

Лекция 7

***Молекулярная физика
и термодинамика***

§§ Введение

Термодинамика или общая теория теплоты, изучает общие свойства макроскопических систем, отвлекаясь от микроскопического строения вещества (энергетический подход).

Она изучает только **равновесные** состояния тел, а также медленные процессы – равновесные состояния, непрерывно следующие друг за другом.

Молекулярная физика

изучает строение и свойства вещества, исходя из атомно-молекулярного представления и рассматривает теплоту как беспорядочное движение атомов и молекул

(статистический подход)

МФ также называют **молекулярно-кинетической теорией** строения вещества.

При нормальных условиях

- 1) В 1 см^3 воздуха содержится
 $27\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000 = 2,7 \cdot 10^{19}$
молекул
- 2) средняя скорость движения молекул
 $\approx 500 \text{ м/с}$ и она растет с увеличением
температуры
- 3) средняя длина свободного пробега
молекул $\approx 10^{-7} \text{ м}$
- 4) за 1 с молекула испытывает около
5 млрд. столкновений

§§ Термодинамическая система

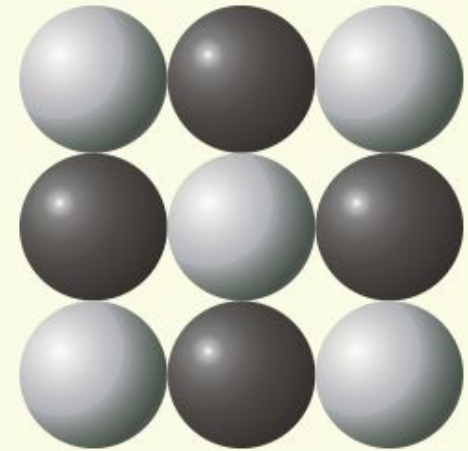
это совокупность макроскопических тел, обменивающихся энергией между собой и с другими телами

Физические величины, характеризующие состояние термодин. системы называются **термодинамическими параметрами**

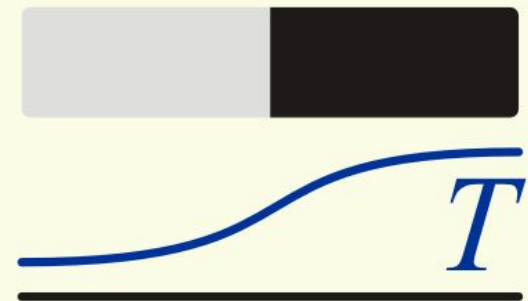
Любое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного параметра, называется **термодинамическим процессом**

Температура – физическая величина,
характеризующая состояние
термодинамического равновесия
макроскопической системы

В неравновесном состоянии
система может
характеризоваться
несколькими температурами



или их распределениями.



Давление – физическая величина,
равная отношению силы, действующей
по нормали на некоторую площадку
к величине этой площадки

$$P = \frac{dF_n}{dS}$$

Удельный объем – величина, обратная
к плотности

$$v = \frac{dV}{dm} = \frac{1}{\rho}$$

если $\rho = \text{const}$, то систему характеризуют
общим объемом V

§§ Уравнение состояния

Состояние некоторой массы газа определяется тремя ТД параметрами:

p – давление, V – объем, T – температура

Уравнение состояния устанавливает связь между ними:

$$f(p, V, T) = 0 \quad \text{или} \quad pV = f(V, T)$$

В настоящее время предложено много (**более 100**) уравнений состояния, различающихся точностью и сложностью

§§ Идеальный газ

это модель среды (как с.м.т. или а.т.т.), определяемая положениями:

- 1) суммарный объем молекул газа пренебрежимо мал (по сравнению с объемом сосуда)
- 2) между молекулами отсутствуют силы взаимодействия
- 3) столкновения между молекулами и стенкой – абсолютно упругие

Нормальные условия

$$P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм Нг} \approx 10^5 \text{ Па}$$

Физическая атмосфера: Па

Техническая атмосфера: $0,980665 \cdot 10^5 \text{ Па}$

Температура: $T = 273,15 \text{ К} (0 \text{ °С})$

Стандартные условия (химия) :

$$P = 1 \text{ атм}, T = 298,15 \text{ К} (25 \text{ °С})$$

Многие газы при НУ, а также при низком давлении и при высокой температуре, можно считать идеальными

$$PV = \frac{N}{N_A} RT \Rightarrow P = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T \Rightarrow \boxed{P = nk_B T}$$

$$n = \frac{N}{V} \text{ – концентрация молекул, м}^{-3}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К – } \underline{\text{постоянная}} \\ \underline{\text{Больцмана}}$$

Замечание

Уравнение Менделеева–Клапейрона оказывается справедливым только при малой плотности реального газа

$$\rho \rightarrow 0, V_m = V/\nu \rightarrow \infty$$

Обратная величина к объему одного моля газа ($1/V_m$) – малая

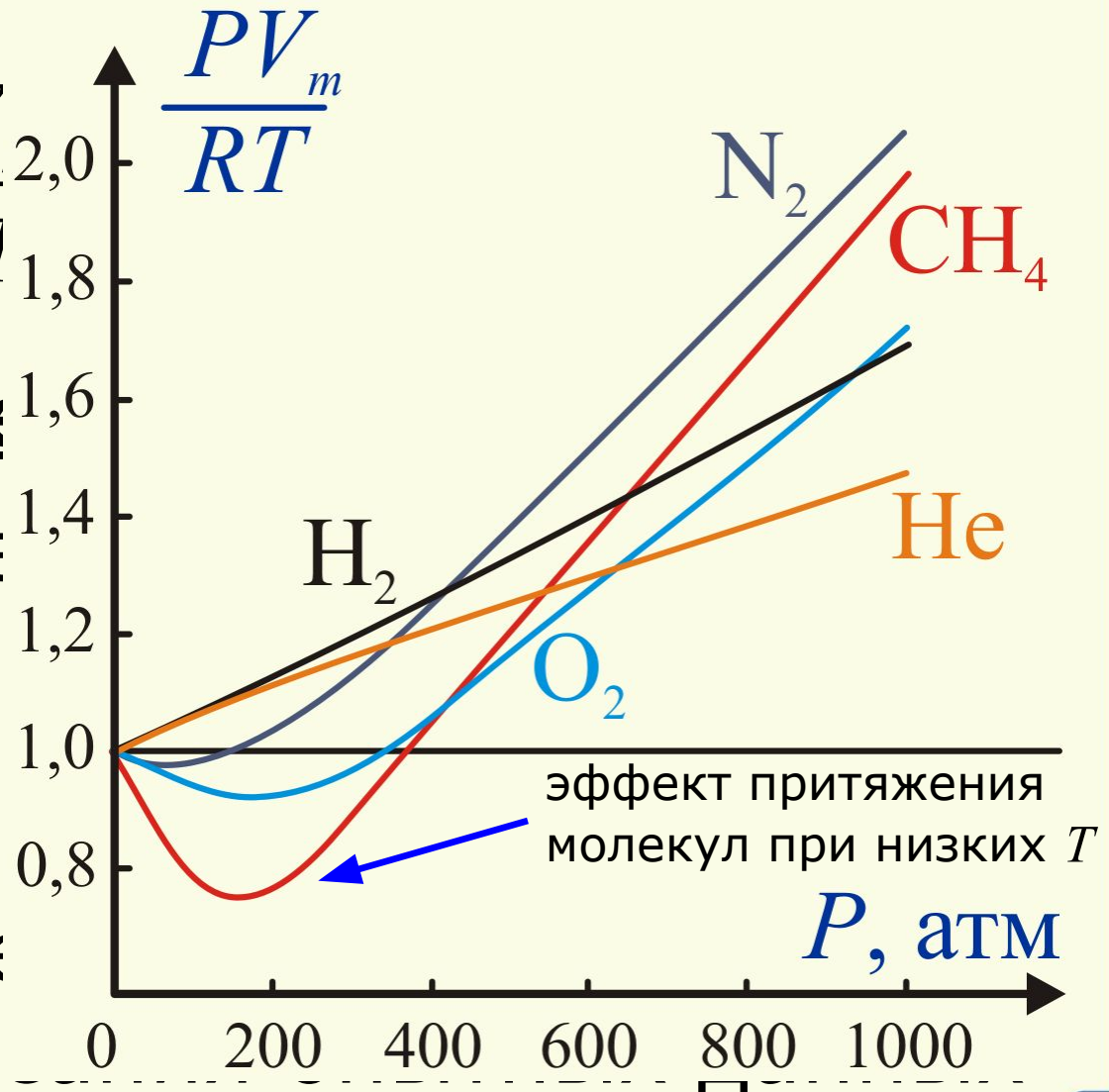
$$PV_m = RT \Rightarrow \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{RT} + \frac{C(T)}{RT^2} + \dots$$

