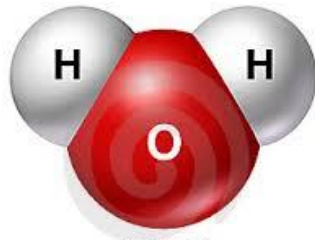


Молекулярна фізика і термодинаміка

- Молекулярна фізика вивчає будову речовини, виходячи з молекулярно-кінетичної теорії. Властивості речовини, що експериментально спостерігаються (такі як тиск, температура) – пояснюються як сумарний результат дії і руху молекул (статистичні дані великого ансамблю частинок).
- Термодинаміка – вивчає речовини і зміни їх стану, природні явища, виходячи з макроскопічних властивостей (без розгляду окремих молекул і їх статистики)

Молекулярна будова речовини



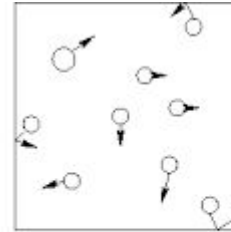
WATER
MOLECULE

$0,9 \times 10^{-10}$ м

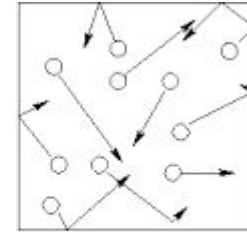
Фулерен – молекула
складається
з 60 атомів вуглецю



$0,7 \times 10^{-9}$ м



Cool gas, fewer and less
energetic collisions



Hot gas, more and more
energetic collision

Речовина складається з великої кількості молекул (атомів)

Молекули перебувають в постійному хаотичному русі, інтенсивність якого змінюється з температурою

Броунівський рух
частинки



Основні поняття молекулярно-кінетичної теорії

- Атомна (молекулярна) маса $[\mu]=\text{а.о.м.}$.
(1 а.о.м. визначається як 1/12 маси атома карбону)
- Кількість речовини $[v]=\text{моль}$
(1 моль - кількість речовини, в якій кількість атомів (молекул) таке ж, як в 0.012 кг карбону)
- Число Авогадро $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ 1/моль}$
(число частинок в 1 молі речовини, знайдено дослідним шляхом)
- Молярна маса $[\text{кг/моль}]$ або $[\text{г/моль}]$
маса 1 моля речовини

Ідеальний газ

Термодинамічна система – сукупність тіл, що

розглядається

P, V, T – взаємозв'язані параметри, що описують стан

системи

$$F(P, T, V) = 0$$

Рівняння стану системи, що описує зв'язок між параметрами

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

Рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$P = \frac{\nu}{V} RT = \frac{\nu N_A}{V} \frac{R}{N_A} T = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T$$

$$n = \frac{N}{V}$$

Число молекул в одиниці об'єму

$$P = nkT$$

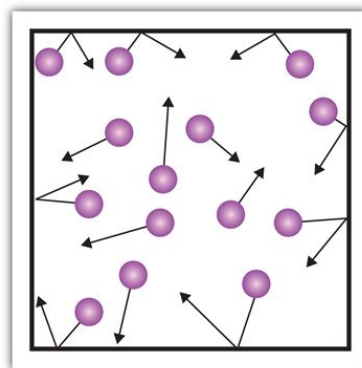
$$k = \frac{R}{N_A}$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Стала
Больцмана

$$R = 8.31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Універсальна газова
стала



Тиск газу

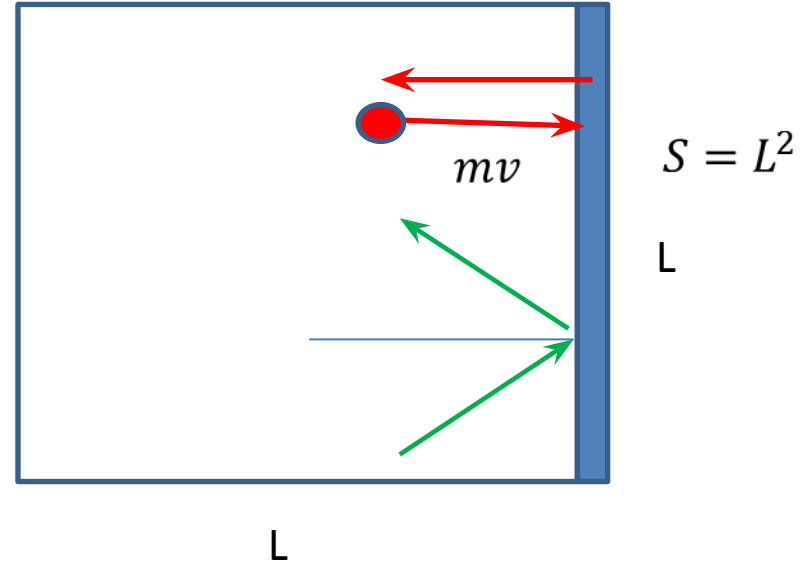
Для однієї
молекули

$$2mv = F \Delta t$$

$$\Delta t = \frac{2L}{v}$$

$$F = \frac{2mv}{\Delta t} = \frac{mv^2}{L}$$

$$P = \frac{F}{S} = \frac{mv^2}{L^3} = \frac{mv^2}{V}$$



Для N

молекул

$$n = \frac{N}{V}$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}$$

Середній квадрат
швидкості

$$P = \frac{1}{3} \frac{m \langle v^2 \rangle N}{V} = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}}$$

Середньоквадратична
швидкість

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{пост}} \rangle$$

Енергія і швидкості молекул

$$P = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{пост}} \rangle = nkT = \frac{N}{V} kT$$

