

Лекция 13 (2 сем).

ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

1. Предмет молекулярной физики и термодинамики. Модель идеального газа. Температура и приборы для её измерения.
2. Экспериментальные законы идеального газа. Уравнение состояния идеального газа.
3. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа.
4. Закон равномерного распределения энергии молекулы по степеням свободы движения. Внутренняя энергия идеального газа.

1. Предмет молекулярной физики и термодинамики

- **Молекулярная физика и термодинамика** - разделы физики, в которых изучаются **макроскопические процессы** в телах, связанные с огромным числом содержащихся в телах атомов и молекул.
- **Молекулярная физика** представляет собой раздел физики, изучающий строение и свойства веществ, исходя из так называемых молекулярно-кинетических представлений.
- **Термодинамика** в отличие от молекулярно-кинетической теории изучает макроскопические свойства тел, **не интересуясь** их макроскопической картиной.
- **Термодинамика** - раздел физики, изучающий общие свойства макроскопических систем, находящихся **в состоянии термодинамического равновесия**, и процессы перехода между этими состояниями.
- **В основе термодинамики** лежат **3 фундаментальных закона**, называемых **началами термодинамики**, установленных на основании обобщения большой совокупности опытных фактов.
- Молекулярно-кинетическая теория и термодинамика **взаимно дополняют** друг друга, образуя единое целое, но отличаясь различными методами исследования.

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 [$^{\circ}\text{C}$] - международная практическая шкала.
 - Связь термодинамической и практической температуры:
 $T = t + 273$, например, при $t = 20^{\circ}\text{C}$ температура $T = 293\text{ K}$.
- **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: $V_M = V/\nu$. [$\text{м}^3/\text{моль}$]

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).
- Термометры должны быть **откалиброваны**.
 - Для этого их приводят в тепловой контакт с телами, температуры которых считаются заданными.
 - Чаще всего используют простые природные системы, в которых температура остается неизменной, несмотря на теплообмен с окружающей средой: например, смесь льда и воды и смесь воды и пара при кипении при нормальном атмосферном давлении.
- **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**.

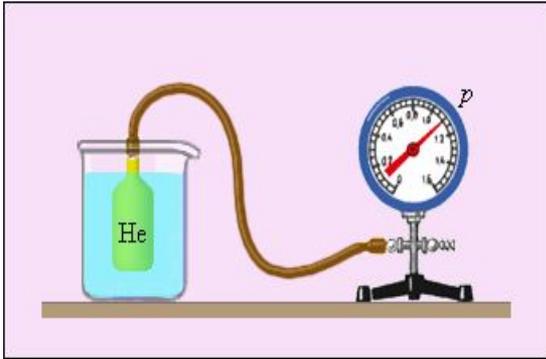
Тогда:

$$T_F = \frac{9}{5}t^0 + 32^0$$

или

$$t^0 = \frac{5}{9}(T_F - 32^0)$$

Газовые термометры



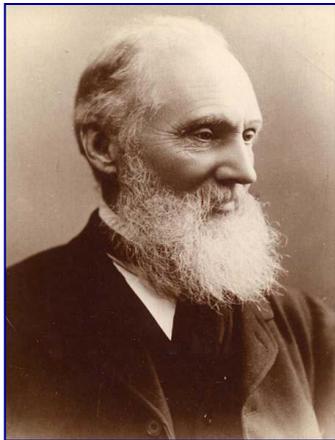
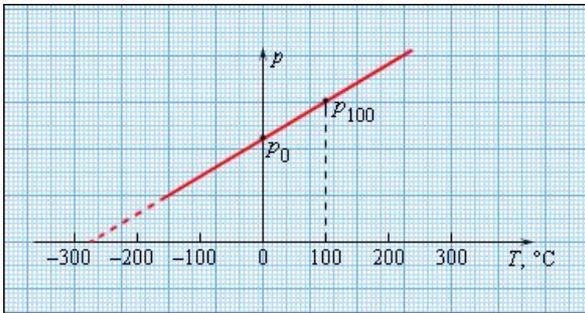
Особое место в физике занимают **газовые термометры**, в которых:

- **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**.



Уильям Томсон,
лорд Кельвин
1824-1909

- 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.

