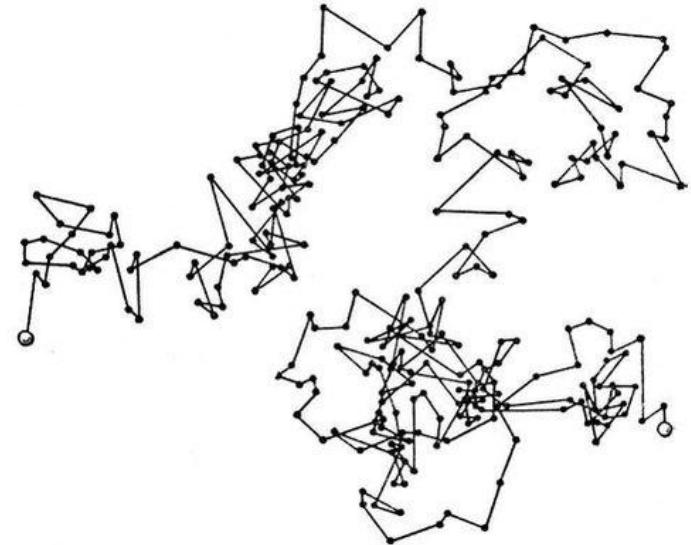
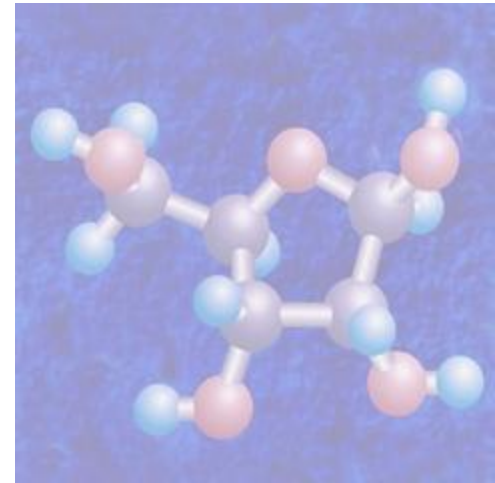


# Основные положения молекулярно-кинетической теории. Масса и размеры молекул. Термодинамическая система и параметры ее состояния

В основе молекулярно-кинетической теории лежат три основных положения:

- 1) Все вещества – жидкие, твердые и газообразные – образованы из мельчайших частиц – молекул, которые сами состоят из атомов («элементарных молекул»). Молекулы химического вещества могут быть простыми и сложными и состоять из одного или нескольких атомов. Молекулы и атомы представляют собой электрически нейтральные частицы.
- 2) Атомы и молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении.
- 3) Частицы взаимодействуют друг с другом силами, имеющими электрическую природу. Гравитационное взаимодействие между частицами пренебрежимо мало.





## Основы МКТ. 9.2

---

■ *Идеальным газом называется газ, молекулы которого являются материальными точками, то есть расстояния между молекулами намного превосходят их размеры, а единственный вид их взаимодействий между собой – упругие механические столкновения.*

Модель идеального газа достаточно хорошо описывает поведение реальных газов в широком диапазоне давлений и температур.

*Относительной молекулярной (или атомной) массой вещества  $M_r$  называют отношение массы молекулы (или атома)  $m_0$  данного вещества к  $1/12$  массы атома углерода  $m_{0c}$ :*

В молекулярно-кинетической теории *количество вещества* принято считать пропорциональным числу частиц. Единица количества вещества называется *молем* (моль).

*Моль – это количество вещества, содержащее столько же частиц (молекул), сколько содержится атомов в 0,012 кг углерода  $^{12}\text{C}$*



## Основы МКТ. 9.3

---

Таким образом, в одном моле любого вещества содержится одно и то же число частиц (молекул). Это число называется *постоянной Авогадро*  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

Количество вещества  $\nu$  определяется как отношение числа  $N$  частиц (молекул) вещества к постоянной Авогадро  $N_A$

$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

*Молярной массой*  $\mu$  вещества называют массу вещества, взятого в количестве 1 моля. Молярная масса равна произведению массы  $m_0$  одной молекулы данного вещества на постоянную Авогадро:

$$\mu = m_0 N_A$$



## Основы МКТ. 9.4

---

*Всякая система может находиться в различных состояниях, отличающихся температурой, давлением, объемом и т.д. Подобные величины, характеризующие состояние системы, называются параметрами состояний. Не всегда какой-либо параметр имеет определенное значение. Например, если температура в разных точках тела не одинакова, то телу нельзя приписать определенное значение параметра  $T$ . В этом случае состояние называется неравновесным. То же самое может иметь место и для других параметров. Равновесным состоянием системы называется такое состояние, при котором все параметры системы имеют определенные значения, остающиеся при неизменных внешних условиях постоянными сколь угодно долго. Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется равновесным процессом.*