это **вириальное**

(уравнение Камерлинг-Онnes)

$$B(T), C(T), \dots$$

их число и значения
наилучшего опи



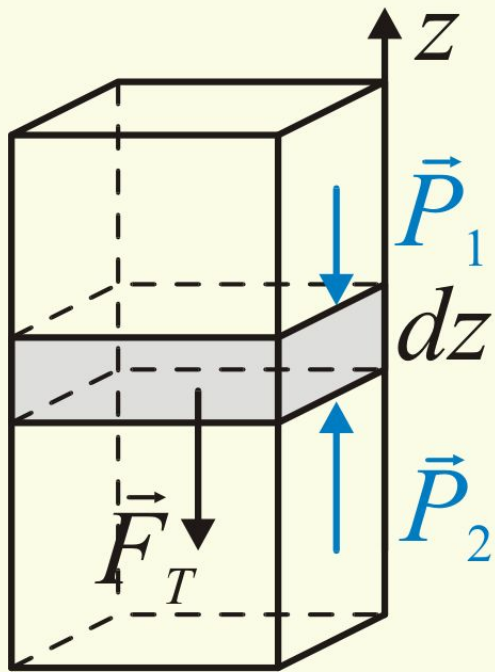
§§ Барометрическая формула

Если на газ в сосуде действует сила, то концентрация молекул установится в результате действия «противоположных» факторов:

- 1) внешнее воздействие
- 2) хаотическое движение молекул

Пусть температура газа постоянна.

Пусть на газ действует сила тяжести, которая не меняется с высотой.



Пусть

S – площадь основания

$$z : [P_2 - P_1]S - (n dz S) m_0 g = 0$$

m_0 – масса одной молекулы

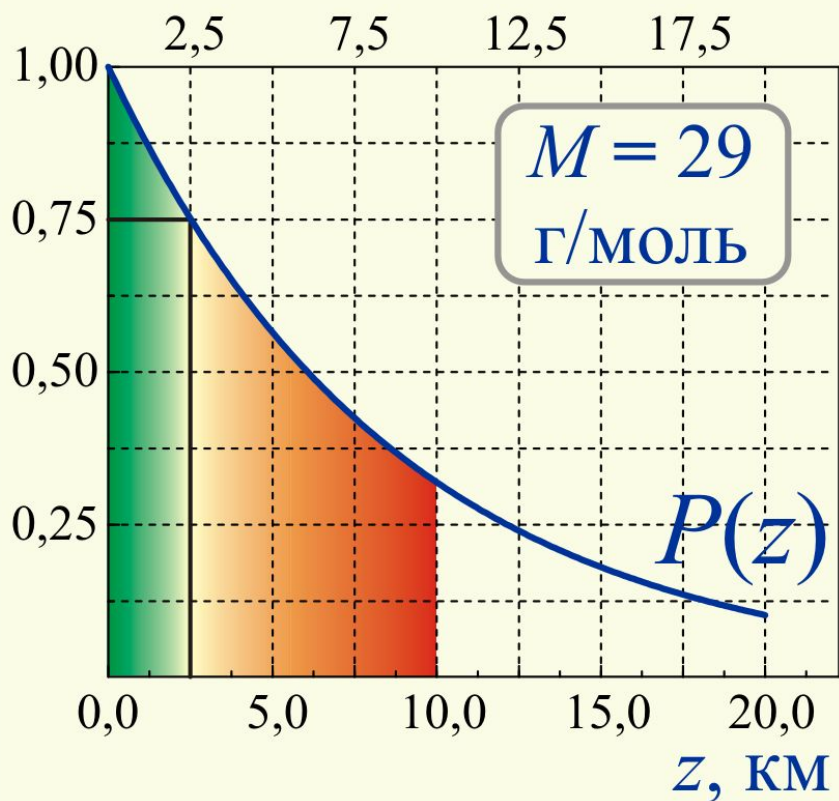
$$[n(z)k_B T - n(z + dz)k_B T] - n(z)dz m_0 g = 0$$

$$-\frac{dn}{dz} k_B T = n(z) m_0 g \Rightarrow \frac{dn}{n} = -\frac{m_0 g dz}{k_B T}$$

вычислим интеграл от обеих частей

$$\ln n = -\frac{m_0 g}{k_b T} z + \text{const}$$

Пусть $n(0) = n_0$, тогда $n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 g z}{k_B T}\right)$



