск з його боку збільшиться, і поршень зрушиться. Рухаючись, він виконує роботу, а отже, другому газу передається енергія. Він у свою чергу посуне поршень у зворотній бік. Через кілька коливань поршень зупиниться, встановиться рівновага, але уже з іншою температурою. Але поршень при цьому буде на тому ж місці.

Поглянемо на цю систему з точки зору молекулярно-кінетичної теорії. На поршень налітають молекули, і він грає роль броунівської частинки. Внаслідок кожного удару поршень трохи зміщується. Але при рівності температур середня швидкість руху поршня $\bar{u} = 0$. Якщо ж $T_1 \neq T_2$, то $\bar{u} \neq 0$.

Виберемо проміжок часу dt таким малим, щоб на протязі нього на поршень падала лише одна частинка. Поршень може рухатись лише вздовж своєї осі, тому вздовж неї виберемо вісь x . Маса поршня M , швидкість до зіткнення u , після зіткнення u' .

Запишемо для цього процесу зіткнення рівняння збереження імпульсу та енергії для молекули першого газу :

$$\begin{cases} m_1 v_{1x} + Mu = m_1 v'_{1x} + Mu' \\ \frac{m_1 v_{1x}^2}{2} + \frac{Mu^2}{2} = \frac{m_1 v_{1x}'^2}{2} + \frac{Mu'^2}{2} \end{cases}$$

Зробимо очевидні перетворення :

$$\begin{cases} m_1 v_{1x} - m_1 v'_{1x} = Mu' - Mu \\ m_1 v_{1x}^2 - m_1 v_{1x}'^2 = Mu'^2 - Mu^2 \end{cases}; \quad \begin{cases} m_1 (v_{1x} - v'_{1x}) = M(u' - u) \\ m_1 (v_{1x}^2 - v_{1x}'^2) = M(u'^2 - u^2) \end{cases}$$

Розділивши одне рівняння системи на друге, маємо

$$v_{1x} + v'_{1x} = u' + u, \text{ звідки } u' = v_{1x} + v'_{1x} - u.$$

Підставимо u' у перше рівняння

$$m_1 v_{1x} - m_1 v'_{1x} = M v_{1x} + M v'_{1x} - Mu - Mu$$

і знайдемо

$$v'_{1x} = \frac{2Mu - (M - m_1)v_{1x}}{(M + m_1)}.$$

Піднесемо швидкість до квадрату

$$v_{1x}'^2 = \frac{4M^2 u^2 + (M - m_1)^2 v_{1x}^2 - 4M(M - m_1)v_{1x}u}{(M + m_1)^2}$$

та проведемо усереднення за великий проміжок часу (це означає, що на поршень впаде багато молекул) :

$$\overline{v_{1x}'^2} = \frac{4M^2 \overline{u^2} + (M - m_1)^2 \overline{v_{1x}^2} - 4M(M - m_1)\overline{v_{1x}} \cdot \overline{u}}{(M + m_1)^2}.$$

Середні значення швидкостей молекул і поршня $\overline{v_{1x}} = \overline{u} = 0$. Крім того, газ у нас ідеальний, удар – пружний, тому середнє значення кінетичної енергії молекули повинно залишатись сталим :

$$\frac{m_1 \overline{v_{1x}^2}}{2} = \frac{m_1 \overline{v_{1x}'^2}}{2}, \text{ а отже } \overline{v_{1x}^2} = \overline{v_{1x}'^2}.$$

Підставивши все це у рівняння, отримаємо

$$(M + m_1)^2 \overline{v_{1x}^2} = 4M^2 \overline{u^2} + (M - m_1)^2 \overline{v_{1x}^2};$$

$$4m_1 M \overline{v_{1x}^2} = 4M^2 \overline{u^2}, \text{ або}$$

$$\frac{m_1 \overline{v_{1x}^2}}{2} = \frac{M \overline{u^2}}{2}.$$

Отже, ми отримали, що середня кінетична енергія молекул, що падають на поршень з одного боку, дорівнює середній кінетичній енергії поршня.