## Основы МКТ. 9.5

---

Состояние некоторой массы газа определяется значениями трех параметров: давления  $p$ , объема  $V$  и температуры  $T$ . Эти параметры связаны друг с другом, так что изменение одного из них влечет за собой изменение других. Данная связь может быть задана аналитически в виде функции:

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

Оказывается, что для идеального газа уравнение состояния принимает следующий вид:

$$\frac{pV}{T} = B$$



## ОСНОВЫ МКТ. 9.6

где  $V$  – постоянная для данной массы газа величина. В соответствии с законом установленным Авогадро одинаковые количества различных идеальных газов при одинаковых условиях (давление, температура) занимают одинаковый объем. Следовательно, когда количество газа равно одному молю, величина  $V$  будет одинакова для всех газов. Обозначив соответствующую величину через  $R$  можно записать:

$$\frac{pV_{1м}}{T} = R$$

Это уравнение называют уравнением Клайперона. Оно связывает параметры состояния моля идеального газа и, следовательно, представляет собой уравнение состояния идеального газа. Его обычно пишут в виде

$$pV_{1м} = RT$$

Величина  $R$  называется универсальной газовой постоянной. Ее значение можно вычислить, подставив атмосферное давление, объем 22.4 л и температуру 273 К:

$$R = \frac{101300 \text{ Па} \cdot 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{273 \text{ К}} = 8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$



## ОСНОВЫ МКТ. 9.7

---

От уравнения для одного моля легко перейти к уравнению для любой массы газа  $m$ , приняв во внимание, что при одинаковых давлении и температуре  $n$  молей газа будут занимать в  $n$  раз больший объем чем один моль:  $V = nV$ . Умножив уравнение Клайперона на  $n = \frac{m}{\mu}$  и заменив  $nV$  через  $V$ , получаем:

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

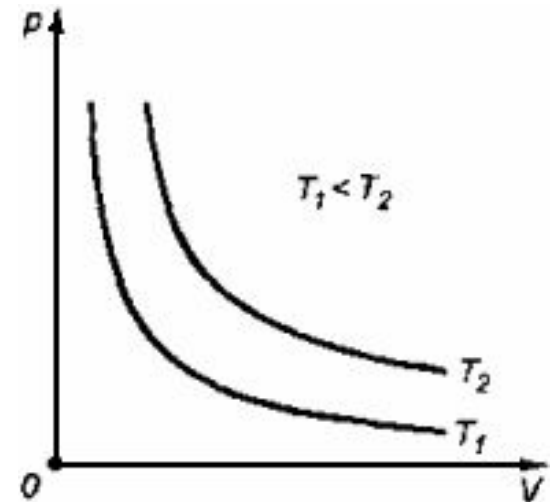
Это и есть уравнение состояния идеального газа, написанное для любой массы газа  $m$ .

*Изотермическим процессом* называют равновесный процесс, протекающий при постоянной температуре  $T$ . Из уравнения состояния идеального газа следует, что при постоянной температуре  $T$  и неизменном количестве вещества  $\nu$  в сосуде произведение давления  $p$  газа на его объем  $V$  должно оставаться постоянным:

$$pV = \text{const}$$

## ОСНОВЫ МКТ. 9.8

На плоскости  $(p, V)$  изотермические процессы изображаются при различных значениях температуры  $T$  семейством гипербол  $p \sim 1 / V$ , которые называются *изотермами*. Так как коэффициент пропорциональности в этом соотношении увеличивается с ростом температуры, изотермы, соответствующие более высоким значениям температуры, располагаются на графике выше изотерм, соответствующих меньшим значениям температуры. Уравнение изотермического процесса было получено из эксперимента английским физиком Р. Бойлем (1662 г.) и независимо французским физиком Э. Марриотом (1676 г.). Поэтому это уравнение называют *законом Бойля–Мариотта*.





