

Теоретическая справка к лекции 4

Основы молекулярно-кинетической теории (МКТ)

Газы принимают форму сосуда и полностью заполняют объём, ограниченный непроницаемыми для газа стенками. Стремясь расшириться, газ оказывает давление на стенки сосуда или любого другого тела, с которым он соприкасается.

Размер атомов составляет для всех веществ величину порядка 10^{-10} м.

Моль любого вещества содержит одно и то же число атомов и молекул. Это число обозначается N_A и называется *постоянной Авогадро*. Значение постоянной Авогадро составляет $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Молярной массой M называют массу данного вещества, взятого в количестве одного моля. Молярная масса равна произведению массы m_0 одной молекулы данного вещества на постоянную Авогадро:

$$M = m_0 N_A.$$

Масса m тела, состоящего из N одинаковых молекул равна $m = m_0 N$. Тогда, используя выражения для m и молярной массы M , для количества вещества ν в теле можно записать

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}.$$

Идеальный газ. Молекулы газа считаются твёрдыми, абсолютно упругими шариками, причем размеры молекул малы по сравнению со средним расстоянием между ними. Взаимодействие между молекулами проявляется только при непосредственном столкновении их друг с другом.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа. Пусть в сосуде объёма V находится N одинаковых молекул идеального газа, а m_0 - масса одной молекулы. Давление P газа определяется выражением

$$P = \frac{1}{3} m_0 n \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \bar{E}, \quad \bar{E} = \frac{m_0 \overline{v^2}}{2},$$

где $n = N/V$ - концентрация молекул газа, $\overline{v^2}$ - среднее значение квадрата скорости молекулы, \bar{E} - средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы.

В МКТ идеальных газов температура по шкале Кельвина T (абсолютная температура) связана со значением \bar{E} соотношением

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT,$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К - постоянная Больцмана. Связь между температурой T по шкале Кельвина и температурой t по шкале Цельсия даётся формулой: $T = t + 273$. Скорость хаотического (теплого) движения молекул характеризуется средней квадратичной скоростью

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$$

Уравнение состояния идеального газа в МКТ

$$P = nkT.$$

Уравнение состояния идеального газа

В состоянии термодинамического равновесия давление P и температура T газа принимают значения постоянные по всему объёму V сосуда. Связь между тремя параметрами состояния идеального газа (объёмом V , давлением P и температурой T) описывается уравнением состояния (или законом) Менделеева-Клапейрона.

$$PV = \nu RT = \frac{m}{M} RT,$$

Здесь m и M - масса и молярная масса газа.

Закон Авогадро

При нормальных условиях ($P = 1 \text{ атм} = 10^5 \text{ Па}$, $T = 273 \text{ К}$) 1 моль любого идеального газа занимает объём $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, ($22,4 \text{ л}$).

Закон Дальтона

Давление P смеси газов, химически невзаимодействующих между собой, равно сумме парциальных давлений компонентов смеси: $P = P_1 + P_2 + \dots + P_N$, где N - число газов в смеси, P_i - парциальное давление i -го газа ($i = 1, 2, \dots, N$), т.е. давление, которое производил бы каждый из газов, составляющих смесь, если удалить остальные газы из сосуда.

Квазистатические процессы

Каждое равновесное состояние газа данной массы m можно изобразить точкой на координатной плоскости P, V (вместо координат P, V можно использовать и другие пары P, T или V, T). Любой равновесный процесс, происходящий с газом, представляется на такой плоскости в виде линии. Неравновесный процесс невозможно изобразить графически.

Процессы, протекающие при постоянной массе газа и неизменном значении одного из параметров состояния газа (давление, объём или температура), принято называть изопроцессами. Например, процесс, происходящий при постоянной температуре,

называется изотермическим, при постоянном объёме – изохорическим, при постоянном давлении – изобарическим. Графики изотермических, изохорных и изобарных процессов в различных координатах представлены рисунках 1, 2 и 3, соответственно.