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

Температура є мірою кінетичної енергії хаотичного поступального руху молекул

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

Середньоквадратична швидкість

$$v = 1.6 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

Середня арифметична швидкість

$$v = 1.4 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

Найбільш вірогідна швидкість

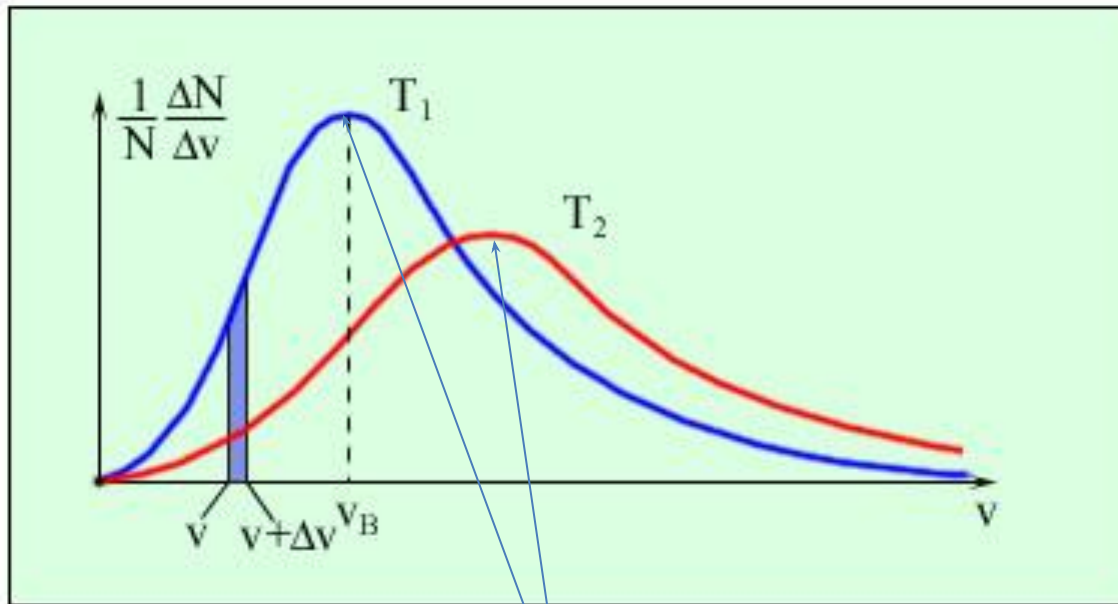
Розподіл Максвелла

При хаотичному тепловому русі швидкості молекул газу задовольняють певному статистичному закону:

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

$$T_1 < T_2$$

розподіл молекул
за швидкостями
(значеннями
кінетичної енергії)



Найбільш вірогідна
швидкість

Середня
арифметична

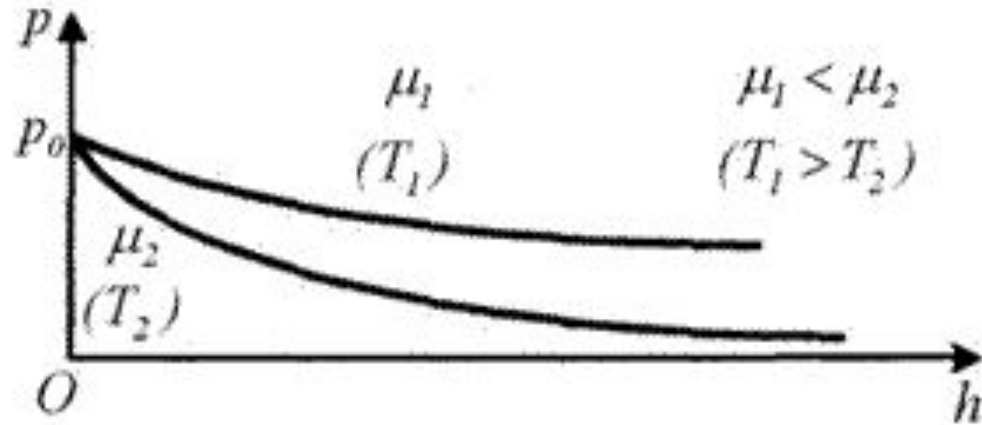
$$v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

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

Розподіл Больцмана

Барометрична
формула

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right)$$

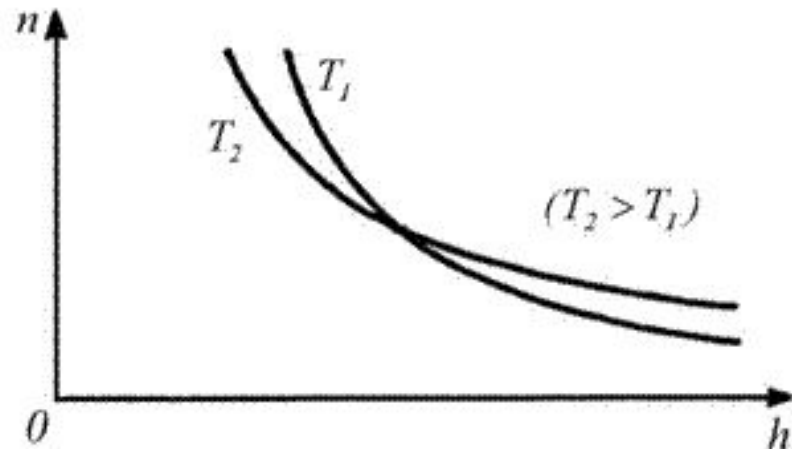


Розподіл Больцмана – розподіл молекул за значеннями потенціальної енергії

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

$$\Delta E_{\text{пот}} = mgh$$

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{пот}}}{kT}\right)$$



Ступені свободи

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

- для поступального руху
молекули

Крім того, можливий **обертальний** і **коливальний** рух молекули, що дає додаткову енергію

