

Лекция 1-10. Уравнение состояния идеального газа

Введение

(ДЗК: вся лекция)

На этой лекции мы рассмотрим термодинамический метод описания систем большого числа частиц. Примером такой системы является модель идеального газа – сильно разреженного газа пренебрежимо маленьких «шариков», упруго сталкивающихся между собой и со стенками сосуда. На лекции в большой степени повторяется школьный курс молекулярной физики.

§1. Основные физические величины

Количество вещества, молярная масса, масса молекулы. Для измерения большого количества частиц в молекулярной физике используется специальная физическая величина ν – количество вещества, единицей измерения которой является 1 моль. Один моль любого вещества содержит столько же структурных единиц (частиц), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$. Один моль – очень крупная «мерка», ей удобно пользоваться для характеристики систем, содержащих огромное количество структурных единиц, частиц, молекул. Эта «мерка» содержит примерно $6,022 \cdot 10^{23}$ штук частиц. Число, равное количеству частиц в 1 моле, называется числом Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Вообще говоря, в молях можно измерять все, что можно поштучно пересчитать, даже, например, число студентов в аудитории и т. д. Количество вещества ν (количество молей) находится по очевидной формуле $\nu = \frac{N}{N_A}$, где N – число частиц в системе.

Пример. Выразить количество жителей Земли в молях (в июне 2018 года на планете проживало примерно 7,6 млрд. человек).

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{7,6 \cdot 10^9}{6,022 \cdot 10^{23}} \approx 1,3 \cdot 10^{-14} (\text{моль}) = 0,013 (\text{пкмоль})$$

Масса частиц, взятых в количестве 1 моля, называется молярной массой M (единица измерения $[M] = 1 \text{ кг/моль}$). Умно-

жив числитель и знаменатель предыдущей формулы на *массу частицы* m_0 (например, на *массу молекулы*), получим

$$\nu = \frac{m_0 N}{m_0 N_A} = \frac{m}{M}, \text{ где } m - \text{масса всех частиц системы (масса газа),}$$

а $M = m_0 N_A$ – молярная масса (масса одного моля). Последняя формула может использоваться для нахождения массы молекулы.

Для измерения массы атома, молекулы применяются внесистемная единица измерения массы – *атомная единица массы*, или *дальтон* ($1 \text{ а.е.м.} = 1 \text{ да} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$). По определению, 1 а.е.м. равна $1/12$ массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$.

Поскольку ядро атома углерода состоит из 12 нуклонов (нуклон – общее название протонов и нейтронов, частиц, составляющих ядро атома), массы протона и нейтрона примерно равны, а масса электрона исчезающе мала при выбранном округлении, то 1 а.е.м. примерно равна массе одного нуклона в ядре атома углерода.

Для вычисления *массы молекулы* и *молярной массы* необходимы величины:

A_r – *относительная атомная масса* химического элемента показывает, во сколько раз данный атом тяжелее $1/12$ массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$, измеряется в а.е.м., берется из таблицы Менделеева;

M_r – *относительная молекулярная масса* показывает, во сколько раз данная молекула тяжелее $1/12$ массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$, измеряется в а.е.м., находится в соответствии с химической формулой *вещества*. Например, относительная молекулярная масса воды

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 (\text{а.е.м.}).$$

Теперь можно найти *массу молекулы*, «переведя» *атомную единицу массы* в килограммы, то есть $m_0 = M_r \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} (\text{кг})$, и *молярную массу* $M = M_r \cdot 10^{-3} (\text{кг/моль})$.

Пример. Вычислить массу молекулы и молярную массу воды. Воспользуемся только что найденной $M_r(H_2O) = 18$ (а.е.м.) Тогда $m_0 = 18 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 3,0 \cdot 10^{-26}$ (кг) и $M = 18 \cdot 10^{-3}$ (кг/моль).

Объем газа измеряется в кубометрах (m^3) и всегда равен объему сосуда, в котором находится газ.

Концентрация частиц (молекул) есть отношение числа частиц к объему, в котором они находятся, то есть $n = \frac{N}{V}$. Эта формула справедлива только при равномерном распределении молекул по всему объему. В случае неравномерного распределения частиц концентрация в окрестности данной точки: $n = \frac{dN}{dV}$.

