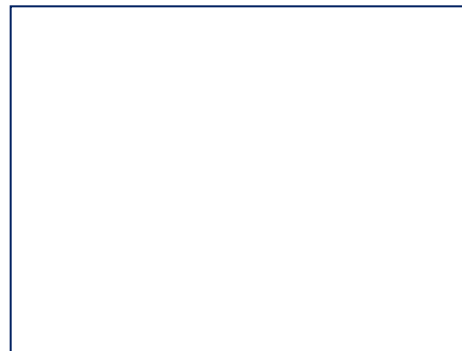


Лекция 4.

Основные законы идеального газа



Движение молекул газа в
поле сил тяжести

Молекулярно-кинетические представления

- **Любое тело** - твердое, жидкое или газообразное состоит из большого количества весьма малых обособленных частиц-молекул.
- Молекулы всякого вещества находятся в бесконечном **хаотическом** движении (например, броуновское движение).
- Используется **идеализированная модель идеального газа**, согласно которой:
 - a) Собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда (**разреженность**).
 - b) Между молекулами **отсутствуют** силы взаимодействия.
 - c) **Столкновения** молекул газа между собой и со стенками сосуда **абсолютно упругие**.
- **Макроскопические свойства** тел (давление, температура и др.) описываются **с помощью статистических методов**, основным понятием которых является **статистический ансамбль**, т.е. описывается поведения большого числа частиц через введение средних характеристик (средняя скорость, энергия) всего ансамбля, а не отдельной частицы.

Термодинамические параметры

- **Термодинамическая система** - совокупность макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией как между собой, так и с другими телами.
- Состояние системы задается **термодинамическими параметрами** - совокупностью физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы
- Обычно в качестве **параметров состояния (термодинамических параметров)** выбирают температуру T , давление p и объем V (молярный объем V_M).
- **Температура** - физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы.
 - В СИ температура T выражается в Кельвинах [K] - термодинамическая (абсолютная) температура
 - внесистемная единица температуры t - градусы Цельсия [°C] - международная практическая шкала.
 - Связь термодинамической и практической температуры:
 $T = t + 273$, например, при $t = 20$ °C температура $T = 293$ K.
- **Давление p** - сила F , действующая **перпендикулярно** поверхности, на единицу площади S поверхности: $p = F/S$. В паскалях - [Па]
- **Молярный объем V_M** - это объем одного моля вещества: $V_M = V/\nu$. [м³/моль]

Температура и приборы для измерения температуры

- **Тепловое равновесие** – это такое состояние системы тел, находящихся в тепловом контакте, при котором не происходит теплопередачи от одного тела к другому, и **все макроскопические параметры тел остаются неизменными**.
- **Температура** – это физический параметр, **одинаковый для всех тел, находящихся в тепловом равновесии**.
- **Возможность введения понятия температуры** следует из опыта и носит название **нулевого закона термодинамики**.
- Для измерения температуры используются физические приборы – **термометры**, в которых о величине температуры судят по изменению какого-либо физического параметра.
 - Для создания термометра необходимо выбрать **термометрическое вещество** (например, ртуть, спирт) и **термометрическую величину**, характеризующую свойство вещества (например, длина ртутного или спиртового столбика).
 - В различных конструкциях термометров используются разнообразные физические свойства вещества (например, **изменение линейных размеров** твердых тел или **изменение электрического сопротивления** проводников при нагревании).
- **По температурной шкале Цельсия** точке плавления льда приписывается температура **0 °C**, а точке кипения воды – **+100 °C**. Изменение длины столба жидкости в капиллярах термометра на одну сотую длины между отметками **0 °C** и **100 °C** принимается равным **1 °C**.
- Но в ряде стран (США и Канада) широко используется **шкала Фаренгейта (T_F)**, в которой температура замерзающей воды принимается равной **32 °F**, а температура кипения воды равной **212 °F**.

Тогда:



или



Газовые термометры

Особое место в физике занимают **газовые термометры**, в которых:

- **термометрическим веществом** является **разреженный газ** (гелий, воздух) в сосуде **неизменного объема** ($V = \text{const}$), а
- **термометрической величиной** – давление газа p .
- Опыт показывает, что давление газа (при $V = \text{const}$) растет с ростом температуры, измеренной по шкале Цельсия (закон Шарля – разберем ниже).