2. Экспериментальные законы идеального газа

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

Они выполняются при условии **постоянства**:

$$m = const$$

массы газа

$$M = const$$

молярной массы газа

$$v = const$$

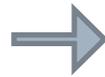
количества молей газа:

$$v = \frac{m}{M}$$

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

Изопроцесс

$$T = const$$

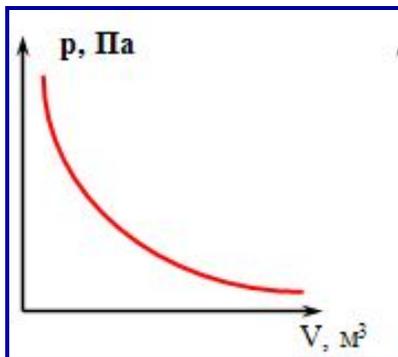


$$pV = const$$

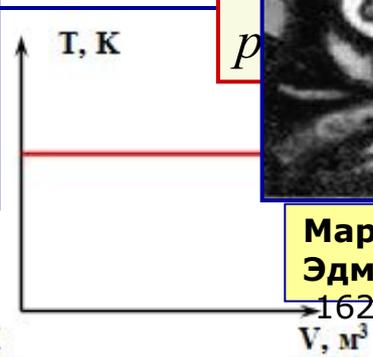
или

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

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

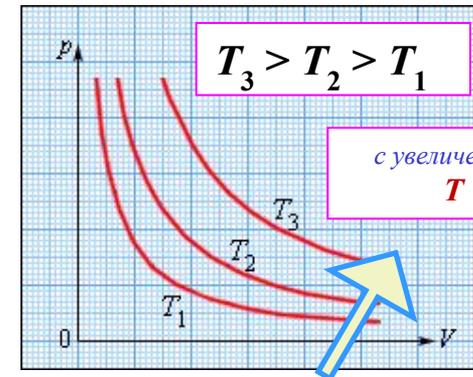


Бойль Роберт
1627-1691



Мариотт Эдм
1620-1684

В узком смысле



Это всё изотермы

2. Закон Гей-Люссака

□ закон Гей-Люссака:

Изопроецесс $p = const$



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

■ **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**:

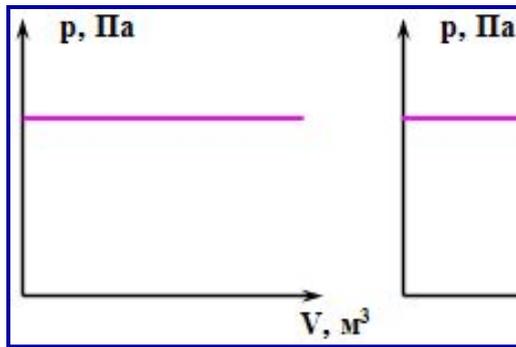
где V_0 - объём при 0°C ; t - температура по шкале

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

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

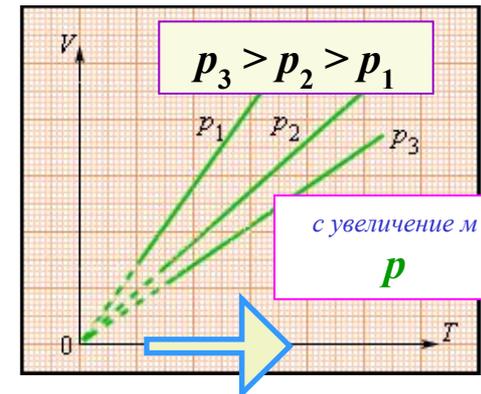
$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

- Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется **изобарическим**.
- На диаграмме этот процесс изображается прямой линией, называемой **изобарой**.



Гей-Люссак
1778-1850

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

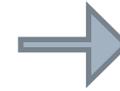


Это

3. Закон Шарля

Изопроцесс

$$V = const$$



$$\frac{p}{T} = const$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

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**:

$$p = p_0(1 + \alpha t)$$

где p_0 – давление при 0°C ; t – температура по шкале

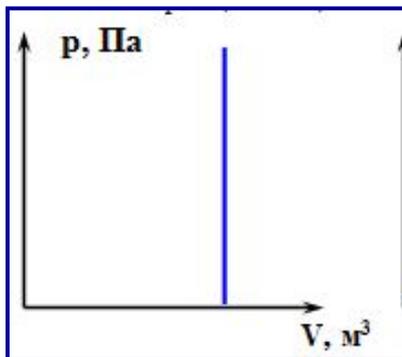
Цельсия; α – температурный коэффициент, равный $1/273 \text{ K}^{-1}$.