Аналогічні викладки можна провести і для другого газу, отримавши

$$\frac{m_2 \overline{v_{2x}^2}}{2} = \frac{M u^2}{2}.$$

Порівнявши отримані формули, маємо

$$\frac{m_1 \overline{v_{1x}^2}}{2} = \frac{m_2 \overline{v_{2x}^2}}{2}.$$

Ми довели рівність середньокінетичних енергій ідеальних газів, розділених непроникливою стінкою (поршнем).

Отриманий результат означає, що у стані термодинамічної рівноваги середні кінетичні енергії всіх молекул однакові. Це твердження дає нам можливість з'ясувати молекулярно-кінетичний зміст температури. Отже, перейдемо до наступного підрозділу

Температура як міра середньої кінетичної енергії. Стала Больцмана (Кикоин, §3, с.24-32; Сивухин, §62, с.199-202)

Повернемось до умов рівноваги (або непорушності поршня). З одного боку

$$p_1 = p_2; \quad T_1 = T_2.$$

З іншого боку,

$$\frac{m_1 \overline{v_{1x}^2}}{2} = \frac{m_2 \overline{v_{2x}^2}}{2}; \text{ або } \overline{E_{K1}} = \overline{E_{K2}}.$$

Вирівнювання температур по обидва боки поршня означає вирівнювання середніх кінетичних енергій обох газів. До речі, не треба думати, що всі наші попередні міркування мають місце лише для випадку, коли гази розділені поршнем. І без нього молекули більш нагрітої частини газу при зіткненнях віддали б енергію молекулам менш нагрітої частини, внаслідок чого середні квадратичні енергії молекул вирівнялися б. Поршень просто робить картину більш наочною.

Середній кінетичній енергії молекул газу притаманна основна властивість температури – у стані теплової рівноваги вона однакова для всіх молекул газів, що знаходяться у тепловому контакті, а також для різних молекул суміші газів. Вона не залежить від маси та внутрішньої структури молекули.

Ці прості міркування наводять нас на думку, що величина середньої кінетичної енергії $\overline{E_K}$ є не що інше як добре відома нам температура.

Для ідеального газу зручніше ввести величину $\frac{2}{3}\overline{E_K} = \theta$ – **енергетична, або кінетична температура**. У таких позначеннях умова рівноваги виглядатиме як

$$\theta_1 = \theta_2,$$

рівність кінетичних температур по обидва боки поршня.

Основне рівняння кінетичної теорії набуває дуже простого вигляду

$$p = n\theta.$$

Введена таким чином температура має розмірність енергії (Джоуль у системі СІ, ерг у СГС). Але практично користуватись такою одиницею дуже незручно через те, що енергія, пов'язана із хаотичним рухом молекул газу, дуже мала. Наприклад, температура, при якій тане лід,

$$\theta = 5,65 \cdot 10^{-14} \text{ ерг} = 5,65 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Найнижча температура, яка досягнута на даний момент становить 10^{-6} К – їй відповідатиме кінетична температура $\sim 10^{-29}$ Дж. Або, при найбільшій штучно досягнутій температурі $\sim 10^8$ К (при вибухові ядерної бомби) – кінетична температура становить лише $\sim 10^{-15}$ Дж.

Тому навіть кінетичну температуру визначають у градусах. Для переводу одиниць енергії у температуру треба ввести відповідний коефіцієнт. За допомогою методу циклів Карно пізніше ми строго доведемо, що відношення

$$\frac{\theta}{T} = \text{const},$$

яку позначають k . **Цей множник k , що виражає співвідношення між одиницею енергії і одиницею температури, називають сталою Больцмана**. Її числове значення визначалось експериментально, багатьма незалежними методами, і становить

$$k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} = 1,380662 \cdot 10^{-16} \text{ ерг/К}.$$

Отже, за означенням кінетичної температури

$$\theta = kT.$$

А це дасть нам можливість записати основне рівняння кінетичної теорії ще й у такому вигляді

$$p = nkT.$$

Рівняння стану ідеального газу (Клапейрона-Менделєєва)

Отримані нами сьогодні рівняння молекулярно-кінетичної теорії дозволять знайти співвідношення між величинами, які визначають стан газу. Цими

величинами є тиск p , під яким знаходиться газ, його температура T та об'єм V і разом вони називаються **параметрами стану**. Параметри стану не є незалежними. Кожен параметр є функцією двох інших. Рівняння, яке пов'язує між собою параметри стану, називається **рівнянням стану** і у загальному випадку має вигляд

$$f(p, V, T) = 0.$$

Бачимо, що з цього рівняння можна визначити будь-який параметр, якщо відомі два інші.