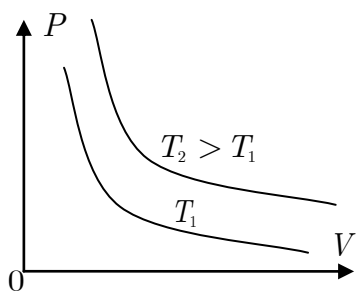


Рис.1

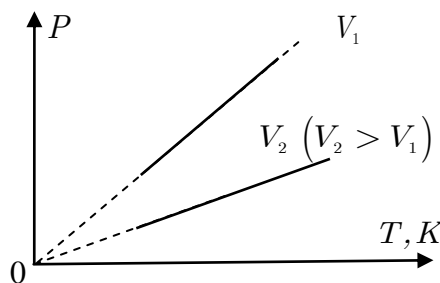


Рис.2

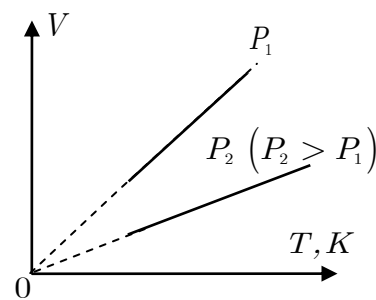


Рис.3

Внутренняя энергия идеального газа U.

Внутренняя энергия идеального газа U зависит только от температуры T и определяется формулой

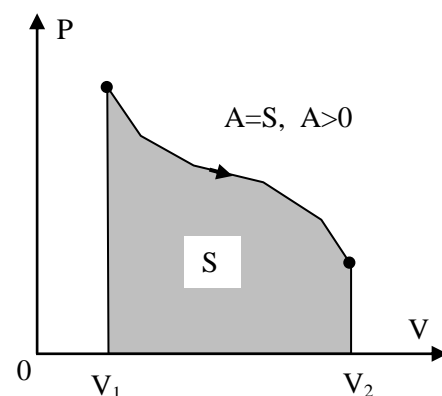
$$U = \frac{i}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T,$$

где ν - количество моль газа, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура газа, i - число степеней свободы молекулы газа. Для одноатомных газов (гелий, неон) $i=3$, для двухатомных газов (водород H_2 , азот N_2) $i=5$, для многоатомных газов (водяной пар H_2O , метан CH_4) $i=6$. Если температура идеального газа изменяется от начального значения T_1 до конечного T_2 , то изменение внутренней энергии ΔU определяется выражением

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{i}{2} \nu R (T_2 - T_1).$$

Работа газа в тепловом процессе A.

Для произвольного равновесного теплового процесса, описываемого некоторой зависимостью давления газа от объема $P(V)$, работа газа определяется «площадью» S под графиком процесса (см.рис.) в координатах P, V (площадь криволинейной трапеции, ограниченной прямыми $V=V_1$, $V=V_2$, $P=0$ и графиком функции $P(V)$). При расширении газа ($V_2 > V_1$) работа газа



положительна: $A = +S$. При сжатии газа ($V_2 < V_1$) работа газа отрицательна: $A = -S$. В

изохорном процессе ($V = const$) работа газа равна нулю ($A = 0$). Следует различать работу газа A и работу внешних сил над газом $A_{внеш}$. Для одного и того же процесса $A = -A_{внеш}$.

Количество теплоты Q (или ΔQ).

Энергию, полученную телом в процессе теплообмена, называют количеством теплоты. Будем считать, что $Q > 0$, если тело получает теплоту, и $Q < 0$, если тело теплоту отдает.

Теплоемкость.

Пусть при проведении теплового процесса тело получает (или отдает) количество теплоты ΔQ и его температура изменяется при этом на величину ΔT . Теплоемкостью тела в данном тепловом процессе называется величина

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

Теплоемкость одного и того же тела зависит от характера процесса. Молярной теплоемкостью тела называется величина

$$C_{\mu} = \frac{\Delta Q}{\nu \Delta T}.$$

Здесь ν - число молей тела. Для процесса, в котором теплоемкость остается постоянной: $Q = C \cdot \Delta T = C_{\mu} \cdot \nu \cdot \Delta T$.

Первый закон термодинамики.

Внутренняя энергия тела может изменяться при совершении работы и в процессе теплопередачи. Закон сохранения и превращения энергии, применительно к тепловым процессам, называется первым законом термодинамики и записывается в виде

$$Q = \Delta U + A.$$

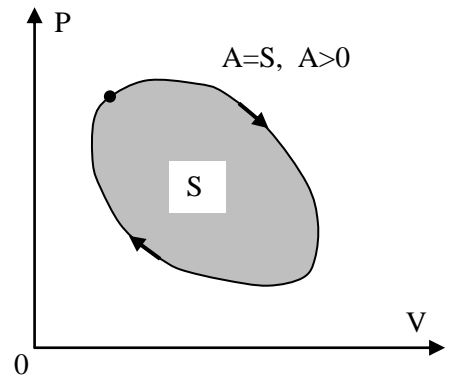
Первое начало термодинамики и молярная теплоемкость для процессов с участием идеального газа