□ Процесс, протекающий при постоянном объёме называется **изохорическим**.

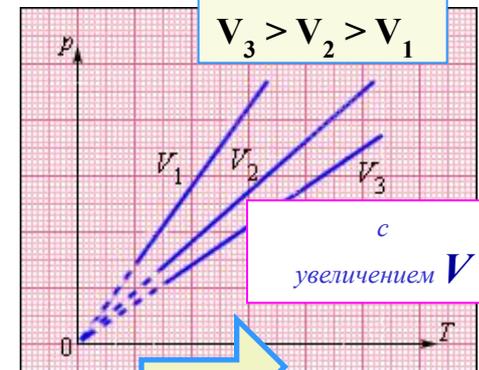
□ На диаграмме процесс изображается прямой линией, называемой **изохорой**.

□ Процесс, протекающий при постоянном объёме называется **изохорическим**.

□ На диаграмме процесс изображается прямой линией, называемой **изохорой**.



$$\frac{p}{T} = const$$



Шарль Жа

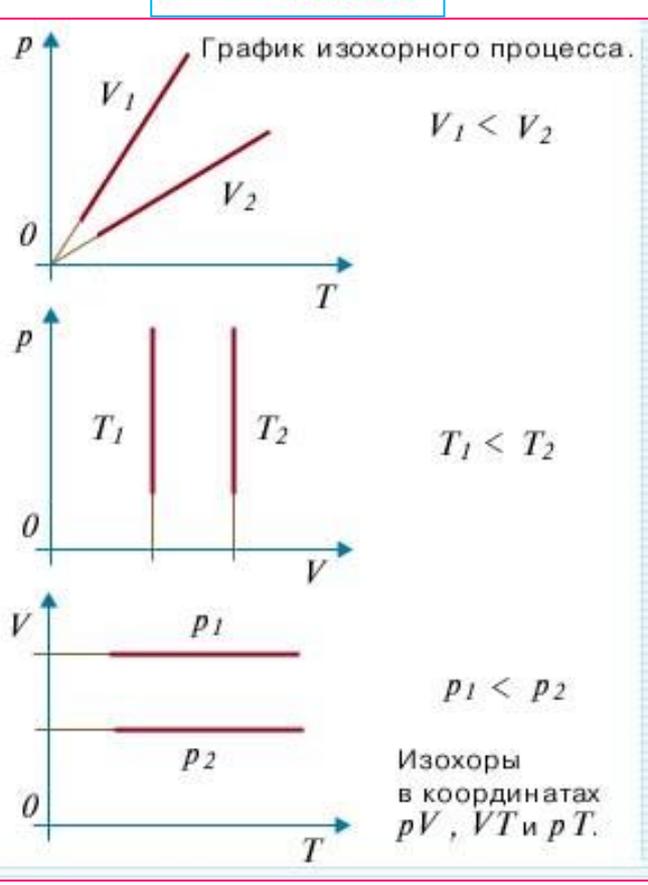
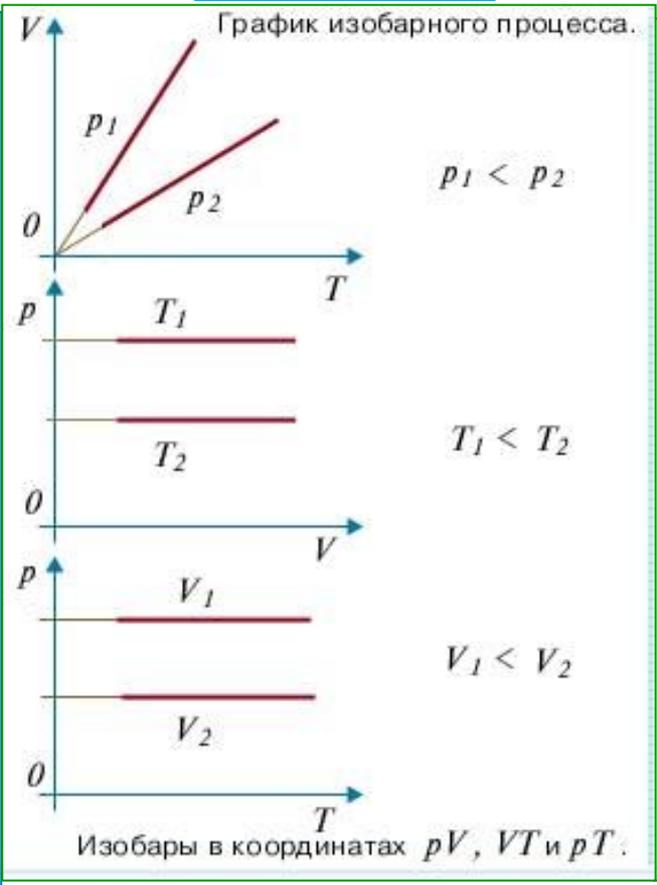
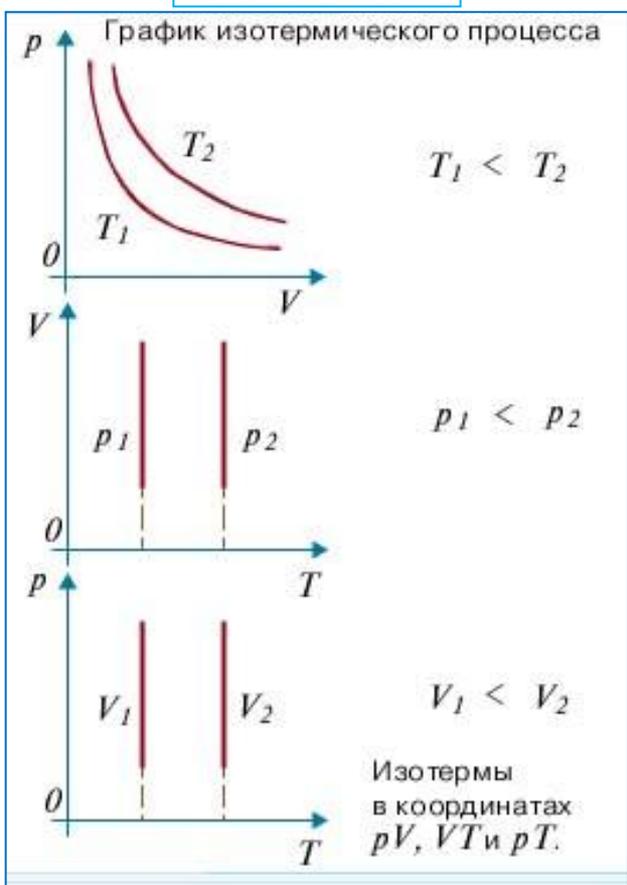
Этот 1746–1823 ры