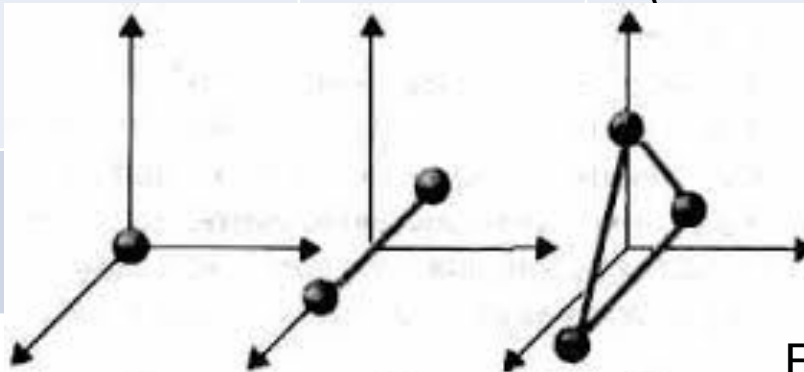
Число ступенів свободи (ступенів вільності) – кількість незалежних координат (параметрів), що описують положення системи

Ступені свободи і повна енергія молекул

Молекула	Зв'язок атомів	Ступені свободи			Сумарно, і
		поступальні	обертальні	коливальні	
1 атомна	-	3	-	-	3
2 атомна	жорсткий	3	2	-	5
	пружний	3	2	1 (якщо зв'язок пружний)	7
3 і більше атомна	жорсткий	3	3	0	6
Зв'язок пружний		3	3	3 (якщо зв'язок пружний)	9

$$E = \frac{1}{2} kT$$

$$E = \frac{i}{2} kT$$

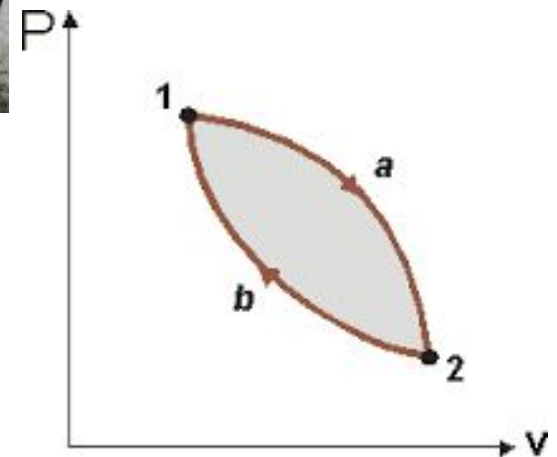
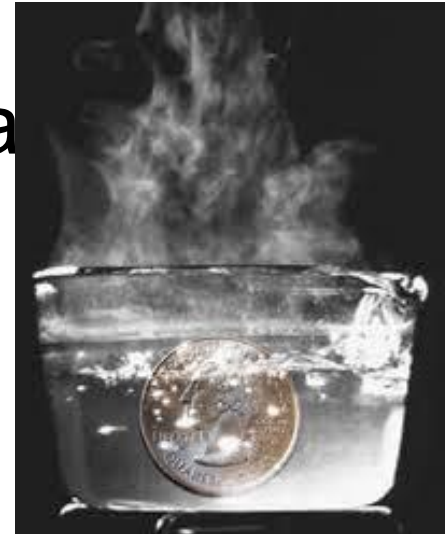
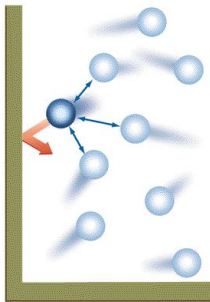
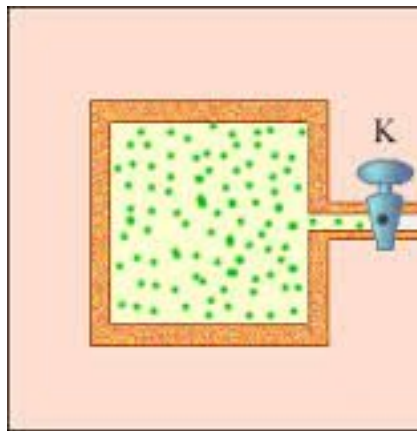


Енергія 1 молекули

- На кожен ступінь свободи (закон рівного розподілу кінетичної енергії)