$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{m_0 g z}{k_B T}\right)$$

барометрическая
формула,

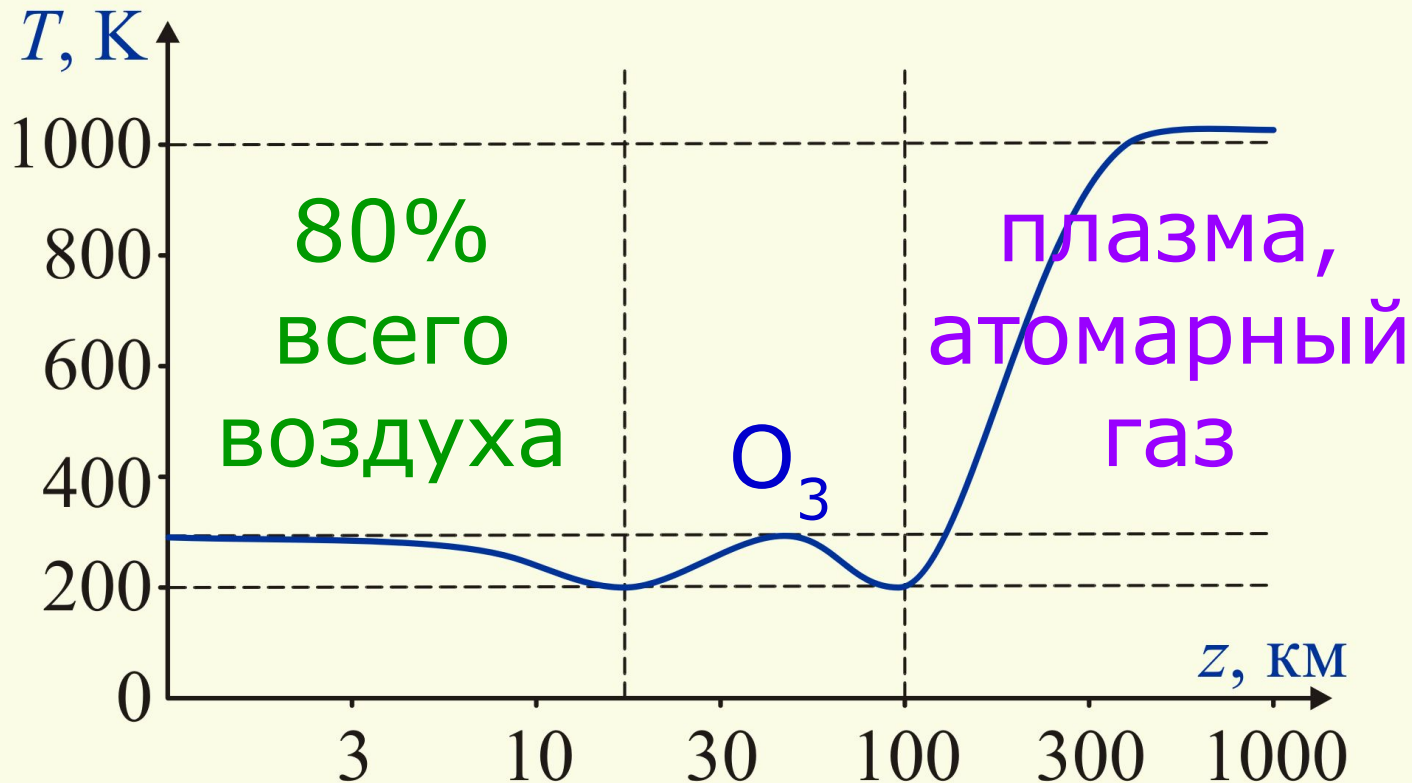
P убывает с высотой

Замечания:

1) в неоднородном поле

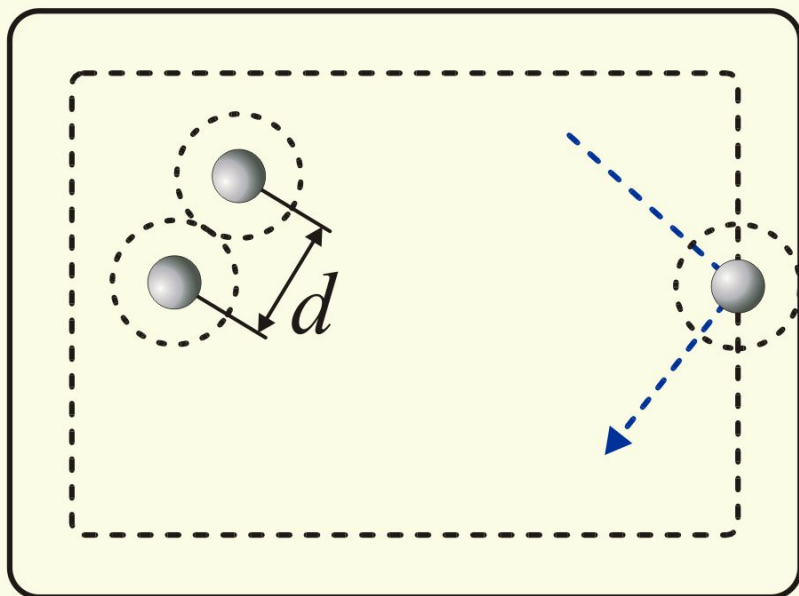
$$dn(x, y, z) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{k_B T}\right) dx dy dz$$

2) температура изменяется с высотой



§§ Учет объема молекул

На очень малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания



V – объем сосуда
 N – число молекул
 V_{\min} – объем всех молекул (эффективный)

$V - V_{\min}$ – объем, доступный для движения молекул

Основное уравнение МКТ:

$$P = n' k_B T = \frac{N}{V - V_{\min}} k_B T$$

или

$$P(V - V_{\min}) = \frac{N}{N_A} RT$$

Пусть b – минимальный объем 1 моля
(**объемная поправка**)

тогда

$$P(V - \nu b) = \nu RT \quad - \quad \underline{\text{уравнение Дюпре}}$$

Газ	b , см ³ /МОЛЬ
Ne	17,09
He	23,70
H ₂	26,61
NO	27,89
H ₂ O	30,49
O ₂	31,83
Ar	32,19
NH ₃	37,07
N ₂	39,13
Kr	39,78
CO	39,85
CO ₂	42,67
CH ₄	42,78
NO ₂	44,24
Xe	51,05
Cl ₂	56,22
SO ₂	56,36
C ₂ H ₆	63,80
C ₃ H ₈	84,45

Величина b обычно принимает значения 15–60 см³/моль

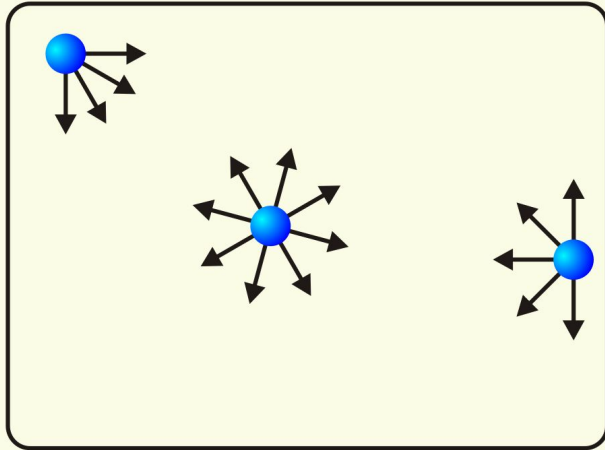
Например, в 1 м³ воздуха при н.у. содержится ≈ 40 моль газа и собственный объем молекул $\approx 1,4$ литра (0,14 %)

При увеличении температуры b уменьшается вместе с радиусом зоны ограждения.

$$d \approx 10^{-9} - 10^{-10} \text{ м}$$

§§ Внутреннее давление

На больших расстояниях между молекулами действуют силы притяжения



В центре – практически уравновешены.

Вблизи стенки – сила направлена к центру.

Следовательно, давление реального газа **выше давления идеального газа**, но **на стенку** такой газ оказывает **меньшее давление**.