Панорама графиков изопроцессов

$T = const$

$p = const$

$V = const$



- **Вывод:** графики изопроцессов **выглядят по-разному** в различных координатах.
- Поэтому **следует обращать внимание** какие макропараметры отложены по осям.

Законы Авогадро, Дальтона и Клапейрона

- **Закон Авогадро:** **один моль любых газов** при одинаковых температуре и давлении занимает **одинаковый объём**, называемый **молярным**.
 - При нормальных условиях этот объём V_M равен $22,41 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$.
 - **В одном моле** различных веществ содержится **одно и тоже число молекул**, равное постоянной Авогадро: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.
- **Закон Дальтона:** **давление смеси** идеальных газов равно сумме парциальных давлений входящих в неё газов:

- **Парциальное давление** — это давление, которое оказывал бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он занимал весь объём, занятый смесью при той же температуре.



Авогадро Амадео
1776-1856

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

...ение, которое оказывал бы газ, входящий в состав ...анимал весь объём, занятый смесью при той же

Уравнение состояния идеального газа — это уравнение связи между тремя основными термодинамическими параметрами: давлением, объёмом и температурой, причем каждая из переменных может быть определена по двум другим.



Дальтон Джон
1766-1844

...уравнение связи между тремя ...ем, объёмом и температурой, ...ругих. Вместе же эти параметры ...ества вещества.