У явному вигляді рівняння стану ідеального газу отримують із основного рівняння кінетичної теорії.

Нехай газ міститься у посудині об'ємом V . Якщо кількість молекул газу у цій посудині N , то їх концентрація

$$n = \frac{N}{V}.$$

Підставимо цей вираз у основне рівняння кінетичної теорії. Воно набуває вигляду

$$pV = NkT.$$

Щоб не вимірювати таку незручну величину як кількість молекул у посудині, перейдемо до маси газу, яку легко виміряти. А для цього скористаємось поняттям про грам-моль, або моль. Нагадаю :

Модем речовини називається така її кількість, маса якої, виражена у грамах, дорівнює відносній молекулярній масі речовини (іноді кажуть : молекулярній вазі).

Ця своєрідна одиниця кількості речовини дуже корисна нам тим, що містить завжди однакову кількість молекул. Справді, якщо позначити відносні молекулярні маси двох речовин як μ_1 і μ_2 , маси молекул цих речовин m_1 і m_2 , а кількість молекул у молі кожної речовини N_1 і N_2 , то можна записати такі очевидні рівності

$$\mu_1 = m_1 N_1 \quad \text{та} \quad \mu_2 = m_2 N_2.$$

А оскільки із самого означення відносної маси випливає

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{m_1}{m_2}, \quad \text{то} \quad N_1 = N_2 = N_A.$$

Кількість частинок у молі, однакова для всіх речовин, називається числом Авогадро. І навпаки, можна сказати, що 1 моль – це кількість речовини, що містить кількість молекул, рівне числу Авогадро.

Зауважте, ми казали про молекули, але це стосується і атомів, якщо молекули речовини одноатомні.

До числового значення числа Авогадро ми ще повернемося, а зараз йдемо далі.

Дивіться, що таке відношення кількості молекул N в об'ємі до числа Авогадро? N/N_A – це кількість молів речовини. А якщо маса газу у посудині m , а його молекулярна маса μ , то що таке m/μ ? Теж кількість молів. Тоді

$$\frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}, \text{ отже } N = \frac{m}{\mu} N_A,$$

а основне рівняння кінетичної теорії набуває вигляду

$$pV = \frac{m}{\mu} N_A kT.$$

У це рівняння входять дві універсальні сталі: число Авогадро N_A та стала Больцмана k . Знаючи сталу Больцмана із незалежного експерименту і вимірявши величини, що входять до рівняння, можна визначити число Авогадро. На сьогодні найбільш точним значенням числа Авогадро є

$$N_A = 6,0220943 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Добуток універсальних сталих $N_A k = R$, звичайно, також має бути універсальною сталою. Вона отримала назву **універсальна газова стала**, або, оскільки вона відноситься до моля, **молярна газова стала**. Її точне значення

$$R = 8,31441 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad \text{в системі СІ},$$

$$R = 8,31441 \cdot 10^7 \text{ ерг/моль} \cdot \text{К} \quad \text{в системі СГС}.$$

Використовуючи її, отримаємо останню на даний момент модифікацію **рівняння стану ідеального газу**,

$$pV = \frac{m}{\mu} RT,$$

або для одного моля речовини

$$pV = RT,$$

яке у такому представленні має назву **рівняння Клапейрона-Менделєєва** (за іменами видатних фізиків: французького – Бенуа П'єра Еміля Клапейрона, який у 1834 році вивів це рівняння, та російського – Дмитра Івановича Менделєєва, який рівно на 40 років пізніше, у 1874 році, узагальнив рівняння Клапейрона, знайшовши загальне рівняння стану ідеального газу).

Вони рівняння записували, а нам їх вчити, тому давайте скористаємось останнім рівнянням для з'ясування фізичного змісту універсальної газової

сталой R . Нехай газ займає об'єм V_1 при тискові p і температурі T_1 . Нагріватимемо моль газу так, щоб температура підвищилась на один градус, тобто $T_2 = T_1 + 1$, а тиск залишається сталим.