Очевидно, что «обратные» формулы имеют вид:

$$N = nV \text{ и } N = \int_V n(\vec{r}) dV \text{ соответственно.}$$

Давление газа, находящегося в сосуде, на стенки сосуда есть результат ударов о стенки сосуда движущихся молекул газа, усредненный по времени $p = \frac{\langle F_{\perp} \rangle}{S}$. Измеряется в Паскалях

(Па), также используются внесистемные единицы давления: 1 мм рт. ст. = 133,32 Па; 1 атм = 760 мм рт. ст. = $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Температура – это мера *средней кинетической энергии поступательного движения молекул*. Абсолютная температура измеряется в Кельвинах (К) и со средней кинетической энергией связана постоянной Больцмана $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ (Дж/К), то есть

$$\langle W_k \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

В быту для измерения температуры используется температурная шкала Цельсия. Для перевода температуры в *абсолютную* применяется формула $T = t^{\circ}C + 273$, при этом нужно знать, что $1^{\circ}C = 1 K$, поэтому $\Delta T = \Delta t^{\circ}C$.

Давление, объем и температура называются *термодинамическими параметрами* и полностью описывают *состояние* газа.

§2. Уравнение состояния идеального газа

Основные положения молекулярно-кинетической теории:

1. Все вещества состоят из мельчайших частиц: ионов, атомов, молекул.
2. Эти частицы находятся в состоянии хаотического движения, которое никогда не прекращается.
3. Частицы вещества взаимодействуют друг с другом силами притяжения и отталкивания.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов связывает термодинамический (макро) параметр со средним значением квадрата скорости (микропараметр):

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle.$$
 Вывод этой формулы есть в каждом школьном учебнике по физике. С учетом определения кинетической энергии уравнение можно переписать также в виде
$$p = \frac{2}{3} n \langle W_k \rangle.$$

Уравнение состояния идеального газа. Подставляя «определение» температуры ($\langle W_k \rangle = \frac{3}{2} kT$) в основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов, получим

$$p = \frac{2}{3} n \frac{3}{2} kT = nkT, \text{ или } p = nkT, \text{ которое является уравнением}$$

состояния идеального газа, так как связывает между собой три термодинамические параметра. Чтобы объем явно входил в уравнение, подставим сюда концентрацию и выразим число молекул через количество вещества и число Авогадро. После элементарных преобразований
$$p = \frac{N}{V} kT = \frac{\nu N_A}{V} kT = \frac{m}{M} \frac{R}{V} T, \text{ где}$$

$R = N_A k = 8,3145 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ называется универсальной газовой постоянной, получим уравнение Менделеева–Клапейрона

$$pV = \nu RT \text{ или } pV = \frac{m}{M} RT, \text{ которое, по сути, также является}$$
 уравнением состояния идеального газа.

§3. Газовые законы

Все пять *газовых законов* являются прямым следствием уравнения Менделеева–Клапейрона и вытекают из него.

Закон Авогадро: один моль любого газа при нормальных условиях (давление $p = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, температура $t = 0^\circ\text{C}$ или $T = 273 \text{ К}$) занимает объем $22,4 \text{ л}$. Действительно,

$$V|_{\nu=1 \text{ моль}} = \frac{m}{M} \frac{RT}{p} = 0,0224141 \text{ м}^3 \approx 22,4 \text{ л}.$$

Пример. Аргон находится при нормальных условиях в сосуде объемом $33,6 \text{ л}$. Какое количество вещества находится в сосуде?

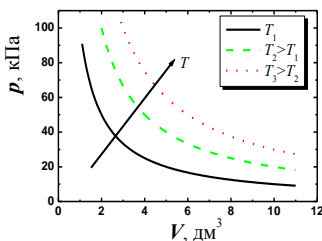
Из уравнения Менделеева–Клапейрона выражаем количество вещества $\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,0336}{8,31 \cdot 273} \text{ м}^3 \approx 1,5 \text{ (моль)}$. Впро-

чем, этот ответ можно было получить устно, если догадаться, что заданный объем ровно в полтора раза больше объема одного моля (по закону Авогадро), а сорт газа значения не имеет.