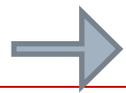


Клапейрон Бенуа
1799-1864

$$m = const$$

$$M = const$$

$$v = const$$

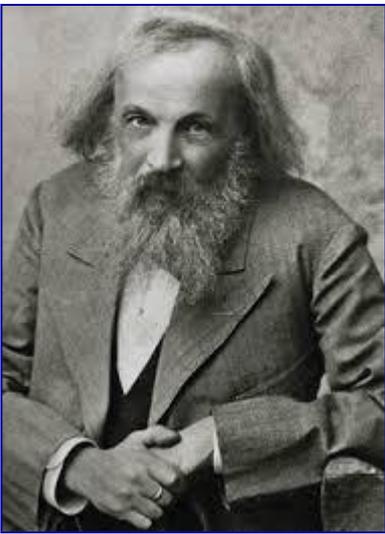


$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

Клапейрон объединил уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона-Авогадро) с уравнением Дальтона (уравнение смеси газов) и получил уравнение Клапейрона-Авогадро-Дальтона (уравнение состояния идеального газа) m (количества молей ν) остается постоянным

...ариотта, Гей-Люссака и Шарля ...ного газа (уравнение Клапейрона-Авогадро) ...ного газа m (количества

Закон Менделеева-Клапейрона



Менделеев Дмитрий
1834-1907

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

$$\frac{pV_M}{T} = const$$

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**.

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

$$pV_M = RT$$

для ν молей:

$$pV = \nu RT$$

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

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

Запомним еще одну константу

- По определению постоянная Больцмана:

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

Представление уравнения состояния идеального газа в других видах записи

□ **Второй вид записи** закона Менделеева-Клапейрона :

$$\boxed{pV = \frac{m}{M} RT} \rightarrow \boxed{p = \frac{m}{MV} RT = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M} = \rho \frac{RT}{M}} \rightarrow \boxed{p = \frac{\rho RT}{M}}$$

1 вид

2 вид

□ **Третий вид записи** закона Менделеева-Клапейрона :

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

$$M = N_A m_0$$

Постоянная
Больцмана:

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

где m_0 - массы одной молекулы

Тогда:

$$pV = \nu RT = \nu N_A kT = NkT$$

где N -
количество
молекул в газе

Таким образом

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

$$p = nkT$$

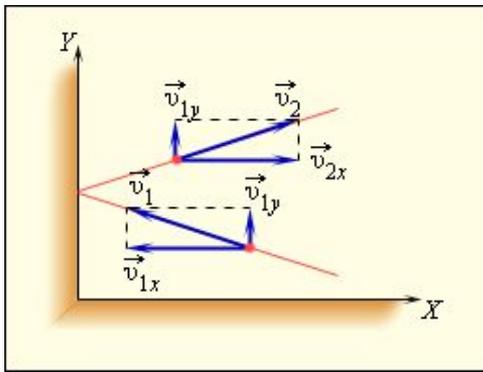
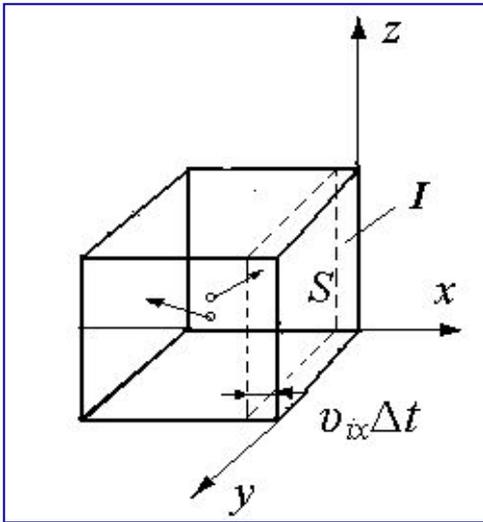
3 вид

n - концентрации
молекул

Связь давления и температуру через
концентрацию молекул в газе

2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа – это зависимость **давления p** от **среднеквадратичной скорости движения молекул $\langle v^2 \rangle$** . Выведем его:



Выведем

его:

- Рассмотрим идеальный газ и определим **давление газа** на основе молекулярно-кинетической теории.
- Представим себе, что молекулы содержатся в **прямоугольном кубическом сосуде**, **грани** которого имеют площадь **S** , а **длина его рёбер** равна **l** .
- Согласно этой модели, давление **p** газа на стенки сосуда обусловлено **столкновениями молекул с ними**.
- Рассмотрим стенку площадью **S** с **левой стороны сосуда** и выясним, что происходит, когда **одна молекула** ударяется о неё.
- Эта молекула действует на стенку, а стенка в свою очередь действует на молекулу с равной по величине и противоположной по направлению силой.

$$F = \frac{dp}{dt} = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

При абсолютно упругом ударе

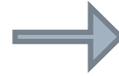
$$\Delta p = m_0 v_x - (-m_0 v_x) = 2m_0 v_x$$

3. Вывод основного уравнения МКТ идеального газа

- Эта молекула будет много раз сталкиваться со стенкой, причём столкновения будут происходить через промежуток времени, который требуется молекуле для того, чтобы пересечь сосуд и вернуться обратно, т.е. пройти расстояние $2l$.