Пусть x – расстояние от стенки сосуда,
 $U(x)$ – потенциальная энергия молекулы
согласно распределению Больцмана

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right)$$

n_0 – концентрация молекул в точке, где
 $U = U_{\min} = 0$ (центр объема)

Давление газа на стенку ($x = 0$):

$$P = n(0) k_B T = n_0 k_B T \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right)$$

Концентрация молекул возле стенки

$$n_0 = \frac{N}{V - \nu b} \quad V - \text{объем сосуда}$$

Тогда

$$P(V - \nu b) = \nu RT \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right)$$

Сила, действующая на пристеночную молекулу пропорциональна числу молекул газа N , и, следовательно, U_0 – тоже

$$U_0 = \alpha \frac{N}{V} \Rightarrow \frac{U_0}{k_B T} = \frac{\alpha N N_A}{V R T} = \frac{\nu a}{V R T}$$

$$P(V - \nu b) = \nu RT \exp\left(-\frac{\nu a}{VRT}\right)$$

– уравнение Дитеричи

a – константа для данного газа

	He	H ₂	N ₂	O ₂	Ar	Ne	Cl ₂	CO ₂	H ₂ O
$a, 10^{-3}$ Па·м ⁶ /моль ²	34	24	135	136	134	209	650	361	554

Если $\nu a \ll VRT$, то $\exp\left(-\frac{\nu a}{VRT}\right) \approx 1 - \frac{\nu a}{VRT}$

$$P(V - \nu b) = \nu RT - \frac{\nu^2 a}{V}$$

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V(V - \nu b)} \right) (V - \nu b) = \nu RT$$

Если $V \gg \nu b$, то получаем

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT$$

– **уравнение Ван-дер-Ваальса**

P – давление газа на стенку сосуда

$$P' = \frac{v^2 a}{V^2} \text{ – } \underline{\underline{\text{внутреннее давление}}}$$

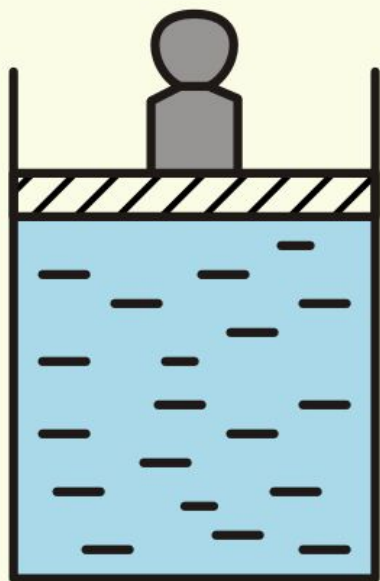
$P + \frac{v^2 a}{V^2}$ – давление газа при исчезновении сил притяжения между молекулами.

При пренебрежении внутренним давлением и объемной поправкой оно переходит в уравнение

$$PV = \nu RT$$

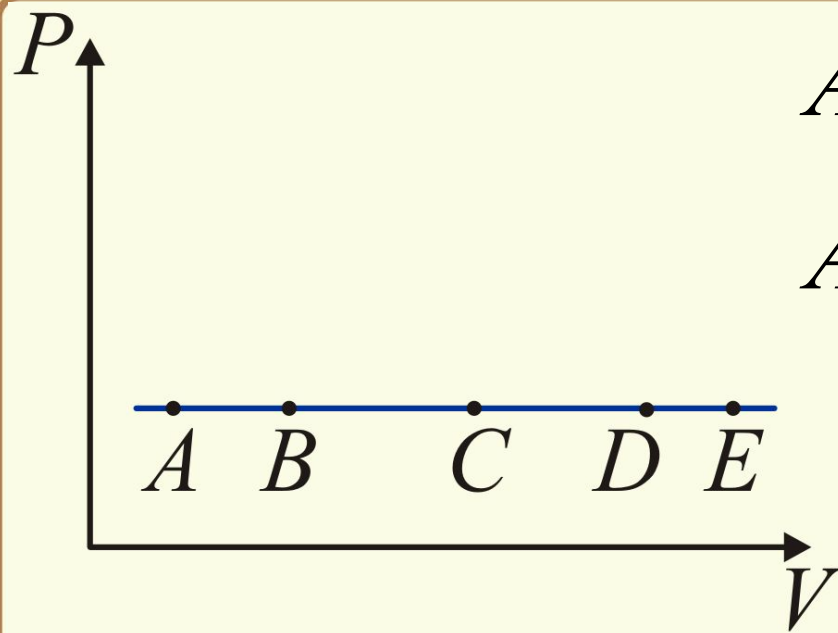
§§ Изобары реального газа

Каждый реальный газ представляет собой ненасыщенный (перегретый) пар, т.е. при соответствующем понижении температуры он конденсируется, превращаясь в жидкость или кристалл



Рассмотрим воду, налитую в сосуд, закрытый подвижным поршнем ($P = \text{const}$)

Будем подводить теплоту, начиная с $T = 273 \text{ К}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$)



A: жидкость, $T = 273 \text{ K}$

A-B: расширение
жидкости при
нагревании

При дальнейшем подведении тепла вода начинает испаряться (т.*B*, $T = 373 \text{ K}$) и объем, занятый водой и паром начинает быстро расти.

Температура, при этом, остается постоянной (изотерма = изобаре)

C: $T = 373 \text{ K}$

В сосуде – жидкость и влажный пар
(содержит капельки жидкости,
увлеченные с поверхности)

D: $T = 373 \text{ K}$

Это точка конденсации пара.

В сосуде – сухой насыщенный пар
(капелек не содержит)

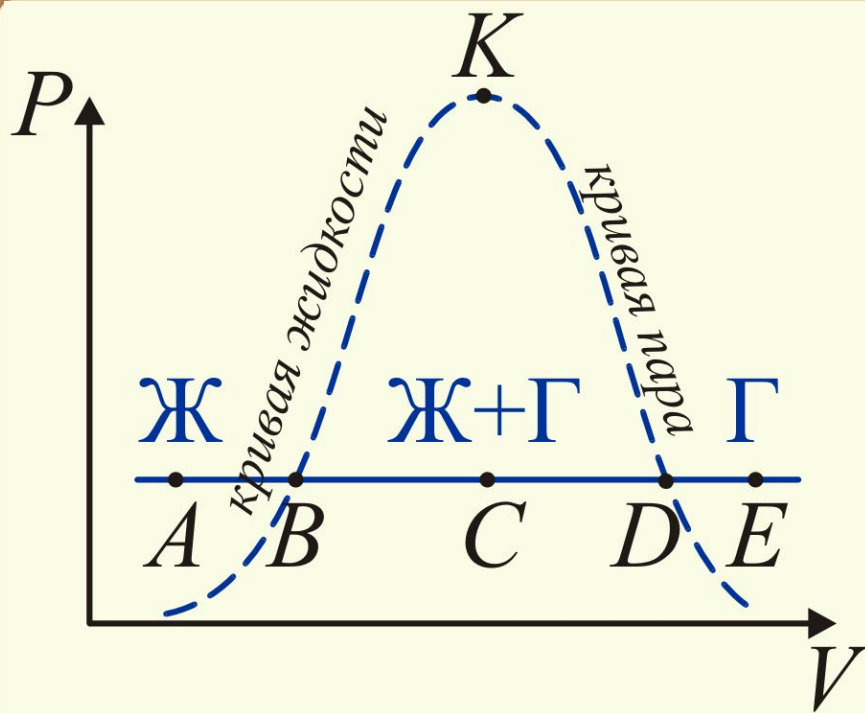
E: При дальнейшем увеличении
температуры пар становится
ненасыщенным (перегретым)

Кипение и конденсация – фазовые переходы I-го рода, сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты, изменением состояния и объема.