Процесс	Первый закон термодинамики	Молярная теплоемкость
Изохорный	$Q = \Delta U, A = 0$	$C_{\mu} = C_V = \frac{i}{2} R$
Изобарный	$Q = \Delta U + A, A = P \cdot \Delta V$	$C_{\mu} = C_P = \frac{i}{2} R + R$
Изотермический	$Q = A, \Delta U = 0$	$C_{\mu} = \infty$
Адиабатный	$Q = 0, A = -\Delta U$	$C_{\mu} = 0$

Тепловые машины

Круговым процессом (или циклом) называется термодинамический процесс с телом, в результате совершения которого тело, пройдя ряд промежуточных состояний, возвращается в исходное состояние. Графиком равновесного цикла является замкнутая кривая.

В равновесном цикле работа тела (газа) за цикл $A_{\text{цикл}}$ по модулю равна «площади» фигуры, ограниченной графиком процесса в координатах P, V . Работа газа положительна, если цикл проходит по часовой стрелке (такой цикл называется прямым) и отрицательна, если направление обхода цикла противоположное.



В круговом процессе газ возвращается в исходное состояние, т.е. в состояние с начальной внутренней энергией. Изменение внутренней энергии за цикл равно нулю $\Delta U_{\text{цикл}} = 0$.

На некоторых участках прямого цикла тело (газ) получает теплоту от окружающих тел («нагревателя»), а на некоторых участках отдает теплоту «холодильнику». Из первого закона термодинамики следует, что работа тела (газа) за цикл $A_{\text{цикл}}$ связана суммарными количествами полученной теплоты Q^+ ($Q^+ > 0$) и отданной теплоты Q^- ($Q^- > 0$) соотношением

$$A_{\text{цикл}} = Q^+ - Q^-.$$

Коэффициентом полезного действия (КПД) прямого цикла называется величина

$$\eta = \frac{A_{\text{цикл}}}{Q^+} = \frac{Q^+ - Q^-}{Q^+} = 1 - \frac{Q^-}{Q^+}.$$

Французский ученый С.Карно установил, из всех тепловых машин, работающих в контакте с нагревателем, имеющим абсолютную температуру T_1 , и холодильником, имеющим абсолютную температуру T_2 ($T_2 < T_1$), максимально возможный КПД есть

$$\eta_k = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Это достигается, если рабочее тело тепловой машины совершает *цикл Карно*, т.е. цикл, состоящий из двух адиабат и двух изотерм с температурами T_1 и T_2 .

Агрегатные состояния и фазовые переходы

Основные агрегатные состояния вещества – твердое, жидкое и газообразное. Фазой называется физически однородная часть вещества, отделенная от других частей границей раздела. Например, вещество вода может существовать в виде льда, собственно воды и пара.

Если с телом происходит процесс, в котором происходит теплообмен, изменение температуры, но агрегатное состояние вещества не изменяется, расчет количества теплоты Q для этого процесса производится по формуле

$$Q = cm\Delta T,$$

где c - удельная теплоемкость вещества в этом агрегатном состоянии, m - масса вещества, ΔT - изменение температуры вещества.

При заданном давлении существует определенная температура, при которой две фазы вещества находятся в равновесии и могут переходить друг в друга при этой температуре. Например, фазовое равновесие между льдом и водой при внешнем давлении $P_0 = 1 \text{ атм} = 10^5 \text{ Па}$ осуществляется при температуре $t_0 = 0^\circ\text{C}$. А вот равновесие между паром и водой при давлении $P_0 = 1 \text{ атм} = 10^5 \text{ Па}$ наступит при температуре $t = 100^\circ\text{C}$.

При изменении внешних параметров (температуры, давления), подвода или отвода теплоты, агрегатное состояние вещества (или его части) может изменяться, т.е. становится возможным переход вещества из одного состояния в другое (фазовый переход). Пока одна фаза полностью не перейдет в другую, температура будет оставаться постоянной, несмотря на подвод или отвод теплоты. Основные фазовые переходы: плавление и кристаллизация, испарение (парообразование) и конденсация. При плавлении и испарении теплота поглощается, при кристаллизации и конденсации теплота выделяется.

Чтобы расплавить кристаллическое тело массой m , надо подвести количество теплоты

$$Q = \lambda m,$$

где λ - удельная теплота плавления. Плавление (кристаллизация) происходит при постоянной температуре, называемой температурой плавления (таяния).

Для превращения в пар жидкости массой m требуется подвести количество теплоты

$$Q = r m,$$

где r - удельная теплота парообразования. Равновесное испарение (конденсация) происходит при постоянной температуре, называемой температурой кипения.