Чтобы **проградировать газовый термометр** постоянного объема, можно измерить давление при двух значениях температуры (например, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), нанести точки p_0 и p_{100} на график, а затем провести между ними **прямую линию**.

Используя полученный **калибровочный график**, можно определять температуры, соответствующие другим значениям давления.

Экстраполируя график в область низких давлений, можно определить некоторую «гипотетическую» температуру, при которой **давление газа стало бы равным нулю**.

- Опыт показывает, что эта температура равна $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и **не зависит от свойств газа**.
- На опыте получить путем охлаждения газ в состоянии с нулевым давлением **невозможно**, так как при очень низких температурах **все газы переходят в жидкое или твердое состояние**.
- Английский физик У. Кельвин (Томсон) в **1848 г.** предложил использовать точку нулевого давления газа для построения новой температурной шкалы (**шкала Кельвина**). В этой шкале единица измерения температуры такая же, как и в шкале Цельсия, но нулевая точка сдвинута: $T_K = t^{\circ} + 273,15$.
- Температурная шкала Кельвина называется **абсолютной шкалой температур**, а температура в Кельвинах входит в систему СИ.
- Эта шкала оказывается наиболее удобной при построении физических теорий.

Уильям Томсон,
лорд Кельвин
1824-1909

1. Экспериментальные законы идеального газа

Рассмотрим экспериментальные законы, описывающие **поведение идеального газа**.

Они выполняются при условии **постоянства**:

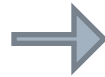
массы газа

молярной массы газа

количества молей газа:

- 1. закон Бойля-Мариотта:** для данной массы газа **при постоянной температуре** произведение давления газа на его объём есть величина постоянная:

Изопроцесс



или

- Процесс, протекающий при постоянной температуре называется **изотермическим**.
- Кривая, изображающая зависимость между давлением и объёмом вещества при постоянной температуре называется **изотермой**.

В узком смысле

$$T_3 > T_2 > T_1$$

с увеличением ***T***



Бойль Роберт
1627-1691

Мариотт Эдм
1620-1684

Это всё изотермы

2. Закон Гей-Люссака



закон Гей-Люссака:

Изопроецесс



■ **отношение объёма** данной массы газа **к температуре при постоянном давлении** есть величина постоянная:

■ или **объём** данной массы газа **при постоянном давлении** изменяется **линейно с температурой**:

где V_0 - объём при 0°C ; t - температура по шкале

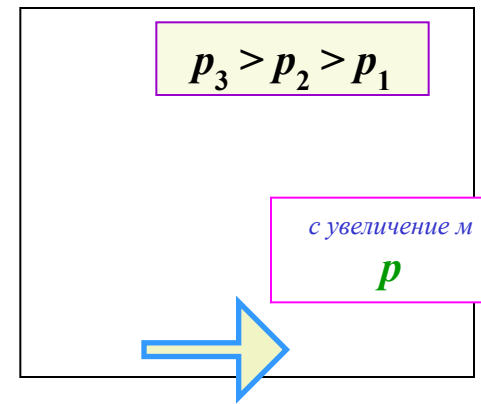
Цельсия; α - температурный коэффициент, равный $1/273 \text{ K}^{-1}$.



Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется **изобарическим**.



На диаграмме этот процесс изображается прямой линией, называемой **изобарой**.



Гей-Люссак
1778-1850

Это

3. Закон Шарля

Изопроецесс



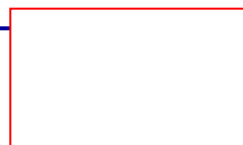
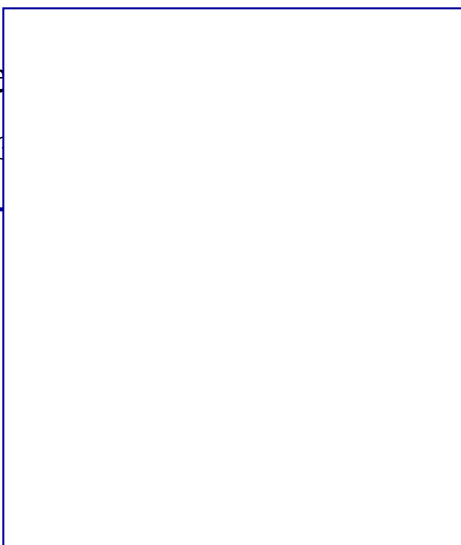
закон Шарля:

- **отношение давления** данной массы газа **к температуре при постоянном объёме** есть величина постоянная:
- или **давление** данной массы газа **при постоянном объёме** изменяется **линейно с температурой**:

где p_0 – давление при 0°C ; t – температура по шкале Цельсия; α – температурный коэффициент, равный $1/273 \text{ K}^{-1}$.

- Процесс, протекающий при постоянном давлении называется **изохорическим**.
- На диаграмме $p-t$ процесс протекает по прямой линии, называемой **изохорой**.

Процесс, протекающий при постоянном давлении называется **изохорическим**.
 На диаграмме $p-t$ процесс протекает по прямой линии, называемой **изохорой**.

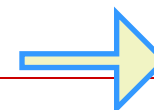


$$V_3 > V_2 > V_1$$

с увеличением V

Шарль Жа
к
1746–1823

Этот процесс называется **изохорическим**.



Закон Менделеева-Клапейрона

- Менделеев записал уравнение Клапейрона для одного моля газа и использовал молярный объём V_M :

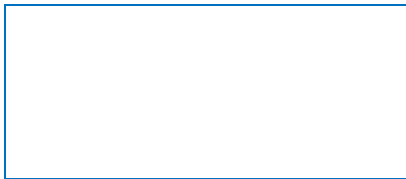


Но, согласно **закону Авогадро**, при одинаковых давлении p и температуре T моли всех газов занимают **одинаковый молярный объём V_M** , поэтому эта газовая постоянная **будет одинаковой для всех газов**. Эту общую для всех газов постоянную обозначили $R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и назвали **универсальной газовой постоянной**.

Менделеев Дмитрий
1834-1907

- Тогда **для 1 моля** уравнением состояния идеального газа или уравнением Менделеева – Клапейрона:

для V молей:

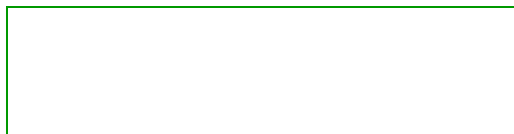


уравнение состояния идеального газа или уравнение **Менделеева – Клапейрона**

- Вспомним, что **молярной массой M** называется **масса 1 моля** вещества :

По определению
постоянная Больцмана:

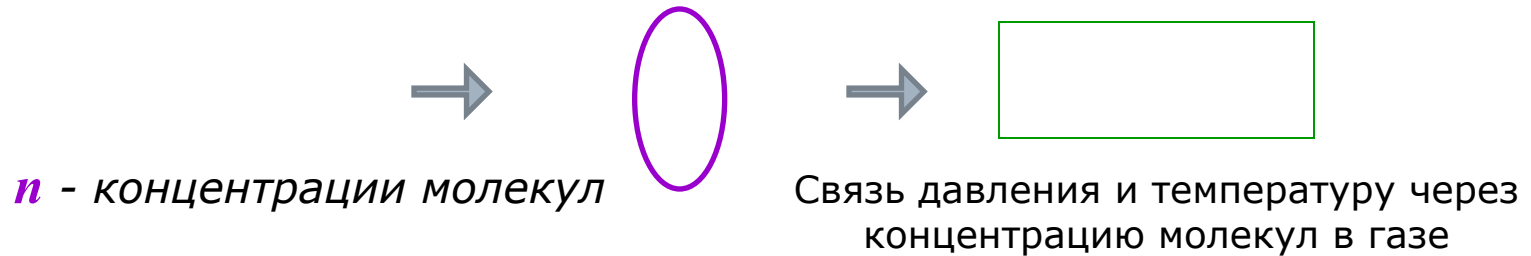
где m_0 - массы одной молекулы



N – количество
молекул в газе

Представление уравнения состояния идеального газа в другом виде

Таким образом



Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

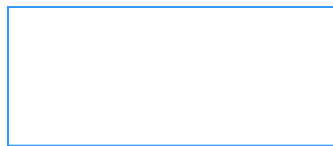
- Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа – это **зависимость давления p** от **среднеквадратичной скорости движения молекул $v_{\text{кв}} = \langle v^2 \rangle$** .



n - концентрации молекул газа: $n = N/V$

Выразим в другом виде:

где



- **среднее значение кинетической энергии** поступательного движения одной молекулы.