Теплота, выделяющаяся при ФП I-го рода (**скрытая теплота**) – энергия, равная отрицательной потенциальной энергии притяжения молекул

Замечание о критической точке

Чем больше давление, тем больше расширяется жидкость, прежде чем закипеть (участок *AB*).

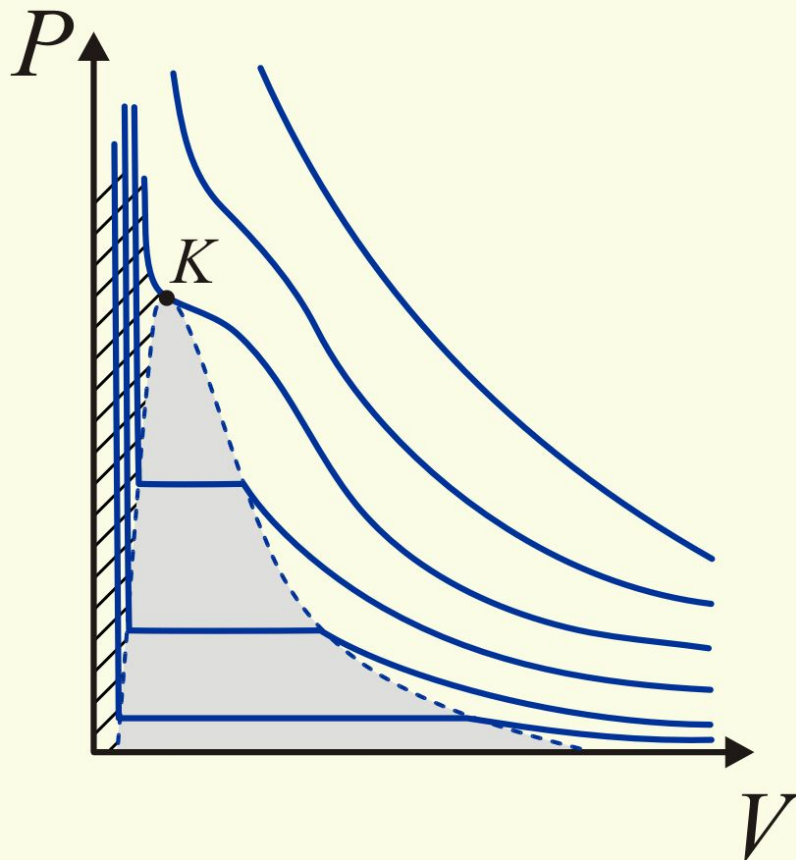


Точки кипения (B) и конденсации (D) сближаются при увеличении давления.

Существует **критическая точка** K , характеризующаяся T_K , V_K , P_K , в которой **исчезает** различие между жидким и парообразным состоянием вещества.

§§ Изотермы реального газа

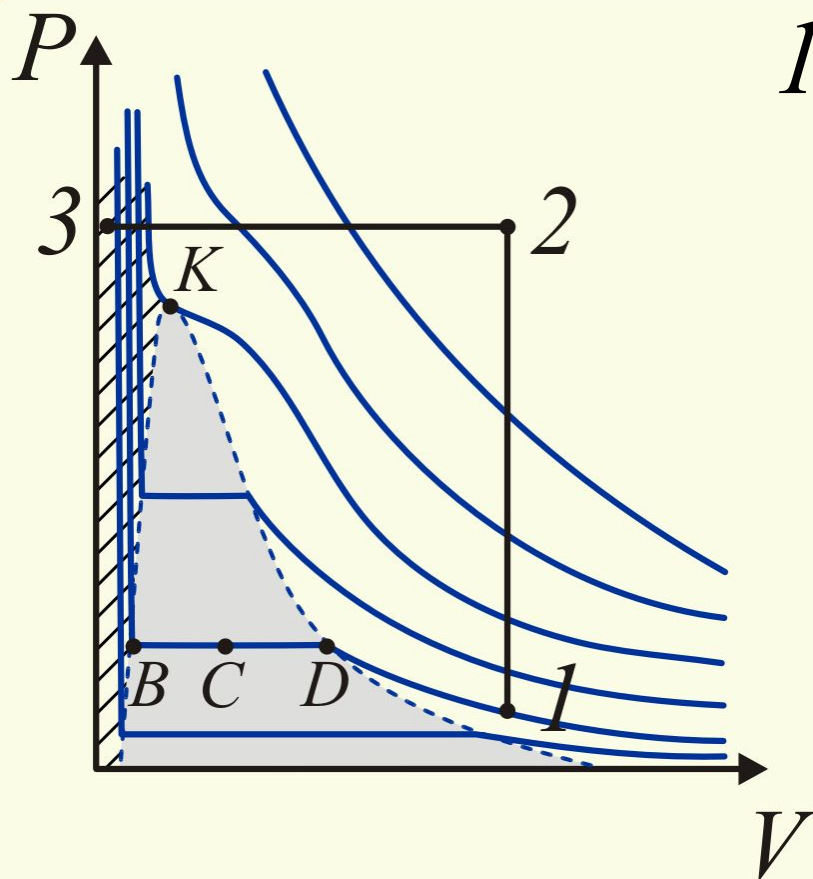
Рассмотрим диаграмму Эндрюса – семейство реальных изотерм.



Пунктир – область двухфазных состояний.

Штриховка – область жидкой фазы

При $T > T_K$ нет жидкой фазы при любом сжатии.



1-2-3 – переход
пар-жидкость,
минуя двухфазную
область.

Участок BD – область
фазового перехода
($P, T = \text{const}$)

Рассмотрим т.С и определим содержание
жидкой и газообразной фазы

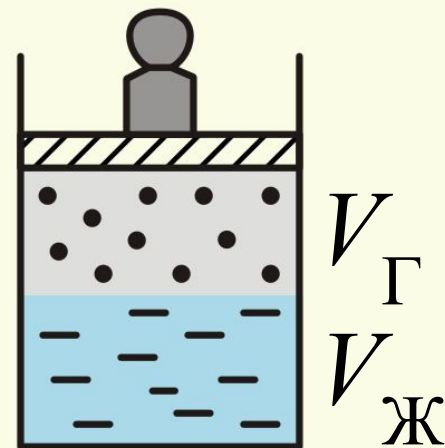
Пусть V_{Γ}, m_{Γ} – объем и масса газа,

$V_{\text{Ж}}, m_{\text{Ж}}$ – объем и масса жидкости

Тогда

$$V_C = V_{\text{Ж}} + V$$

$$= \frac{m_{\text{Ж}}}{m_{\Gamma} + m_{\text{Ж}}} V_B + \frac{m_{\Gamma}}{m_{\Gamma} + m_{\text{Ж}}} V_D$$



