

Курс общей физики

Молекулярная физика и термодинамика

Лекция №2

Молекулярно-кинетическая теория газов

к.ф.-м.н., доцент ШЕН
Стеблий Максим Евгеньевич

г. Владивосток
2019

Основные выводы МКТ

Средняя энергия зависит только от температуры и не зависит от массы молекул.

Отношение универсально газовой постоянной R к числу Авогадро N_A , называется постоянной Больцмана:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{град}}$$

Постоянная Больцмана — фундаментальная физическая постоянная, определяющая связь между температурой и энергией.

Абсолютная температура есть величина, пропорциональная средней энергии движения одной молекулы.

Заменив в уравнении состояния идеального газа R :

$$pV = kN_A T$$

$$p = \frac{N_A}{V} kT$$

$$p = nkT$$

Если имеется смесь нескольких газов, то давление в этом случае будет равно:

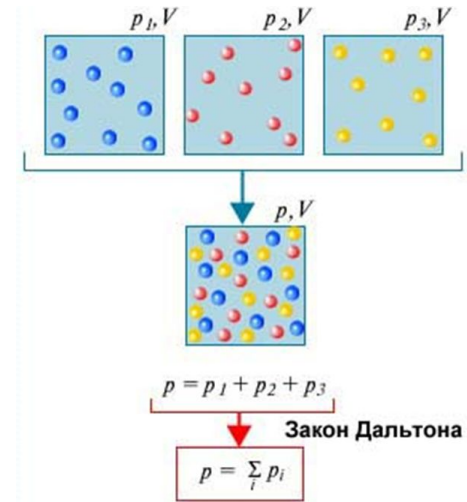
$$p = nkT = (n_1 + n_2 + \dots)kT$$

где n_1, n_2 — количество молекул первого и второго сорта, содержащееся в единице объема.

$$p = n_1 kT + n_2 kT + \dots = p_1 + p_2 + \dots = \sum p_i$$

Давление — аддитивная величина, скалярная сумма давлений обусловленных молекулами какого-либо сорта — парциальным давлением.

Закон Дальтона — давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, образующих смесь.



$$V_A = 22,4 \text{ м}^3 / \text{моль}$$

$$N_A = 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} (\text{шт.})$$

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{град}}$$

Распределение энергии по степеням свободы

Выражение для средней энергии молекул было получено для одноатомного газа – шариков.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$$

То есть, учитывалась энергия только поступательного движения молекул. В более сложных молекулах запас энергии молекул может быть так же связан с вращательным или колебательным движением.

Число степеней свободы –

характеристики движения механической системы, определяет минимальное количество независимых переменных, необходимых для полного описания движения механической системы.

Теорема о равнораспределении – все движения равновероятны, поэтому на каждую степень свободы приходится одинаковое количество энергии.

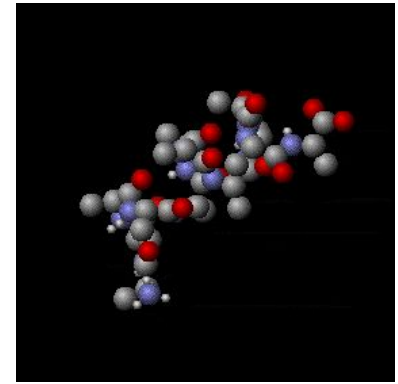
$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2}kT$$

Тогда средняя энергия молекулы равна:

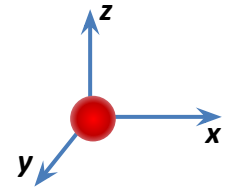
$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT$$

где i – сумма числа поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекулы:

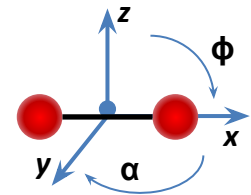
$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{колеб}}$$



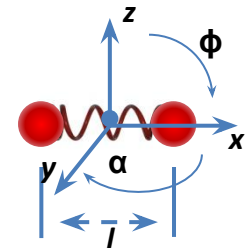
$i = 3$



$i = 5$



$i = 7$



Теплоемкость

Можно считать, что в идеальном газе молекулы не взаимодействуют друг с другом. Тогда внутренняя энергия газа складывается только из кинетической энергии молекул. Энергия

моля газа:

$$U_v = N_A \bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT$$

Для произвольного количества газа:

$$U = \frac{m}{\mu} U_v = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

Теплоемкость – величина, равная количеству тепла, которое нужно сообщить телу, чтобы повысить его температуру на один градус:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{град}} \right]$$

В общем случае величина теплоемкости не является постоянной, зависит от процесса. Наибольший интерес представляют случаи постоянного объема и постоянного давления и соответствующие теплоемкости – C_p и C_v

В соответствии с первым началом термодинамики, тепло переданное системе может идти на совершение работы и/или увеличению внутренней энергии.