Термодинамічні системи

- Параметри стану: T , P , v
- Рівноважний і нерівноважний стан



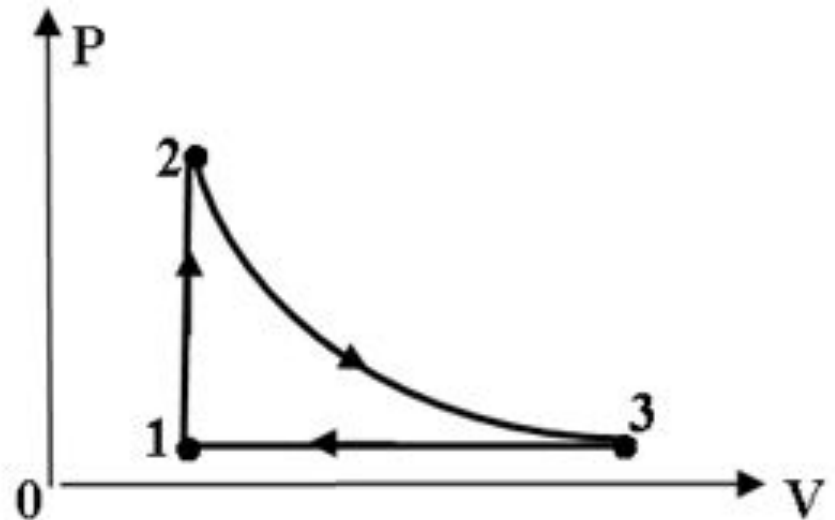
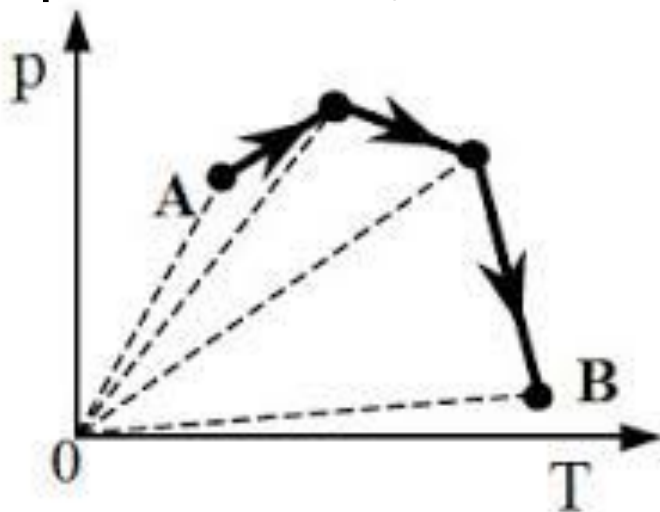
Термодинамічні процеси

$$P_1 T_1 V_1 \rightarrow P_2 T_2 V_2$$

Рівноважні (повільна зміна параметрів) і нерівноважні (швидка зміна) процеси

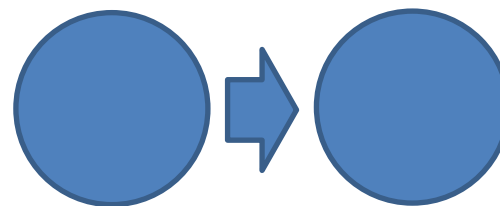
Обернені (система може повертатися в початковий стан) і необернені

Циклічні (система після ряду перетворень приходить в стартовий стан)



Температура

Фізична величина, що визначає
здатність тіл обмінюватися тепловою
енергією

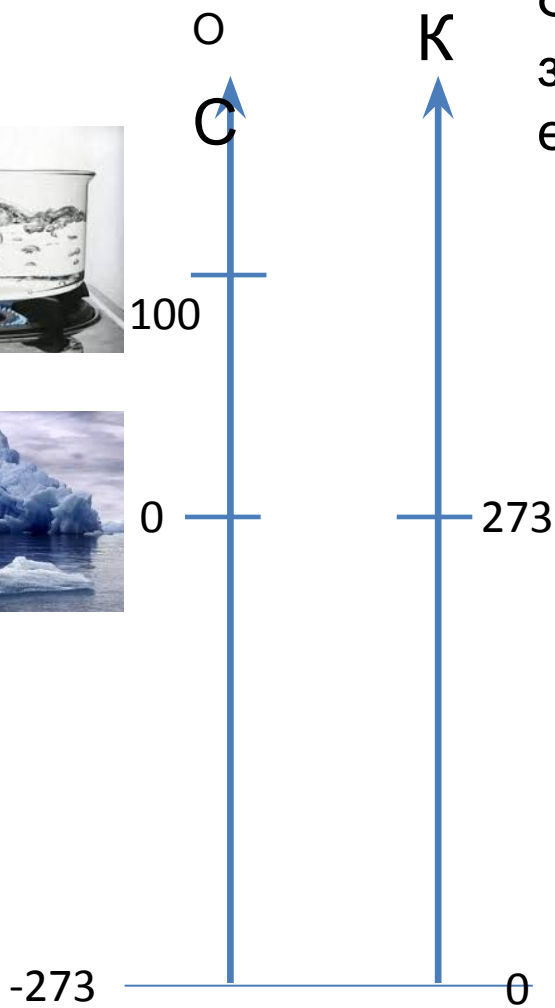


$$T_1 > T_2$$

Температурна шкала Цельсія [T]=
°C

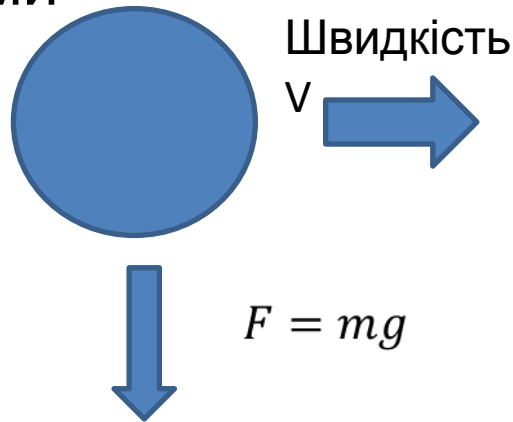
Абсолютна температурна шкала
[T]=K

$$\langle E_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT = 0 \quad \text{при } 0 \text{ K}$$



Внутрішня енергія системи

Внутрішня енергія U - функція стану системи



$$U = E - E_{kin} - E_{пот}$$

Внутрішня енергія системи включає:

- Кінетичну енергію теплового хаотичного руху молекул,
- Потенціальну енергію взаємодії молекул
- Енергію взаємодії атомів в кожній молекулі

Перший початок термодинаміки

$$U = N \frac{i}{2} kT$$

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Зміна внутрішньої енергії системи:

- При отриманні або віддачі енергії (у вигляді тепла)
- При здійсненні роботи системою проти зовнішніх сил $A > 0$ або зовнішніх сил над системою $A < 0$



$$Q = \Delta U + A$$

$Q > 0$ Система отримує

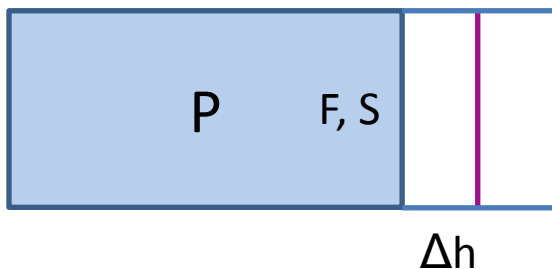
$Q < 0$ Система віддає

тепло
тепло
[Q]=Дж

Кількість тепла, що передається системі, іде на зміну її внутрішньої енергії та на виконання системою роботи над зовнішніми тілами

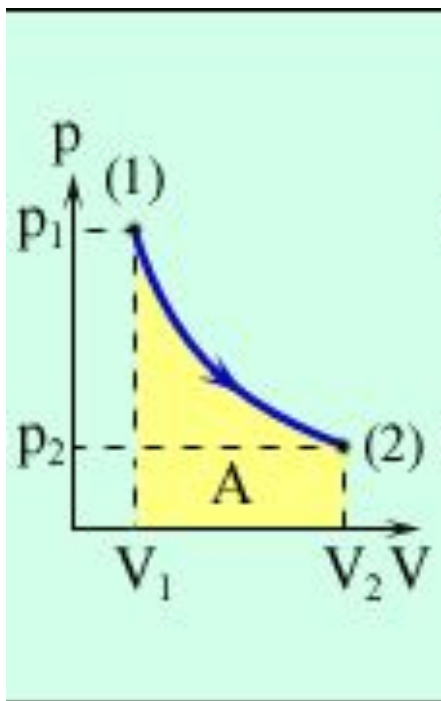
Неможливий періодично працюючий вічний двигун, який би виконував роботу більшу, ніж отримана ззовні енергія

Робота ідеального газу

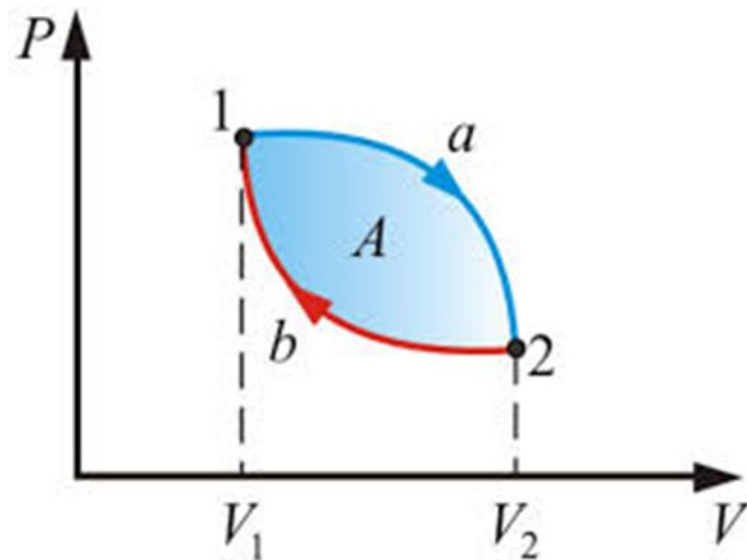


$$A = F\Delta h = PS\Delta h = P\Delta V$$

$$A = P(V_2 - V_1)$$



$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$



Теплоємність

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad [C] = \text{Дж/К}$$

$[C] = \text{Дж}/(\text{моль К})$ - молярна

теплоємність

$[C] = \text{Дж}/(\text{кг К})$ - питома

теплоємність

Для ідеального

C_P Молярна теплоємність при постійному тиску

C_V Молярна теплоємність при постійному об'єму

$$C_P = C_V + R$$

(Для одного моля)

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

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

Внутрішня енергія ідеального газу

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

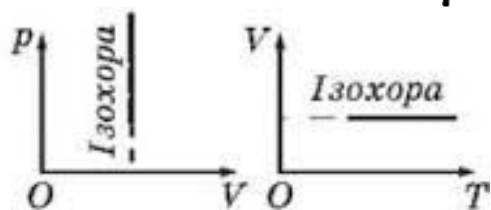
Матеріал	Питома тепл., кДж/кгК
Вода	4.2
Пісок	0.8
Бензин	1.8
Дерево	2.7
Метали	0.4-0.9

Робота ідеального газу при різних процесах

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

$$Q = \Delta U + A$$

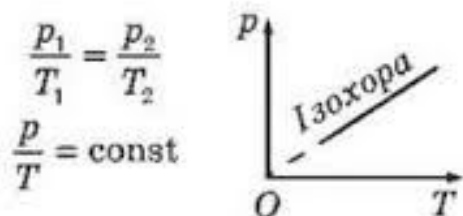
$$A = P \int_{V_1}^{V_2} dV$$



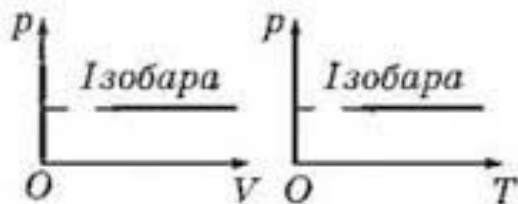
Ізохоричний процес

$$A=0$$

$$V=\text{const}$$



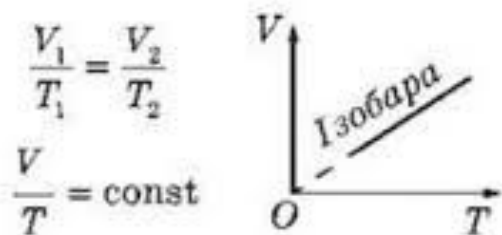
$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1) = Q$$