- Формула связывает давление газа со **средней кинетической энергией** молекул идеального газа.

Внутренние степени свободы молекул

- Сравним две формулы:



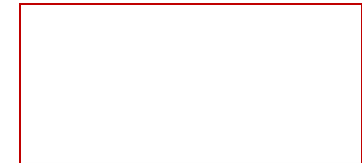
уравнение состояния идеального газа

и



основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов


- Тогда **средняя кинетическая энергия молекул газа** равна:



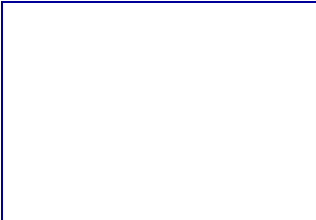
- **Вывод:** абсолютная температура T есть величина, пропорциональная средней энергии поступательного движения молекул.

Число степеней свободы – это число независимых координат (переменных), которые полностью определяют положение системы в пространстве. Обозначают i

Молекулу одноатомного газа рассматривают как материальную точку, которой приписывают **три степени свободы** поступательного движения: $i=3$



Молекула двухатомного газа рассматривается как совокупность двух материальных точек, жестко связанных **недеформированной связью**. Эта система **кроме трёх степеней свободы** поступательного движения имеет **ещё две степени свободы** вращательного движения: $i=5$



Трёхатомная молекула имеет **шесть степеней свободы**: три поступательные и три вращательные. Столько же степеней свободы будут иметь и **многоатомные молекулы** (четырёх, пяти и т.д.): $i=6$

Закон распределения энергии молекулы по степеням свободы

- Итак, на **поступательное движение** приходится три степени свободы, то:



на одну поступательную степень свободы в среднем приходится энергия:



- **Возникает вопрос:** Какая энергия в среднем приходится на вращательную степень свободы?
- В классической статистической физике выводится **закон (теорема) Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы:**
 - для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, **на каждую поступательную и вращательную степени свободы** приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная **$(1/2)kT$** .
- Тогда **кинетическая энергия одной молекулы, с жестко связанными атомами:**

где i – число степеней свободы.

- Естественно, что **жесткой связи между атомами не существует**, поэтому **для реальных молекул** необходимо учитывать также **степени свободы колебательного движения**.
- **Колебательная степень** обладает **вдвое большей энергией** потому, что на неё приходится не только кинетическая, но и потенциальная энергия, причём средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы.
- Поэтому на каждую **колебательную** степень свободы – в среднем приходится энергия равная **kT** .
- Тогда **полное число степеней свободы** для молекулы газа:

Внутренняя энергия идеального газа

- В середине XIX в. было доказано, что кроме механической энергии **макроскопические тела** обладают ещё и энергией, заключённой внутри самих тел.
- С точки зрения молекулярно-кинетической теории **внутренняя энергия U макроскопического тела** равна **сумме кинетических энергий** теплового движения всех молекул и **потенциальных энергий** взаимодействия всех молекул друг с другом.
- **Внутренняя энергия идеального газа** равна сумме кинетических энергий теплового движения всех молекул газа, т.к. потенциальная энергия взаимодействия равна нулю (**отсутствуют силы взаимодействия**):


количество молей ν



универсальная газовая постоянная

Малое изменение внутренней энергии:

Конечное изменение внутренней энергии:

Вывод: изменение внутренней энергии ΔU зависит прямо пропорционально от изменения температуры ΔT