Запишемо рівняння Клапейрона-Менделєєва для початкового і кінцевого стану газу

$$pV_1 = RT_1, \quad pV_2 = RT_2.$$

Звідси

$$p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1), \quad \text{або} \quad p\Delta V = R\Delta T.$$

Добуток $p\Delta V$ визначає роботу газу під час його розширення, а $\Delta T = 1$. Отже, універсальна газова стала R – це робота, яку виконує один моль молекул газу під час нагрівання на один градус за сталому тискові.

Рівняння Клапейрона-Менделєєва є узагальненням експериментальних законів, які є його частинними випадками.

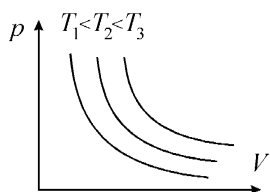
Закони ідеального газу (Кикоин, §5, с.35-39; Матвеев, §9, с.73-75)

Зміна стану ідеального газу визначається зміною хоча б одного з параметрів – тиску, об'єму чи температури. Явища, які відбуваються у системі та пов'язані зі зміною її станів, називаються процесами. Розглянемо процеси, що відбуваються у газі, коли один із параметрів є сталим. Такі процеси називаються ізопроцесами. До них відносяться ізотермічний ($T = \text{const}$), ізобарний ($p = \text{const}$) і ізохорний ($V = \text{const}$) процеси.

Закон Бойля-Маріотта

Цей емпіричний закон встановив у 1662 році англійський фізик Роберт Бойль (засновник Товариства наук, з якого пізніше утворилось Лондонське королівське товариство), а у 1676 році – незалежно від нього – французький фізик Едм Маріотт.

Закон стверджує, що для будь-якої маси газу при сталій температурі тиск змінюється обернено пропорційно до його об'єму, тобто



$$P = \frac{\text{const}}{V}, \quad \text{або} \quad PV = \text{const}.$$

Графічна залежність $P = f(V)$ при сталій температурі зображується гіперболою, яку називають ізотермою. Кожному

значенню температури відповідає своя ізотерма.

Користуючись законом Бойля-Маріотта, можна оцінити ізотермічний коефіцієнт стисливості χ_T ідеального газу. Під стисливістю розуміють здатність газу змінювати об'єм зі зміною тиску.

Вводиться коефіцієнт стисливості як

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

де V – початковий об'єм газу, а індекс T біля похідної означає. Що вона береться при сталій температурі. Знай “мінус” означає, що збільшення тиску призводить до зменшення об'єму газу.

Скористаємось рівнянням стану ідеального газу Клапейрона-Менделєєва для визначення коефіцієнта стисливості.

$$d(pV) = p dV + V dp = 0, \quad \text{оскільки} \quad \frac{m}{\mu} RT = \text{const}.$$

Звідси

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}.$$

Природно, що коефіцієнт стисливості зменшується із зростанням тиску. Чим більше тиск, тим менше можливості у газу стискатися.

Закон Бойля-Маріотта дає можливість встановити залежність між густиною газу ρ та його тиском p . Справді, для фіксованої маси газу із зміною об'єму змінюється і густина газу. Тоді

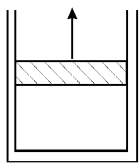
$$\rho_1 V_1 = \rho_2 V_2.$$

Підставивши це у вираз закону Бойля-Маріотта, отримаємо

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Це означає, що в ізотермічному процесі тиск змінюється прямо пропорційно до його густини. Цей висновок є чи не найістотнішим виразом закону Бойля-Маріотта, оскільки він не залежить ні від об'єму газу, ні від його маси, а тільки від власної властивості газу – густини.

Закон Гей-Люссака



Нехай тепер газ знаходиться в умовах, коли сталим зберігається тиск p , а об'єм V та температура T змінюється. Такі умови можна створити, помістивши газ у циліндр, закритий рухомим невагомим поршнем. У такій системі газ, нагріваючись, буде переміщувати вгору поршень, збільшуючи свій об'єм та залишаючи тиск сталим. **Таке розширення газу при нагріванні із незмінним тиском називається ізобарним.** Теплове розширення газу при сталому тиску характеризують **коефіцієнтом об'ємного розширення**

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

де V_0 – об'єм газу при температурі 0°C .