Ізобаричний процес

$$P=\text{const}$$

$$A = P\Delta V$$

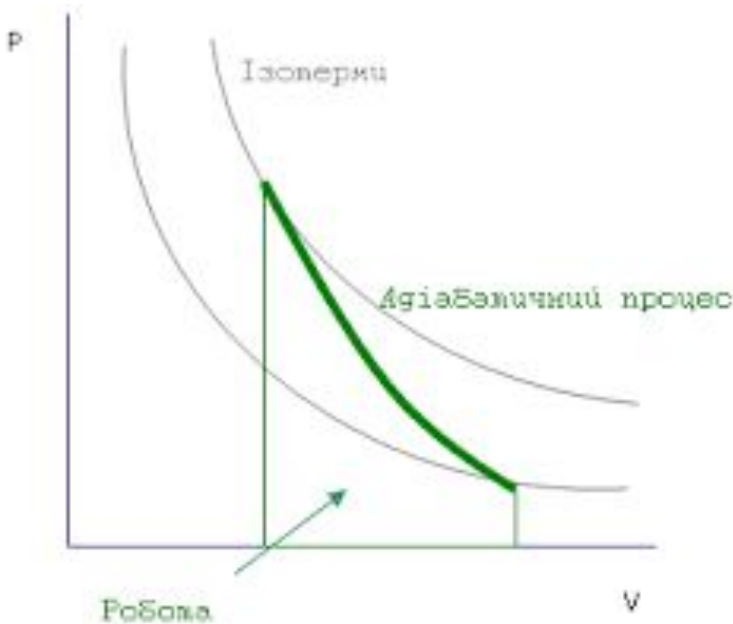


Робота ідеального газу при різних процесах

$$Q = \Delta U + A$$

Ізотермічний процес

$$\rightarrow U = \text{const} \quad A = Q$$

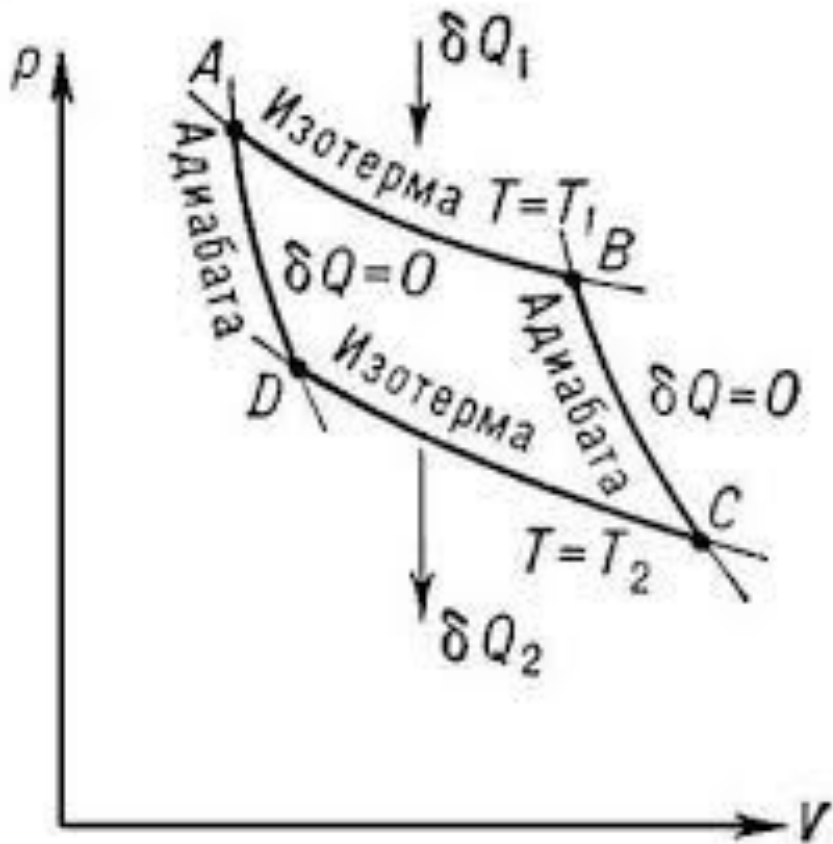


$$A = \frac{m}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Адіабатичний процес -
відбувається без обміну теплом із
зовнішнім середовищем, тобто

$$A = -\Delta U = U_1 - U_2 = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R (T_1 - T_2) = \frac{i}{2} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

Цикл Карно. ККД



Нагрівач

Ч

Q_H

Робоче тіло
(газ)

Q_X

Холодильник

К

$$A = Q_H - Q_X$$

$$\eta = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_X}{Q_H} = \frac{T_H - T_X}{T_H}$$

Рівняння Пуассона

$dQ = dU + dA = 0$ - Адіабатичний процес

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT \quad dA = P dV = \frac{m}{\mu} R T \frac{dV}{V}$$