4. Количество теплоты и теплообмен

- **Теплообмен** - процесс передачи внутренней энергии от одного тела к другому **без совершения работы** (без изменения объема).
- **Количество теплоты Q** – это количество энергии, передаваемое системе внешними телами при теплообмене.
 - Сообщение системе теплоты Q не связано с макроскопическими перемещениями тел системы.
 - **Изменение внутренней энергии** при теплообмене состоит в том, что отдельные молекулы более нагретого тела в процессе неупругих столкновений **передают часть своей кинетической энергии** молекулам менее нагретого тела.
- Существует три вида **теплообмена**: теплопроводность, конвекция, излучение.
- **Теплопроводность** – это процесс теплообмена между телами при их непосредственном контакте, обусловленный хаотическим движением частиц тела.
- **Конвекция** - процесс переноса энергии, который осуществляется перемещением слоев жидкости и газа от места с более высокой температурой к месту с более низкой температурой. Конвекция наблюдается только в жидкостях и газах.
- **Излучение** - перенос энергии от одного тела к другому (а также между частями одного и того же тела) путем обмена электромагнитным излучением, т.е. теплообмен, обусловленный процессами испускания, распространения, рассеяния и поглощения электромагнитных волн.
 - **Передача энергии излучением** может осуществляться **при отсутствии** материальной среды, разделяющей поверхности теплообмена, т.е. в полном вакууме.

Работа и внутренняя энергия

- Внутреннюю энергию можно также изменить путем **совершения работы**. Передача внешними телами энергии в форме работы сопровождается макроскопическими перемещениями внешних тел.
- Например:
 1. Если внешняя сила **вызывает деформацию тела**, то при этом изменяются расстояния между частицами, из которых оно состоит, а следовательно, **изменяется потенциальная энергия** взаимодействия частиц.
 - При неупругих деформациях, кроме того, изменяется температура тела, то есть изменяется кинетическая энергия теплового движения частиц.
 - Но при деформации тела совершается работа, которая и является **мерой изменения внутренней энергии тела**.
 2. Внутренняя энергия тела изменяется также при его **неупругом соударении** с другим телом.
 - При неупругом соударении тел их кинетическая энергия уменьшается, она превращается во внутреннюю.
 - **Мерой изменения кинетической энергии** тела, согласно теореме о кинетической энергии, является **работа действующих сил**.
 3. Изменение внутренней энергии тела происходит **под действием силы трения**, поскольку, как известно из опыта, трение всегда сопровождается изменением температуры трущихся тел.
 - Работа силы трения может служить **мерой изменения внутренней энергии**.

Работа термодинамической системы

S

- Рассмотрим термодинамическую систему, для которой механическая энергия **не изменяется**, а изменяется лишь её внутренняя энергия.
- Допустим, что некоторая система (газ, заключённый в цилиндр под поршнем), обладая внутренней энергией U_1 , получила некоторое **количество теплоты Q_1** , и перейдя в новое состояние, которое характеризуется внутренней энергией U_2 совершила работу **A** над внешней средой.

P

- Количество теплоты Q_1 считается **положительным**, когда оно **подводится** к системе,
- а работа **A** – **положительной**, когда система совершает её **против** внешних сил.

- Определим в общем виде **внешнюю работу**, совершаемую газом при малом изменении его объёма.
- Пусть газ заключён в цилиндрический сосуд, закрытый плотно пригнанным легко скользящим поршнем. Если по каким – либо причинам газ **станет расширяться**, он будет перемещать поршень и **совершать над ним работу**.

Элементарная работа dA , совершаемая газом при перемещении поршня на отрезок dl :

где $F = pS$ – сила давления, с которым газ действует на поршень

Произведем замену:

Тогда
работа

Первое начало термодинамики



Выражение справедливо при любых изменениях объёма твёрдых, жидких и газообразных тел.

- В соответствии с законом сохранения энергии при любом способе перехода системы из одного состояния в другое изменение внутренней энергии ΔU будет одинаковым.
- Это изменение будет равно разности между количеством теплоты Q , полученной системой, и работой A , совершенной системой против внешних сил:



- **Первое начало термодинамики:** теплота Q , сообщаемая системе, расходуется на изменение её внутренней энергии ΔU и на совершение ею работы A против внешних сил.
- В дифференциальной форме первое начало термодинамики имеет вид:
- Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то изменение её внутренней энергии равно **нулю** ($\Delta U=0$).
- Тогда согласно первому началу термодинамики $A=Q$, т.е. **невозможен вечный двигатель первого рода** – периодически действующий двигатель, **который совершал бы бóльшую работу**, чем сообщённая ему извне энергия.