Работой твердого тела или жидкости обычно можно пренебречь, что означает, что приведенные выше формулы для Q можно использовать и для расчета изменения внутренней энергии ΔU (это следует из первого закона термодинамики).

При сгорании топлива массой m выделяется количество теплоты

$$Q = qm,$$

где q - удельная теплота сгорания топлива.

Уравнение теплового баланса – в теплоизолированной системе энергия, отданная в виде теплоты одними телами, равна энергии, полученной другими телами:

$$Q_{1,отд} + Q_{2,отд} + Q_{3,отд} + \dots = Q_{1,пол} + Q_{2,пол} + Q_{3,пол} + \dots$$

Основные используемые при расчетах величины:

Удельная теплоемкость льда $c_{л} = 2100 \text{ Дж} / (\text{кг} \cdot \text{К})$.

Температура плавления льда при давлении $P_0 = 10^5 \text{ Па}$ равна $t_{пл} = 0^\circ \text{C}$.

Удельная теплота плавления (таяния) льда $\lambda_{л} = 3,34 \cdot 10^5 \text{ Дж} / \text{кг}$.

Удельная теплоемкость воды $c_{в} = 4200 \text{ Дж} / (\text{кг} \cdot \text{К})$.

Температура кипения воды при давлении $P_0 = 10^5 \text{ Па}$ равна $t_{кип} = 100^\circ \text{C}$.

Удельная теплота парообразования воды $r_{в} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ Дж} / \text{кг}$.

Пар

В тех случаях, когда газ образуется в результате испарения жидкости или может конденсироваться, его называют паром.

Насыщенным паром называется пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью: число молекул, испаряющихся с поверхности жидкости в единицу времени, равно числу возвращающихся молекул.

Считая насыщенный пар идеальным газом, для плотности насыщенного пара $\rho_{н.п.}$ и его давления $P_{н.п.}$ имеем

$$\rho_{н.п.} = \frac{P_{н.п.} M_{п}}{RT},$$

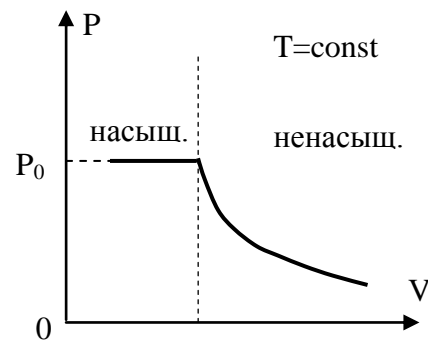
где T - температура пара.

Плотность насыщенного пара и его давление зависят только от температуры жидкости и пара, т.е. при данной температуре не зависят от объема пара (!).

Давление пара $P_{п}$ при некоторой температуре T не может превышать давление насыщенного пара $P_{н.п.}(T)$ при этой температуре: $P_{п}(T) \leq P_{н.п.}(T)$.

Давление насыщенных паров воды при температуре $t = 100^\circ \text{C}$ ($T = 373\text{K}$) равно $P_0 = 10^5 \text{ Па}$.

Если при постоянной температуре медленно увеличивать объем сосуда, в котором находятся жидкость и её насыщенный пар, то плотность пара и его давление будут оставаться постоянными, т.е. пара будет все больше, а жидкости все меньше. После того как вся жидкость превратится в пар, его плотность и давление начнут уменьшаться обратно пропорционально объему (см. рис.). Такой пар называется ненасыщенным. При обратном изотермическом сжатии ненасыщенного пара он превратится в насыщенный и начнется его конденсация.



В воздухе содержится водяной пар. Давление воздуха P складывается из парциальных давлений сухого воздуха $P_{с.в.}$ и паров воды $P_{п.}$:

$$P = P_{с.в.} + P_{п.}$$

Количество пара в воздухе описывается абсолютной и относительной влажностью. Абсолютной влажностью воздуха называется плотность водяных паров $\rho_{п.}$. Относительной влажностью воздуха называется величина

$$\varphi = \frac{P_{п.}}{P_{н.п.}} \cdot 100\% = \frac{\rho_{п.}}{\rho_{н.п.}} \cdot 100\%.$$

Здесь $P_{н.п.}$ - давление насыщенного водяного пара при той же температуре, что и $P_{п.}$.

При охлаждении ненасыщенного пара с абсолютной влажностью $\rho_{п.}$ до такой температуры T , при которой $\rho_{н.п.}(T) = \rho_{п.}$, начнется процесс конденсации. Эту температуру называют точкой росы (для данной абсолютной влажности $\rho_{п.}$).