У 1802 році незалежно двоє фізиків – французький Жозеф Луї Гей-Люссак та англійський Джон Дальтон – незалежно сформулювали закон, відомий нині як закон Гей-Люссака (ім'ям Дальтона названо інший закон, ми до нього прийдемо далі). **За законом Гей-Люссака температурний коефіцієнт об'ємного розширення газу не залежить від його природи, тиску і набуває однакового значення для всіх ідеальних газів**

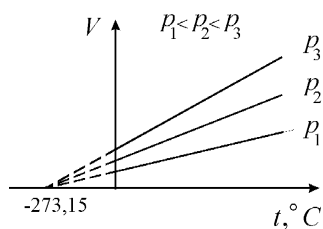
$$\alpha \approx \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1}.$$

Це означає, що нагрівання газу на один градус за сталого тиску призводить до збільшення його об'єму на $\frac{1}{273,15}$ його початкового значення V_0 .

З'ясуємо тепер, як саме розширюється газ при нагріванні за сталого тиску, тобто при ізобарному нагріванні.

Нехай деяка маса газу нагріта від температури 0°C до $t^\circ\text{C}$. Від нагрівання об'єм газу збільшився від початкового значення V_0 до об'єму $V(t)$, який залежить від температури, до якої його нагріли. Тоді

$$\alpha = \frac{V(t) - V_0}{V_0 \cdot t}.$$



Звідси

$$V(t) = V_0(1 + \alpha t).$$

Це співвідношення виражає **закон Гей-Люссака у традиційній формі.**

Підставивши в останню формулу значення α , отримаємо

$$V(t) = \frac{V_0}{273,15} (273,15 + t).$$

Зверніть увагу, що t – у нас температура у градусах Цельсія. Незручна шкала для розрахунків, бо змінює знак. А вам нічого не нагадало значення сталої α ? Температура 273,25 К – це температура плавлення льоду за шкалою Кельвіна, або за шкалою абсолютної температури. Пізніше ми введемо абсолютну шкалу температур фундаментально, на основі другого начала термодинаміки, а зараз скористаємося вашими знаннями із курсу середньої школи про зв'язок температур за шкалами Цельсія і Кельвіна.

Введемо абсолютну температуру як

$$T = t + 273,15.$$

Зваживши, що температурі 0°C відповідає абсолютна температура $T_0 = 273,15\text{ К}$, маємо рівняння ізобари у вигляді

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{const}.$$

На підставі отриманого рівняння ізобари закон Гей-Люссака можна сформулювати ще й так : **об'єм сталої маси ідеального газу під час ізобарного нагрівання прямо пропорційний до абсолютної температури.**

Закон Шарля

У нас залишився ще один параметр, який ми можемо зафіксувати – об'єм V . **Процес зміни стану газу при сталому об'ємі називається ізохорним.**

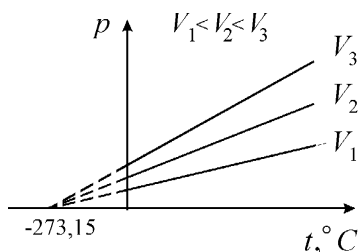
Закон, який описує такий стан газу, має назву закон Шарля. Суть цього закону полягає у тому, що коли газ, що знаходиться при температурі 0°C, нагріти при сталому об'ємі, то тиск його зростатиме за співвідношенням

$$p = p_0(1 + \beta t),$$

де p_0 – тиск газу при температурі 0°C, β – **температурний коефіцієнт тиску**. Означенням температурного коефіцієнту тиску **є відношення збільшення тиску газу при його нагріванні за сталого об'єму на один градус до тиску p_0 при температурі 0°C :**

$$\beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Саме французький фізик Жак Олександр Цезар Шарль, іменем якого названо цей закон, встановив, що для всіх ідеальних газів температурний коефіцієнт тиску приблизно дорівнює



$$\beta \approx \frac{1}{273,15} \text{ K}^{-1}.$$

Ізохори, наведені на рисунку, поведуться так само, як і ізобари у законі Гей-Люссака. Тому, підставивши значення коефіцієнта β та ввівши абсолютну температуру, отримаємо закон Шарля у вигляді