(т.к. эта функция должна быть линейной и в крайних точках совпадать с V_B и V_D)

$$\Rightarrow (m_{\text{Ж}} + m_{\Gamma}) V_C = m_{\text{Ж}} V_B + m_{\Gamma} V_D$$

$$m_{\text{Ж}} (V_C - V_B) = m_{\Gamma} (V_D - V_C)$$

ИЛИ

$$\frac{m_{\text{Ж}}}{m_{\Gamma}} = \frac{V_D - V_C}{V_C - V_B}$$

– **правило**
рычага

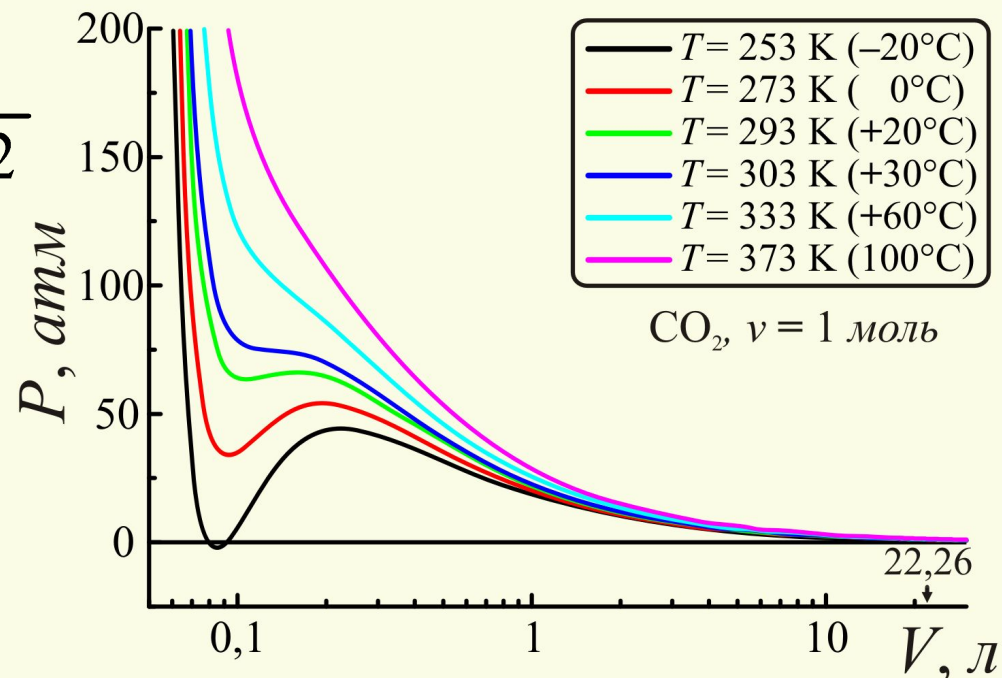
§§ Изотермы Ван-дер-Ваальса

Рассмотрим уравнение состояния

$$\left(P + \frac{v^2 a}{V^2} \right) (V - vb) = vRT$$

$$P(V) = \frac{vRT}{V - vb} - v^2 \frac{a}{V^2}$$

– функция,
определяющая
вид изотерм



§§ Об уравнениях состояния

Для описания состояния газа в широком интервале P , V , T необходимо пользоваться таблично заданным УС.

Для функциональной зависимости требуется не менее 5 индивидуальных параметров.

Из рассмотренных уравнений наиболее точными являются вириальное и уравнение Дитеричи.

Уравнение ВДВ хорошо описывает состояние газа при низком давлении и $T > T_K$

Для сжатых газов уравнение оправдано в немногих случаях (CO_2 , N_2 , этилен)

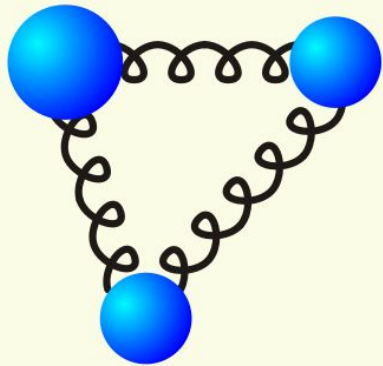
Поведение плотных газов и жидкостей оно описывает **только качественно**.

Для описания существенных сторон физических явлений мы будем использовать **только** уравнение Менделеева–Клапейрона.

§§ Степени свободы молекулы

Число независимых координат, полностью определяющих положение тела в пространстве, называется **числом степеней свободы**.

Рассмотрим многоатомную молекулу



Пусть атомы в молекуле не располагаются на одной прямой и связи между ними не жесткие

Энергия молекулы: $E = E_k + E_p$

$$= \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} + \frac{J\omega_x^2}{2} + \frac{J\omega_y^2}{2} + \frac{J\omega_z^2}{2}$$

$$i_{\text{пост}} = 3$$

$$i_{\text{вращ}} = 3$$

$$+ \sum_{i_{\text{кол}}} (E_k + E_p)$$

колебательные
степени свободы

Поскольку положения N атомов в молекуле определяют $3N$ координат, то

$$i_{\text{кол}} = 3N - (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}})$$

гипотеза Больцмана (з-н Максвелла)

в т.с., находящейся в состоянии равновесия, на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится энергия $\frac{1}{2}k_B T$ и $k_B T$ – на каждую колебательную.

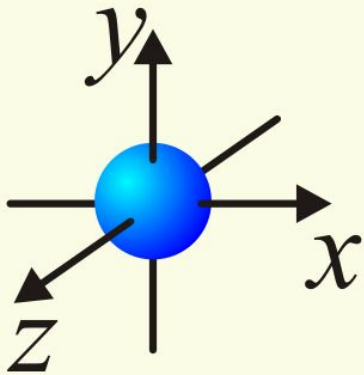
Средняя энергия молекулы:

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} k_B T$$

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{кол}}$$

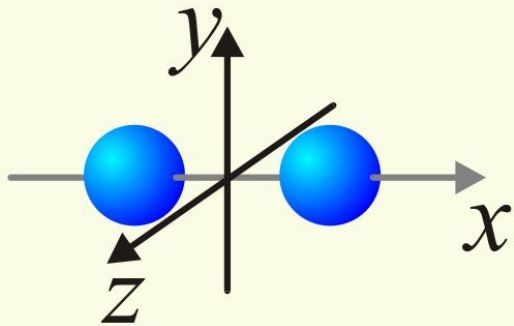
Пример: одноатомная молекула

$i = 3$ (только поступ. движение)