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

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

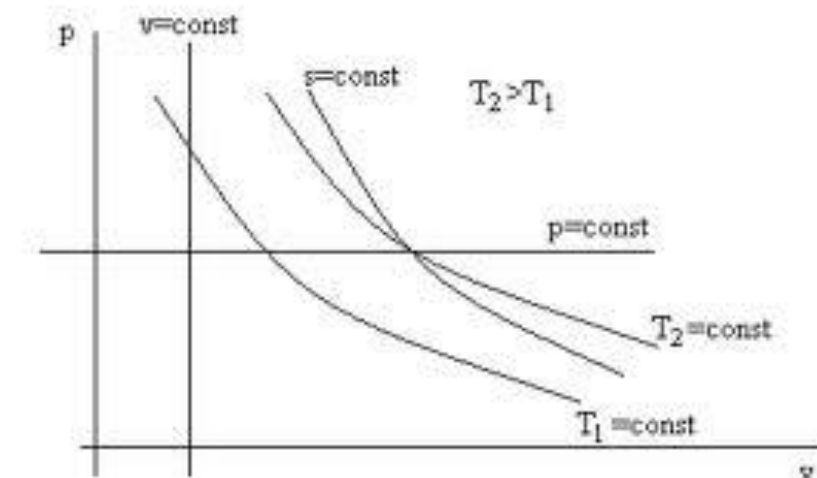
$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{const}$$

$$TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{const}$$

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

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

$$C_P = C_V + R$$



γ - визначає тангенс кута нахилу адиабати

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

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

Показник адіабатичного процесу

Рівняння Пуассона (описує адіабатичний процес,

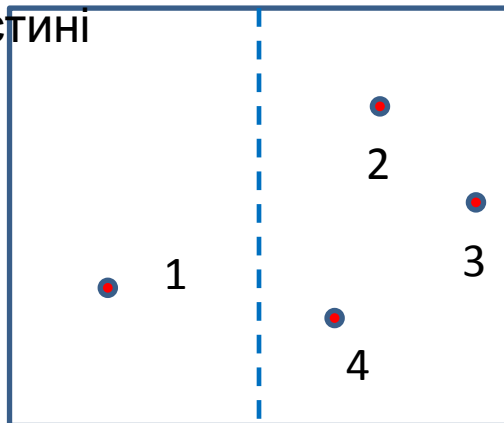
визначає зв'язок параметрів стану P і V)

Стан макроскопічної системи (тіла)

- Макростани – задаються інтегральними параметрами (P, V, T, U)
- Мікростани – стан макросистеми описаний настільки детально, що враховує стан кожної молекули
- Число мікростанів, що відповідає певному макростану (число мікро способів, якими може бути представлений макростан) – статистична вага, або термодинамічна вірогідність Ω

Ентропія

Характеристика макростану газу –
кількість молекул в лівій /правій частині



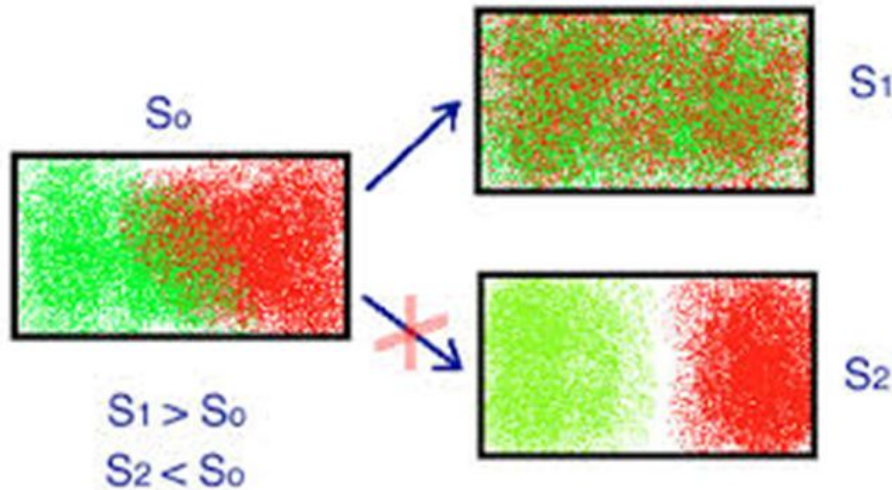
$$\Omega(n, N - n) = \frac{N!}{n! (N - n)!}$$

$$S = k \ln \Omega$$

Ентропія – функція стану системи

Стан (кількість молекул справа- зліва)		Способи реалізації стану (№ молекул)		Число способів реалізації стану Ω
0	4	-	1,2,3,4	1
1	3	1 2 3 4	2,3,4 1,3,4 1,2,4 1,2,3	4
2	2	1,2 1,3 1,4 2,3 2,4 3,4	3,4 2,4 2,3 1,4 1,3 1,2	6
3	1			4
4	0			1
Всього				16

Ентропія. Другий початок термодинаміки



Ентропія – міра безладу в системі

Ентропія ізольованої системи при незворотньому процесі зростає

Ентропія системи в рівноважному стані - максимальна

$$\Delta S \geq 0$$

Закон зростання ентропії
(II початок

термодинаміки)
зворотні

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta S > 0$$

процеси
Незворотні
процеси

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

При абсолютному нулі
 $T=0$

$$\Omega=1$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Теорема Нернста (3-й початок термодинаміки)