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0} = \text{const}.$$

Об'єднаний закон ідеального газу

Розглянуті закони ідеального газу (Бойля-Маріотта, Гей-Люссака, Шарля) є наслідками основного рівняння кінетичної теорії. Якщо під час перебігу термодинамічного процесу параметри стану деякої маси ідеального газу змінились від p_1, V_1, T_1 до p_2, V_2, T_2 , то скориставшись основним рівнянням кінетичної теорії, отримаємо

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{const}.$$

Це співвідношення виражає об'єднаний закон ідеального газу. З нього одержуємо

$$\begin{aligned} pV &= \text{const} && \text{(ізотермічний процес);} \\ \frac{V}{T} &= \text{const} && \text{(ізобарний процес);} \\ \frac{p}{T} &= \text{const} && \text{(ізохорний процес).} \end{aligned}$$

Закон Авогадро

Нехай у двох однакових об'ємах знаходяться різні гази за однакових температур і тисків. Запишемо рівняння стану цих газів у вигляді

$$pV = N_1 kT, \quad pV = N_2 kT,$$

де N – кількість молекул кожного газу у кожному об'ємі. З порівняння двох рівнянь випливає

$$N_1 = N_2.$$

Отже, у рівних об'ємах будь-якого газу при однакових тисках і температурах міститься однакова кількість молекул. Це твердження і є закон Авогадро.

За законом Авогадро в 1 м^3 будь-якого газу за нормальних умов ($T = 273 \text{ К}$, $p = 10^5 \text{ Па}$) міститься однакова кількість молекул. Це число дорівнює ($pV = NkT$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$)

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$$

і називається числом Лошмідта.

На підставі закону Авогадро можна стверджувати, що різні гази, які містять однакову кількість молекул при однакових тисках і температурах, займають однакові об'єми. Наприклад, 1 моль молекул будь-якого газу за нормальних умов займає об'єм ($pV = RT$, $R = 8,31441 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$)

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8,31 \cdot 273}{10^5} = 2,27 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Закон Дальтона

Нехай маємо суміш декількох різних газів, що містяться у посудині об'ємом V при температурі T . Оскільки гази ідеальні, будемо вважати, що окремі компоненти суміші незалежні і хімічно не реагують одна з одною. Це дає нам підставу вважати, що кожна компонента суміші створює тиск, який називається парціальним, тобто тиск, який мав би газ, коли б він сам займав би всю посудину.

Рівняння стану для такої суміші має вигляд

$$pV = (N_1 + N_2 + N_3 \dots)kT = kT \sum_i N_i.$$

Очевидно, що

$$\sum_i N_i = N,$$

де N – повна кількість молекул у посудині.

Переписавши рівняння стану у вигляді

$$p = kT \sum_i \frac{N_i}{V} = \sum_i p_i,$$

отримали закон Дальтона – повний тиск суміші ідеальних газів є сумою парціальних тисків її компонент.

Запишемо закон Дальтона у іншому вигляді. Нехай парціальний тиск кожного газу

$$p_i = \frac{m_i}{\mu_i} \cdot \frac{RT}{V}.$$

Тоді повний тиск

$$p = \sum_i p_i = \frac{RT}{V} \sum_i \frac{m_i}{\mu_i} = \frac{RT}{V} \sum_i \nu_i,$$

де ν_i – кількість молів кожної речовини у суміші.

Повна кількість молів молекул у суміші

$$\nu = \sum_i \nu_i = \sum_i \frac{m_i}{\mu_i}.$$

Тоді рівняння стану суміші газів

$$pV = \nu RT.$$

Якщо маса суміші m , а кількість молів молекул суміші ν , то середня молярна маса

$$\langle \mu \rangle = \frac{m}{\nu}.$$

Підставивши кількість молів у рівняння стану, виразимо його через середню молярну масу

$$pV = \frac{m}{\langle \mu \rangle} RT.$$