$$E = \frac{3}{2} k_B T$$

Пример: двухатомная молекула
с жесткой связью



$i = 5$

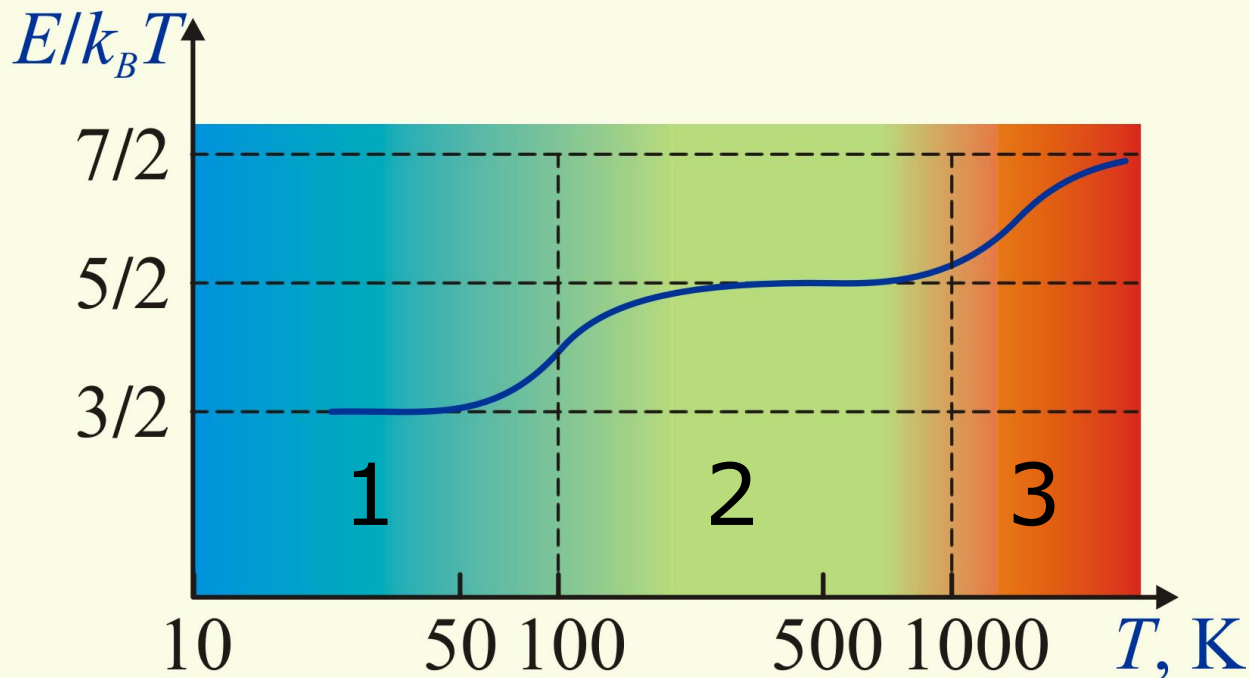
$$E = \frac{5}{2} k_B T$$

$J_x \ll J_y, J_z$ – вращением относительно
оси x можно пренебречь

Замечание

Приведенное выражение справедливо **только** для комнатных температур

Рассмотрим газ H_2 (водород),
нагреваемый от низкой температуры



1) Для молекулы, состоящей **из любого** числа атомов, $i = 3$.

Для возбуждения вращательной степени свободы молекулам необходима некоторая минимальная энергия

2) В газе есть молекулы с $i = 3$ и $i = 5$.
(вращательные уровни «разморожены»)

3) Энергии достаточно для возбуждения колебательных степеней свободы, но диссоциация наступает раньше, чем их полное «размораживание»

§§ Средняя скорость молекул

Средняя кинетическая энергия молекулы

$$\langle E \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_0}$$

Средняя квадратичная скорость

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum v_i^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}}$$

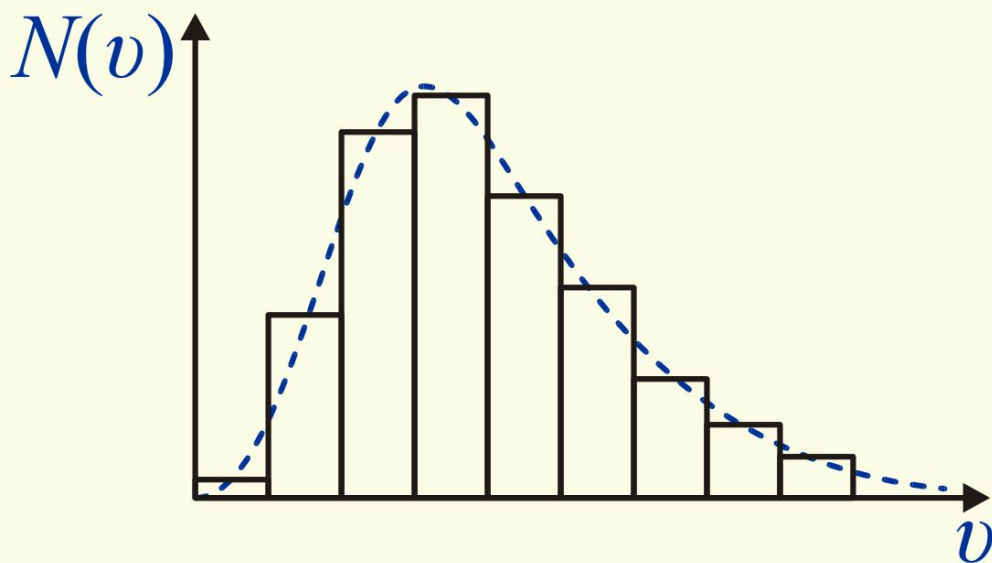
Средняя арифметическая скорость

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \sum v_i$$

§§ Распределение Максвелла

В равновесном состоянии распределение молекул по скоростям – **стационарное**.
Направления движения равновероятны,
а абсолютные значения – нет.

Пусть Δv – малый интервал, тогда число молекул, приходящихся на него – $\Delta N(v)$

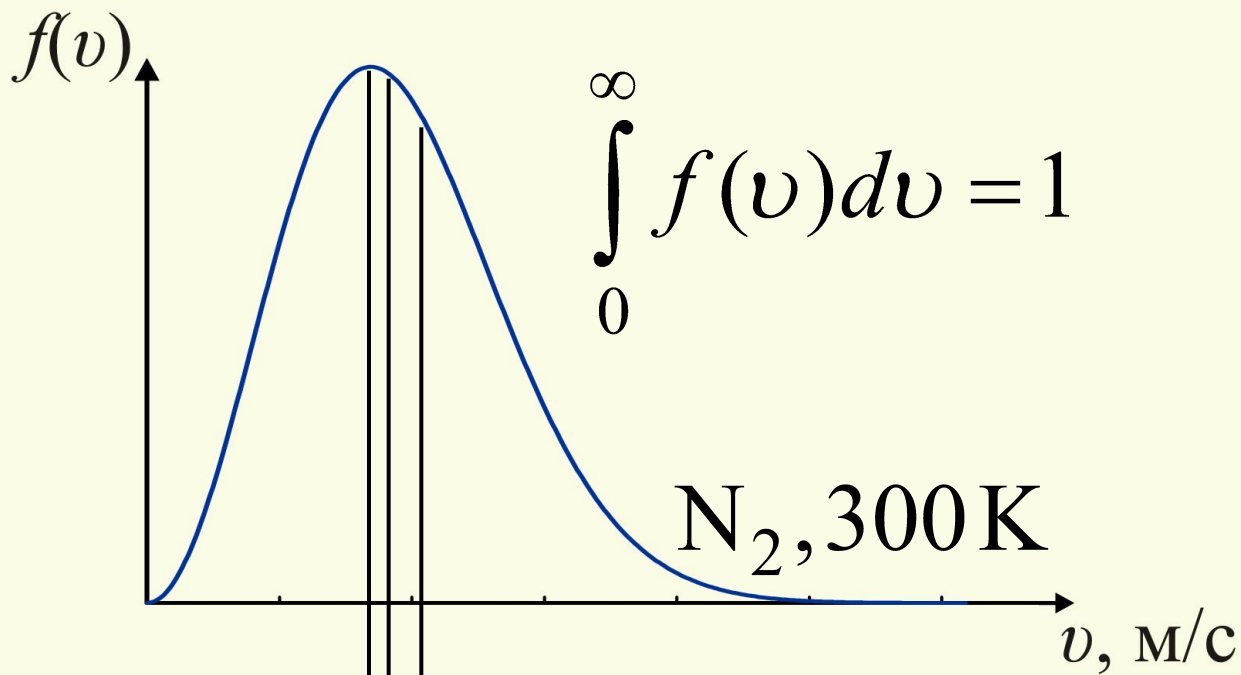


$f(v)$ – функция распределения молекул по скоростям

$\frac{dN}{N} = f(v)dv$ – относительное число молекул со скоростями в интервале $[v, v + dv]$

$$f(v) = 4\pi \left[\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right]^{3/2} v^2 \exp \left[-\frac{m_0 v^2}{2k_B T} \right]$$