5. Теплоемкость. Виды теплоемкостей

- **Теплоёмкость тела** - величина, равная количеству теплоты Q , которое нужно сообщить телу, чтобы **повысить** его температуру **на один Кельвин**.
- Если при сообщении телу количества теплоты dQ , его температура повышается на dT , то его теплоемкость равна:
- Единица измерения теплоёмкости в СИ: [Дж/К]

- Из определения следует, что теплоемкость тела будет зависеть от химического состава, массы, температуры, а также **от вида процесса**, определяющего изменение состояния тела при сообщении ему теплоты dQ .
- **Теплоёмкость моля вещества = молярная теплоёмкость** – величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания одного моля вещества на один Кельвин:
[Дж/(моль · К)]
- **Удельная теплоёмкость** – это теплоёмкость единицы массы вещества – величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания одного килограмма вещества на один Кельвин:
[Дж/(кг · К)]
- Получим связь между молярной и удельной теплоёмкостями одного и того же вещества:



где M – молярная масса вещества

Теплоемкости при постоянных V и p

- Величина теплоёмкости **зависит от условий**, при которых происходит нагревание тела.
- Если нагревание происходит при постоянном объёме ($V=const$ – изохорный процесс), то **теплоёмкость** называется **теплоёмкостью при постоянном объёме** и обозначается:

и

Молярная теплоёмкость при
постоянном **объёме**

Удельная теплоёмкость при
постоянном **объёме**

- Если нагревание происходит при постоянном давлении ($p=const$ – изохорный процесс), то **теплоёмкость** называется **теплоёмкостью при постоянном давлении** и обозначается:

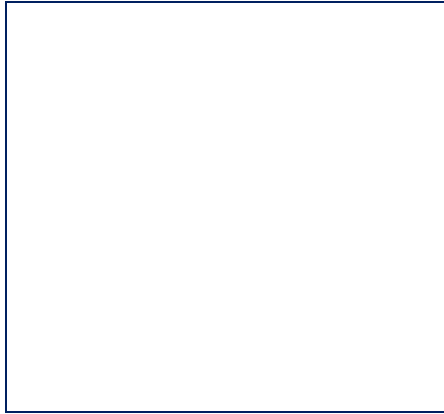
и

Молярная теплоёмкость при
постоянном **давлении**

Удельная теплоёмкость при
постоянном **давлении**

Применение 1-го начала термодинамики в изопроцессах

1. Изохорический процесс



Изопроцесс

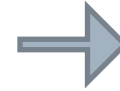
- Если газ нагревается или охлаждается при постоянном объёме, то $dV=0$ и работа внешних сил равна нулю:

Сообщаемая газу извне теплота Q пойдёт только на увеличение его внутренней энергии U :

Но

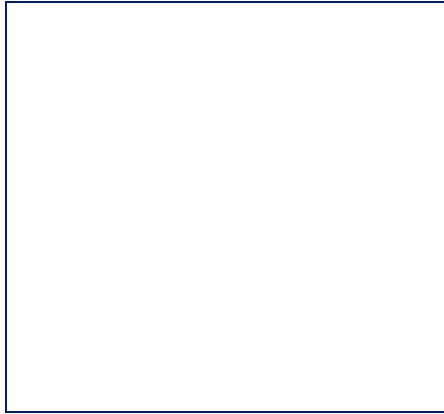
Молярная теплоёмкость при
постоянном **объёме**

Изменение внутренней энергии газа:



Применение 1-го начала термодинамики в изопроцессах

1. Изохорический процесс



Изопроцесс

- Если газ нагревается или охлаждается при постоянном объёме, то $dV=0$ и работа внешних сил равна нулю:

Сообщаемая газу извне теплота Q пойдёт только на увеличение его внутренней энергии U :

Но

Молярная теплоёмкость при
постоянном **объёме**

Изменение внутренней энергии газа:



Теплоемкости при изохорическом процессе

Изо процесс

Если

(для идеального газа справедливо)



Получим выражения для молярной и удельной теплоемкостей идеального газа **при постоянном объеме**.