Принцип мінімуму енергії

Вільна енергія – та частина повної енергії, що може віддавати термодинамічна система, виконуючи роботу

$$F = U - TS$$

$$dA = -d(U - TS)$$

$$A = F_1 - F_2$$

(при $T=\text{const}$, зворотні процеси)

$$A < F_1 - F_2$$

(при $T=\text{const}$, незворотні процеси)

$$\frac{dF}{dt} \leq 0$$

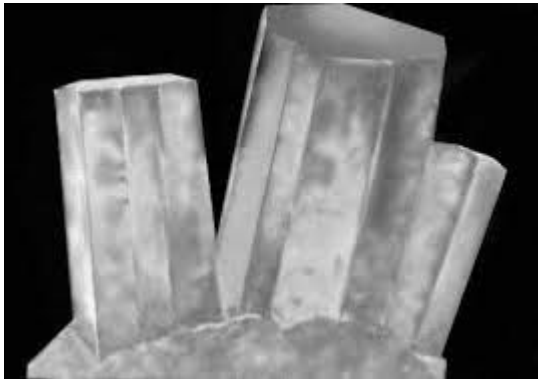
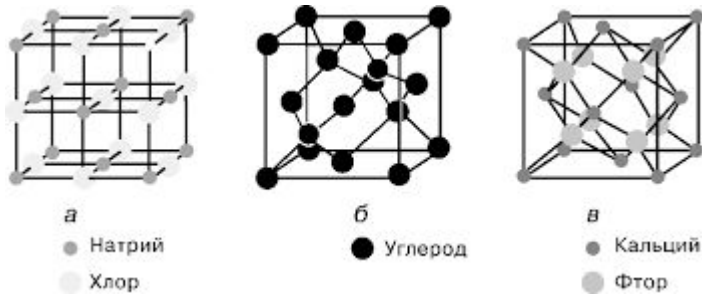
При $T, V=\text{const}$

Закон зменшення вільної енергії

Незворотній процес супроводжується зменшенням вільної енергії системи

При незмінних T, V **рівноважним** є той стан, для якого вільна енергія **мінімальна**.

Кристалічна будова твердих тіл



Дальній порядок в розташуванні атомів
Анізотропія властивостей кристалів
Місця розташування атомів – точки з мінімумом енергії
Збереження певної форми кристалів

Монокристали і
полікристали



Іонні кристали (іонний зв'язок) – NaCl, CaF

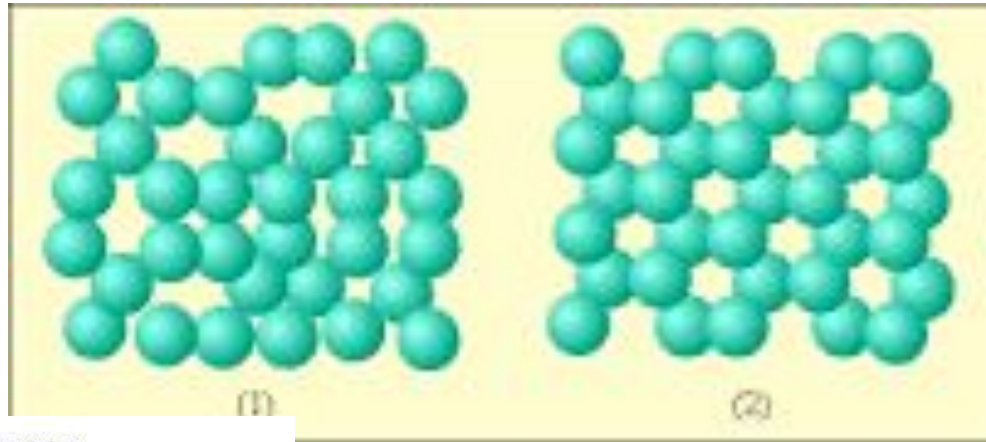
Атомні кристали (ковалентний зв'язок) – алмаз,
графіт

Металеві кристали (металевий зв'язок) – метали

Молекулярні кристали (сили Ван-дер-Ваальса) – лід,
CO₂

Будова рідин

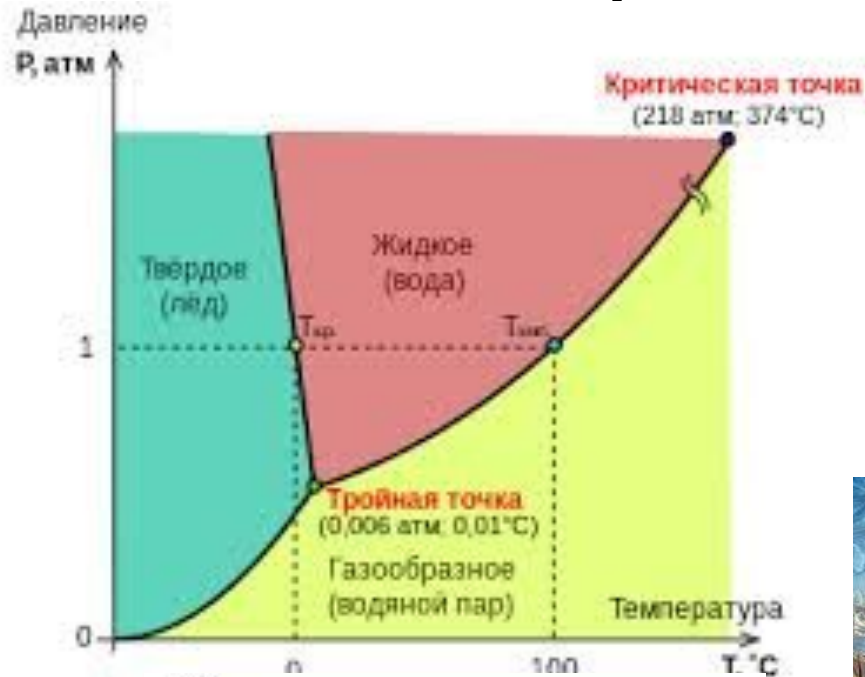
- Відсутність дальнього порядку – ближній порядок
- Зберігають об'єм, але не мають форми
- Теплова рухливість молекул – визначає в'язкість рідини



Рідкі
кристали

Аморфні тверді тіла – мають структуру з ближнім порядком, подібну до структури рідин

Фазові перетворення і фазові рівноваги



$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{12}}{T(V_2 - V_1)}$$

Рівняння Клапейрона-Клаузіуса