– **функция распределения Максвелла**



газ	$v_{кв}$, м/с
H ₂	1934
He	1368
N ₂	517
O ₂	483
CO ₂	412

$v_{кв}$ – ср.квадратичная скорость

Эта функция определяет:

- 1) мгновенное вероятное распределение по скоростям всех молекул
- 2) распределение скорости конкретной молекулы за промежуток времени

Вычислим наиболее вероятную скорость

$$\frac{df}{dv} = 0 \quad f(v) = \otimes v^2 \exp(-\alpha v^2)$$

$$f'(v) = \otimes \left[2v \exp(-\alpha v^2) - 2\alpha v^3 \exp(-\alpha v^2) \right]$$

$$1 - \alpha v^2 = 0 \Rightarrow v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}$$

Вычислим среднюю скорость.

Учтем, что $f(v)$ – вероятность (плотность вероятности) иметь молекуле данную скорость

Тогда

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \otimes \int_0^{\infty} v^3 \exp(-\alpha v^2) dv$$

$$= \frac{\otimes}{2} \int_0^{\infty} v^2 \exp(-\alpha v^2) dv^2 = \left| x = v^2 \right|$$

$$= \frac{\otimes}{2} \int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x) dx = \left| \begin{array}{l} u = x \quad dv = \exp(-\alpha x) dx \\ du = dx \quad v = -\frac{1}{\alpha} \exp(-\alpha x) \end{array} \right|$$

$$= \frac{\otimes}{2\alpha} \int_0^{\infty} \exp(-\alpha x) dx = \frac{\otimes}{2\alpha^2} \Rightarrow \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{m_0}}$$

вероятная скорость: $v_{вер} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}$

средняя скорость: $\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{вер} \approx 1,13 v_{вер}$

ср. квадратичная: $v_{кв} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_{вер} \approx 1,22 v_{вер}$

Замечание

Если в сосуде несколько сортов молекул, то в состоянии равновесия средние энергии у них – **одинаковы**

§§ Понятие температуры

Распределение молекул по скоростям у разреженного газа, находящегося при высокой температуре описывается законом Максвелла

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} k_B T$$

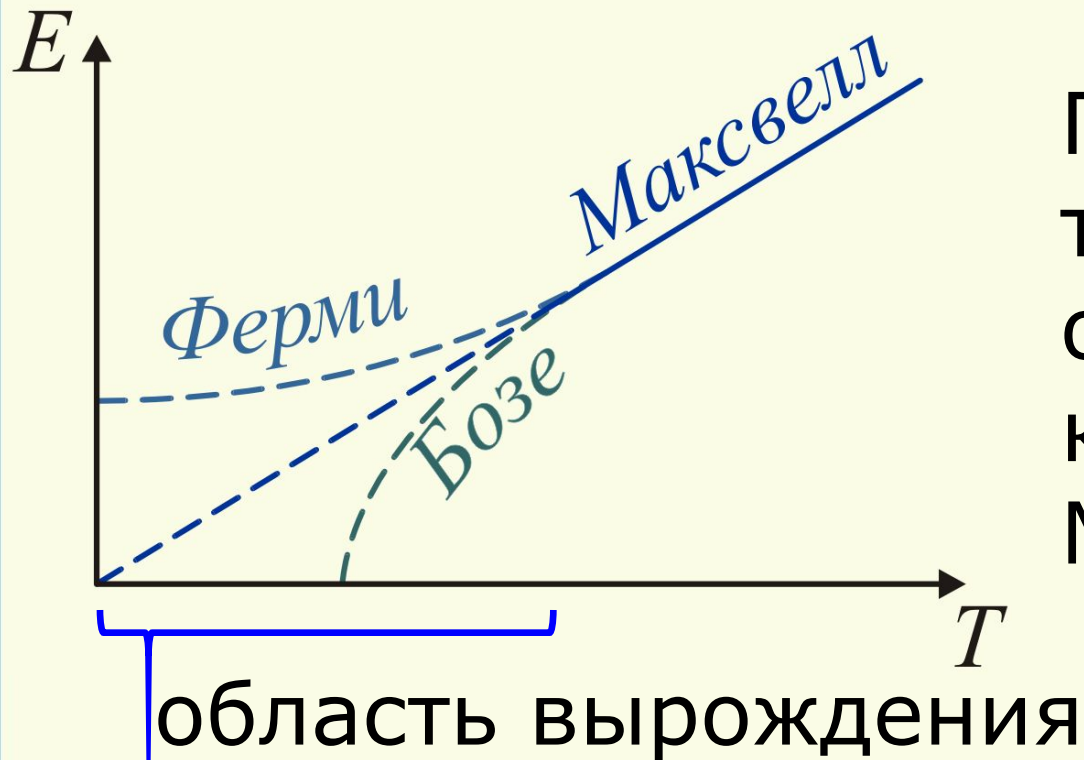
В области низких температур

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

В этой области часть реальных газов имеет **распределение Ферми**

(кин. энергия у молекул **остается** и при $T = 0$ К) или **распределение Бозе**

(движение замирает раньше, чем $T = 0$ К)



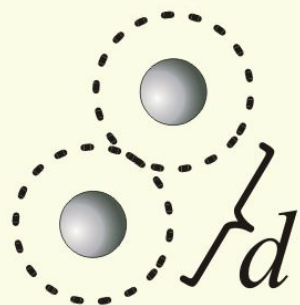
При повышении температуры они стремятся к распределению Максвелла

Понятие температуры сейчас не имеет наглядного молекулярно-кинетического представления.

До создания квантовой теории, понятие температуры было одним из самых простых, а сейчас – одно из наиболее сложных.

Под температурой следует понимать величину, которая устанавливается **независимо** от представлений об идеальном газе.

§§ Длина свободного пробега



Пусть d – эффективный диаметр молекулы ($d \sim 2-3 \text{ \AA}$)

$\langle v \rangle$ – средняя скорость молекулы

Пусть z – число соударений за время Δt , тогда все эти молекулы находились в объеме ломанного цилиндра

$$z = Vn = \frac{1}{4} \pi d^2 \cdot \langle v \rangle \Delta t \cdot n, \quad n - \text{концентрация}$$



Расчет, учитывающий движение всех молекул дает

$$z = \sqrt{2\pi} d^2 \cdot \langle v \rangle \Delta t \cdot n$$

За время Δt молекула прошла путь $\langle v \rangle \Delta t$

Средняя длина свободного пробега:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle v \rangle \Delta t}{z} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d^2 n}$$

Для нормальных условий

	$\langle v \rangle, \text{ м/с}$	$\langle \lambda \rangle, \text{ м}$	z
H_2	1700	1,1	$15 \cdot 10^9$
O_2	425	$0,17 \cdot 10^{-7}$	8,5