Закон Бойля-Мариотта. В течение обратимого процесса, происходящего в газе при постоянной массе газа и постоянной температуре ($m = \text{const}$, $T = \text{const}$), произведение давления на объем остается постоянным, то есть $pV = \text{const}$. Это означает,

что для любых двух состояний газа $p_1 V_1 = p_2 V_2$. График этого процесса в $p - V$ координатах, представляющий собой гиперболу ($p = \frac{\text{const}}{V}$), показан на рисунке, а константа легко угадывается из уравнения Менделеева–Клапейрона. Процесс, происходящий при постоянной температуре, называется изотермическим, а соответствующая ему кривая – изотермой.

Необходимо также уметь рисовать графики изотермического процесса в $p(T)$ и $V(T)$ осях.



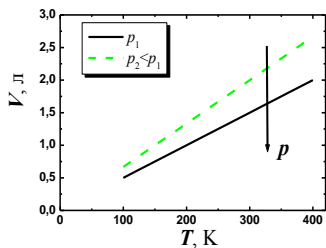
Закон Гей-Люссака. В течение обратимого процесса, происходящего в газе при постоянной массе газа и постоянном давлении ($m = \text{const}$, $p = \text{const}$), отношение объема к температуре

остается постоянным, то есть

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

Это означает, что для любых двух состояний газа $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$.

График этого процесса в $V - T$ координатах, представляющий собой отрезок прямой, проходящей через начало

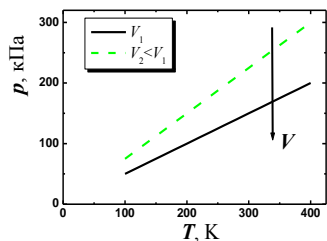


координат ($V = \text{const} T$), показан на рисунке, а константа легко угадывается из уравнения Менделеева–Клапейрона. Процесс, происходящий при постоянном давлении, называется изобарным, а соответствующая ему кривая – изобарой.

Необходимо также уметь рисовать графики изобарного процесса в $p(V)$ и $p(T)$ осях.

Закон Шарля. В течение обратимого процесса, происходящего в газе при постоянной массе газа и постоянном объеме ($m = \text{const}$, $V = \text{const}$), отношение давления к температуре

остается постоянным, то есть $\frac{p}{T} = \text{const}$. Это означает, что для



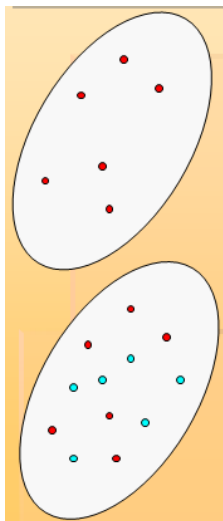
любых двух состояний газа $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$.

График этого процесса в $p - T$ координатах, представляющий собой отрезок прямой, проходящей через начало координат ($p = \text{const} T$), показан на рисунке, а константа легко угадывается из уравнения Менделеева–Клапейрона.

Процесс, происходящий при постоянном объеме, называется изохорным, а соответствующая ему кривая – изохорой.

Необходимо также уметь рисовать графики изохорного процесса в $p(V)$ и $V(T)$ осях.

Закон Дальтона о парциальных давлениях смеси газов.



Пусть в сосуде находится идеальный газ. Молекулы газа, сталкиваясь со стенками сосуда, производят давление на них. Теперь в этот же сосуд добавим газ другого сорта, газ, состоящий из других частиц. Поскольку идеальный газ это достаточно разреженный газ, то молекулы второго газа никак не повлияют на столкновение молекул первого газа со стенками сосуда, то есть давление молекул первого газа на стенки сосуда не изменится после добавления второго газа. *Давление молекул одной компоненты в смеси газов на стенки сосуда называется парциальным давлением (от англ. part – часть): оно равно давлению, которое оказывал бы этот газ, если бы находился в со-*

суде один. Очевидно, что общее давление смеси газов больше, чем парциальные давления каждой компоненты, и равно сумме парциальных давлений $p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$. Этот закон носит имя Дальтона.

В школе этот материал изучался в 10-м классе, так что более подробно его можно прочитать в школьном учебнике «Физика-10».

Литература.

1. Матвеев А. Н. Молекулярная физика, М., Высш. шк., 1987
2. Трофимова. Курс физики
3. Савельев. Курс физики, т.1