Тогда

$$2l = v_x \Delta t$$



$$\Delta t = \frac{2l}{v_x}$$

- При этом **средняя сила** равна:

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2m_0 v_x}{2l/v_x} = \frac{m_0 v_x^2}{l}$$

- Во время движения по сосуду туда и обратно молекула может сталкиваться с верхними и боковыми стенками сосуда, однако **проекция ее импульса на ось Oх** при этом остаётся без изменения (т.к. удар абсолютно упругий).
- Чтобы вычислить силу, действующую со стороны всех молекул в сосуде, просуммируем вклады каждой из них

$$F = \frac{m_0}{l} (v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + \dots + v_{x_n}^2)$$

Среднее значение **квадрата проекции скорости**:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + \dots + v_{x_n}^2}{N}$$

Следовательно

$$F = \frac{m_0}{l} \langle v_x^2 \rangle N$$

Для любой скорости выполняется соотношение:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

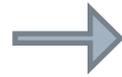
или

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

Вывод основного уравнения МКТ идеального газа-2

- Так как молекулы движутся хаотически, то все направления движения равноправные:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$



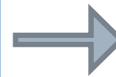
$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

Тогда

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$

- При этом **средняя сила** равна:

$$F = \frac{m_0}{l} \langle v_x^2 \rangle N$$



$$F = \frac{m_0}{l} N \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$

- Давление газа на стенку сосуда примет вид:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{1}{3} \frac{m_0 N \langle v^2 \rangle}{Sl} = \frac{1}{3} \frac{m_0 N \langle v^2 \rangle}{V}$$



$$p = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle$$

n - концентрации молекул газа

Мы получили основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

$$p = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle$$

Выразим в другом виде:

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} \cdot n$$

$$p = \frac{2}{3} n \langle E_{кин} \rangle$$

где

$$\langle E_{кин} \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$$

среднее значение кинетической энергии поступательного движения одной молекулы.

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

4. Внутренние степени свободы молекул

Сравним две формулы:

$$p = nkT$$

и

$$p = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{кин}} \rangle$$

уравнение состояния идеального газа

основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

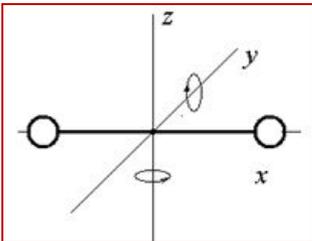
Тогда **средняя кинетическая энергия молекул газа** равна:

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

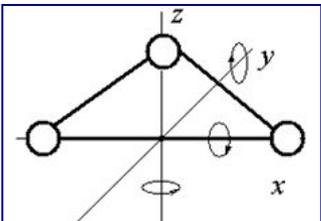
Вывод: абсолютная температура T есть величина, пропорциональная средней энергии поступательного движения молекул.

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:

$$\langle E_{кин} \rangle = \frac{3}{2} kT$$



на одну поступательную степень свободы в среднем приходится энергия:

$$\langle E_{кин0} \rangle = \frac{1}{2} kT$$

- 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:**

$$\langle E_{кин} \rangle = \frac{i}{2} kT$$

атомы:

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 га

$$i = i_{пост} + i_{вращ} + 2i_{колеб}$$

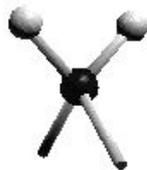
Пример изучения колебательного движения молекул – ИК-спектроскопия

Если облучать вещество излучением инфракрасного диапазона ($\lambda = 760 \text{ нм} - 1 \text{ мм}$), то спектры поглощения молекул отразят переходы между колебательными подуровнями молекулы, а значит можно изучить характеристики связей (bonds) между различными атомами в молекуле, а значит и идентифицировать их.