При постоянном объеме работа не совершается:

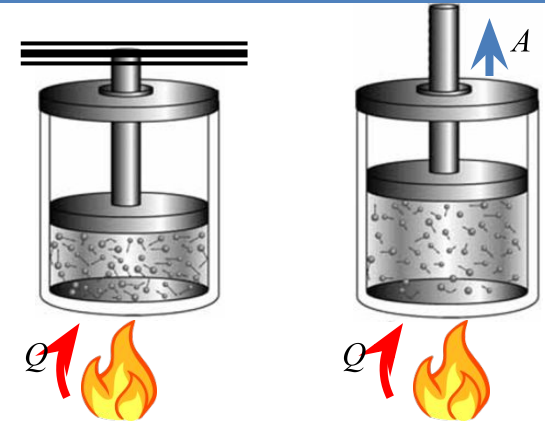
$$\delta Q_v = dU \rightarrow C_v = \frac{dU}{dT}$$

Подставив:

$$C_v = \frac{d}{dT} U_v = \frac{d}{dT} \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} R \rightarrow C_v = \frac{i}{2} R$$

Постоянная величина, не зависящая от параметров состояния газа. Через теплоемкость можно выразить внутреннюю энергию:

$$U_v = C_v T$$



Если нагревание происходит при постоянном давлении, то газ будет расширяться, совершая работу. Следовательно, для повышения температуры потребуется больше тепла, т.к. часть будет уходить на совершение работы. Из первого

начала:

$$\delta Q = dU_v + p dV_v$$

Получим выражение для теплоемкости:

$$C_p = \frac{dU_v}{dT} + p \left(\frac{dV_v}{dT} \right)_p$$

$$C_p = C_v + p \left(\frac{dV_v}{dT} \right)_p$$

Из уравнения состояния идеального газа можно выразить приращение объема при изменении температуры:

$$V_v = \frac{RT}{p} \quad \left| \frac{d}{dT} \right.$$

$$\left(\frac{dV_v}{dT} \right)_p = \frac{R}{p}$$

$$C_p = C_v + R$$

Теплоемкость

$$C_p = C_v + R$$

Работа, которую совершает моль идеального газа при повышении температуры на один градус при постоянном давлении численно равна газовой постоянной R .

Сравним теплоемкость при постоянном объеме и давлении:

$$C_p = C_v + R$$

$$C_v = \frac{i}{2} R$$

Выразим теплоемкости через число степеней свободы и найдем их отношение:

$$C_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$$

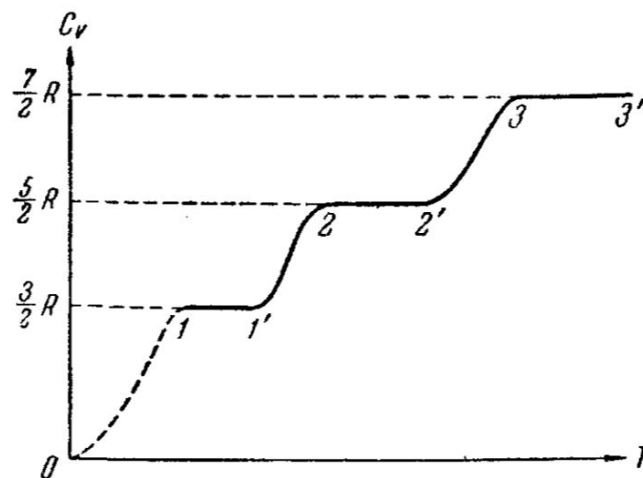
Величина теплоемкостей определяется только числом степеней свободы.

Рассмотрим количественные оценки.

Экспериментально полученный график зависимости теплоемкости моля водорода от температуры.

Молекула	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			i	C_v	C_p	γ
		поступат.	вращат.	колебат.				
Одноатомная	—	3	—	—	3	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	1,67
Двухатомная	Жесткая	3	2	—	5	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	1,40
»	Упругая	3	2	1	7	$\frac{7}{2} R$	$\frac{9}{2} R$	1,29
С числом атомов три и более	Жесткая	3	3	—	6	$\frac{6}{2} R$	$\frac{8}{2} R$	1,33

Газ	Количество атомов в молекуле	$C_v \cdot 10^{-3}$ дж/град·кмоль		$C_p \cdot 10^{-3}$ дж/град·кмоль		γ	
		теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.
Гелий (He) . . .	1	12,5	12,5	20,8	20,9	1,67	1,67
Кислород (O ₂) . .	2	20,8	20,9	29,1	28,9	1,40	1,40
Оксид углерода (CO)	2	20,8	21,0	29,1	29,3	1,40	1,40
Пары воды (H ₂ O)	3	25,0 33,2*)	27,8	33,2 41,5*)	36,2	1,33 1,25*)	1,31



Уравнение адиабаты

Адиабатическим процесс – процесс, протекающий без теплообмена с внешней средой.