Вспомним, что для идеального газа изменение внутренней энергии зависит от количества степеней свободы i :



Тогда **молярная теплоёмкость** при постоянном **объёме**

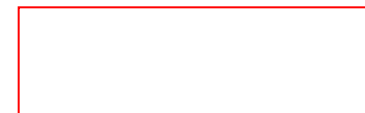
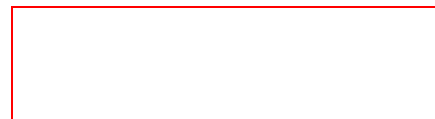
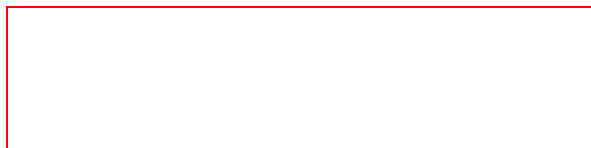
Удельная **теплоёмкость** при постоянном **объёме**

Теплоемкости при изохорическом процессе

Изо процесс

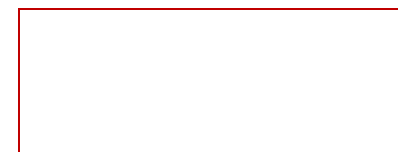
Если

(для идеального газа справедливо)

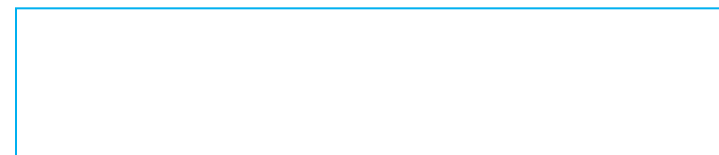


Получим выражения для молярной и удельной теплоемкостей идеального газа **при постоянном объеме.**

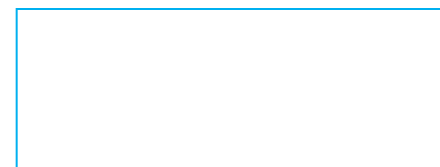
Вспомним, что для идеального газа изменение внутренней энергии зависит от количества степеней свободы i :



Тогда **молярная теплоёмкость** при постоянном **объёме**



Удельная **теплоёмкость** при постоянном **объёме**

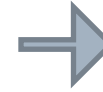


Аналогично находится работа, теплота и изменение внутренней энергии для изобарного процесса.

Применение 1-го начала термодинамики в изопроцессах

2. Изобарический процесс

Изопроцесс



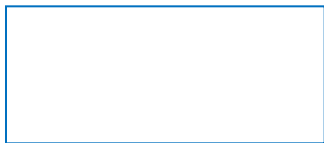
- Работа при постоянном давлении:



1-е начало термодинамики в данном случае:



Молярная теплоёмкость при
постоянном **давлении**



Продифференцируем при **$p = const$** :

уравнение состояния
идеального газа или уравнение
Менделеева – Клапейрона.



Теплоемкости при изобарическом процессе

Изопроцесс

Получим выражения для молярной и удельной теплоемкостей идеального газа **при постоянном давлении**.



Удельная **теплоёмкость** при постоянном **давлении**:

Тогда **молярная теплоёмкость** при постоянном **давлении**



Вывод: Молярная теплоемкость C_p газа в процессе с постоянным давлением всегда больше молярной теплоемкости C_v в процессе с постоянным объемом

Мы получили **формулу Майера для молярных теплоемкостей**

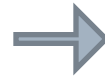
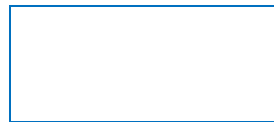
Применение 1-го начала термодинамики в изопроцессах

3. Изотермический процесс



Изопроцесс

□ Работа равна:



из уравнения Менделеева-Клапейрона

Работа при **постоянной** температуре:

где

из уравнения Бойля-Мариотта

Тогда

1-е начало термодинамики в данном случае:

где

так как температура не изменялась



Подитожим для изопроцессов

Спасибо за внимание!

Двухатомная молекула, которая имеет 3 поступательных и 2 вращательных степени свободы.

Итого ***$i=5$***