Колебания одинарных связей



Copyright © 1997 Charles E. Abrams



Copyright © 1997 Charles E. Abrams



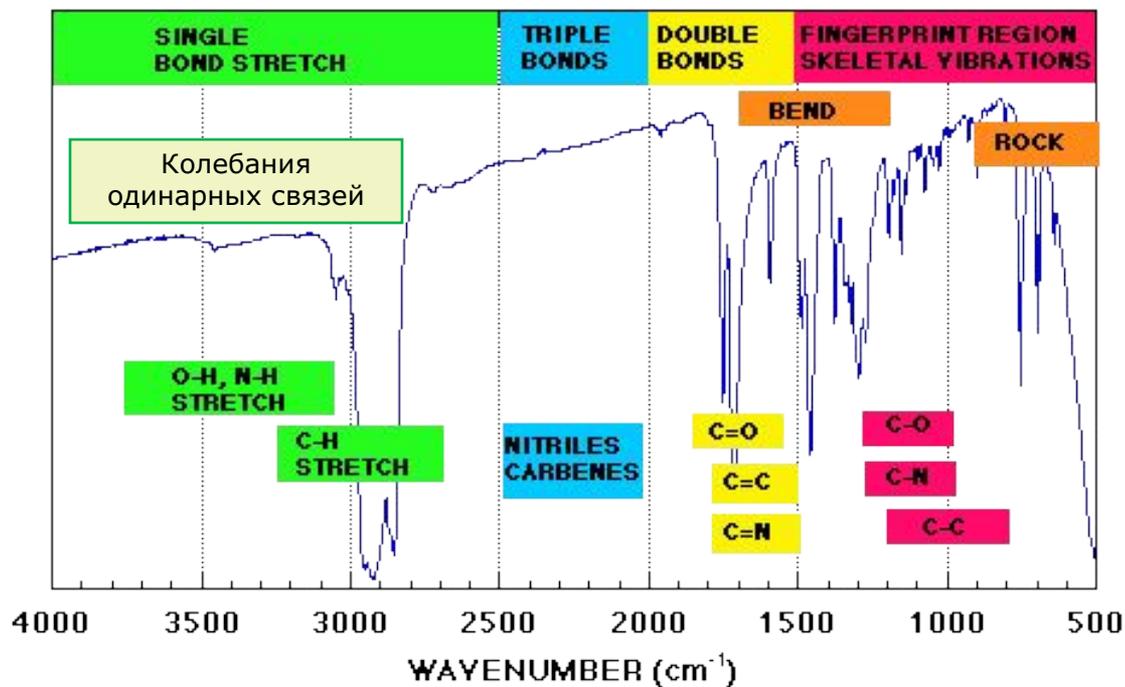
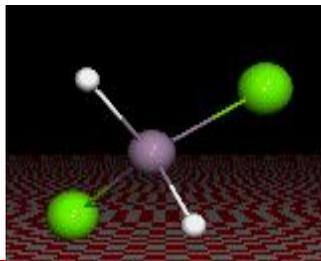
Copyright © 1997 Charles E. Abrams



Copyright © 1997 Charles E. Abrams



Copyright © 1997 Charles E. Abrams



$$\text{WAVENUMBER} = \frac{1}{\lambda}$$

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**):

$$U = N \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} k N_A T \frac{N}{N_A} = \frac{i}{2} \left(\frac{N}{N_A} \right) k N_A T = \frac{i}{2} \nu R T = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R T$$

количество молей ν

$$R = k N_A$$

универсальная газовая постоянная

Малое изменение внутренней энергии:

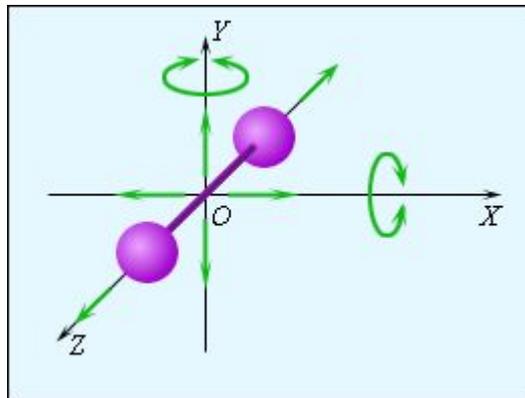
$$dU = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT = \frac{i}{2} \nu R dT$$

Конечное изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R \Delta T = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

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

Спасибо за внимание!



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

Итого $i=5$