Найдем связь параметров системы в таком случае. Подставим в первое начало термодинамики выражение для внутренней энергии:

$$\delta Q = \frac{m}{\mu} C_V dT + p dV \quad |\delta Q = 0$$

$$\frac{m}{\mu} C_V dT + p dV = 0$$

Из уравнения состояния идеального газа выразим давление:

$$p = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V}$$

Подставим и проведем сокращение:

$$C_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \quad | : C_V T$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

Разделим переменные и проведем интегрирование:

$$C_V dT + RT \frac{dV}{V} = 0 \quad | : C_V T$$

$$\int \frac{dT}{T} = - \frac{R}{C_V} \int \frac{dV}{V}$$

$$\ln T = - \frac{R}{C_V} \ln V + \text{const}$$

Учтем связь теплоемкостей и занесем множитель в показатель:

$$C_p - C_V = R$$

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1$$

$$\ln T = -(\gamma - 1) \ln V = -\ln V^{\gamma-1}$$

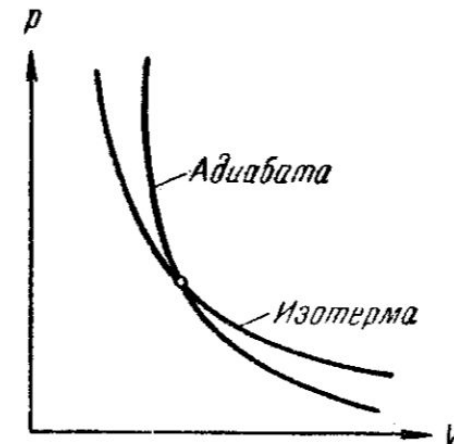
$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

Адиабатический процесс можно выразить в переменных p и V . Используя уравнения состояния выразим:

$$T = \frac{m}{\mu} = \frac{pV}{R}$$

$$pV^{\gamma} = \text{const}$$



Политропический процесс

Все рассмотренные изопроцессы являются частным случаем политропического процесса. Процесса, при котором давление и объем связаны соотношением:

$$pV^n = \text{const}$$

n – показатель политропы, может принимать любые значения.

При значениях $n = 0, 1$ и γ уравнение примет вид соответствующий изобарическому, изотермическому и адиабатическому процессу.

Рассмотрим случай стремления n к бесконечности.

$$\begin{aligned} p_1 V_1^n &= p_2 V_2^n \quad \left| \sqrt[n]{} \right. \\ p_1^{1/n} V_1 &= p_2^{1/n} V_2 \quad | n \rightarrow \infty \\ V_1 &= V_2 \end{aligned}$$

Соответствует случаю изохорического процесса.

Найдем значение теплоемкости при политропическом процессе. Выразим уравнение политропы в переменных T и V с помощью уравнения состояния идеального газа:

$$\begin{aligned} pV^n &= \text{const} \quad \leftarrow \quad p = R \frac{T}{V} \\ TV^{n-1} &= \text{const} \end{aligned}$$

Используя первое начало термодинамики и определение теплоемкости:

$$\begin{aligned} \delta Q &= C_V dT + p dV \\ C &= \frac{\delta Q}{dT} = C_V + p \frac{dV}{dT} \end{aligned}$$

n	Процесс
0	Изобарический
1	Изотермический
γ	Адиабатический
$\pm \infty$	Изохорический

Найдем полную производную используя уравнение политропы:

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dT} : TV^{n-1} &= \text{const} \\ V^{n-1} dT + T(n-1)V^{n-2} dV &= 0 \\ \frac{dV}{dT} &= -\frac{V}{T(n-1)} = -\frac{R}{p(n-1)} \\ C &= C_V - \frac{R}{(n-1)} = \frac{nC_V - C_p}{n-1} \end{aligned}$$

Полученное выражение не содержит параметров состояния p , V или T , то есть теплоемкость есть величина постоянная.

Политропный процесс — термодинамический процесс, во время которого теплоёмкость газа остаётся неизменной.

$$n = \frac{C_p - C}{C_V - C}$$

Работа идеального газа

Ранее было найдено выражение для работы при переменном объеме. Найдем величину работы в произвольном процессе используя определение политропного процесса.

В общем виде работа газа при переходе из состояния 1 в состояние 2 определяется формулой:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Что бы произвести интегрирование необходимо выразить давление через объем:

$$pV^n = p_1V_1^n = p_2V_2^n$$

Где индексы 1 и 2 соответствуют начальному и конечному состоянию, а отсутствие индексу – произвольному состоянию между ними. Выразим давление и подставим в общий интеграл.

$$p = \frac{p_1V_1^n}{V^n}$$

$$A_{12} = p_1V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n}$$

Рассмотрим случай $n \neq 1$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{V_1^{n-1}} - \frac{1}{V_2^{n-1}} \right)$$

$$A_{12} = \frac{p_1V_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

Преобразуем уравнение используя уравнение состояния идеального газа:

$$p_1V_1 = \frac{m}{\mu} RT_1$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} \frac{RT_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

Вычислим работу при изотермическом процессе:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$A_{12} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Работа при изобарическом процессе:

$$A_{12} = p(V_2 - V_1)$$

Распределение Максвелла (выводы)

$$f(v)dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT} \right) dv$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Наиболее вероятная
скорость

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{m}}$$

Средняя скорость

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

Среднеквадратичная
скорость