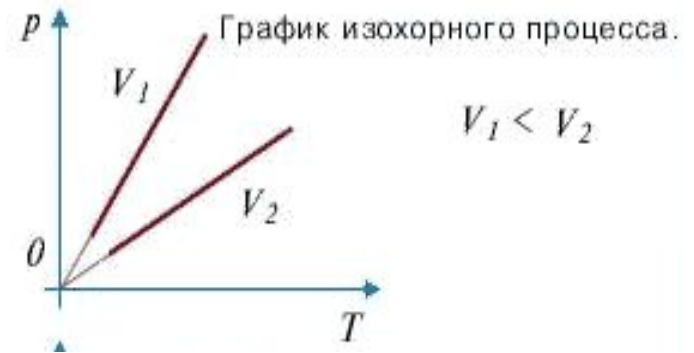
## ОСНОВЫ МКТ. 9.9

**Изохорный процесс** – это процесс равновесного нагревания или охлаждения газа при постоянном объеме  $V$  и при условии, что количество вещества  $\nu$  в сосуде остается неизменным. Как следует из уравнения состояния идеального газа, при этих условиях давление газа  $p$  изменяется прямо пропорционально его абсолютной

температуре:  $p \sim T$  или  $\frac{p}{T} = const$

На плоскости  $(T, p)$  изохорные процессы для заданного количества вещества  $\nu$  при различных значениях объема  $V$  изображаются семейством прямых линий, которые называются *изохорами*.

Большим значениям объема соответствуют изохоры с меньшим наклоном по отношению к оси температур. Экспериментально зависимость давления газа от температуры исследовал французский физик Ж. Шарль (1787 г.). Поэтому уравнение изохорного процесса называется законом Шарля.



# Основы МКТ. 9.10

■ *Изобарным процессом* называют квазистатический процесс, протекающий при неизменном давлении  $p$ . Уравнение изобарного процесса для некоторого неизменного количества вещества  $\nu$  имеет

вид:

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

На плоскости  $(V, T)$  изобарные процессы при разных значениях давления  $p$  изображаются семейством прямых линий, которые называются изобарами.

Зависимость объема газа от температуры при неизменном давлении была экспериментально исследована французским физиком Ж. Гей-Люссаком (1862 г.). Поэтому уравнение изобарного процесса называют *законом Гей-Люссака*.



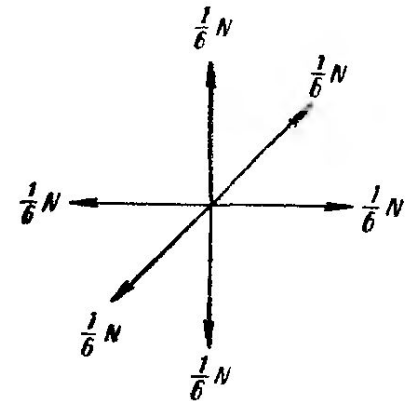
## Лекция 10

Связь кинетической энергии молекул газа с температурой и давлением. Равнораспределение энергии по степеням свободы. Число степеней свободы и средняя энергия многоатомной молекулы.

Молекулярно-кинетическая теория (МКТ) устанавливает связи между макро- и микропараметрами идеального газа. Основное уравнение МКТ выражает связь давления газа со средней кинетической энергией поступательного движения молекул. Давление газа на стенки сосуда является результатом многочисленных ударов молекул. При каждом ударе стенка получает силовой импульс, величина которого зависит от скорости молекул и, следовательно, от энергии их движения. При огромном числе ударов создается постоянное давление газа на стенку. Число ударов зависит от концентрации молекул  $n$ . Таким образом, можно ожидать, что давление газа связано с концентрацией молекул и с энергией их движения.

Для нахождения этой связи введем некоторые упрощения:

- 1) все молекулы движутся по взаимно перпендикулярным направлениям;
- 2) скорости всех молекул одинаковы.

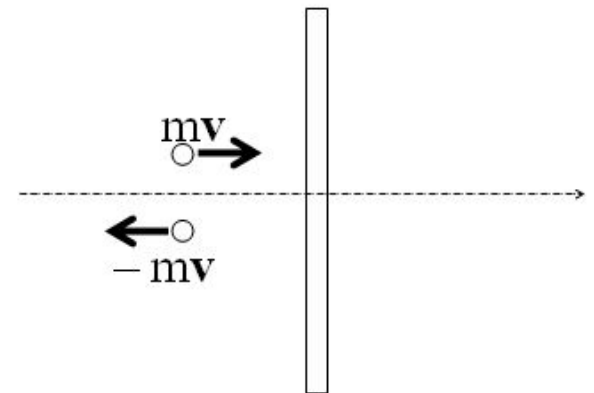


## ОСНОВЫ МКТ. 10.2

При ударе о стенку сосуда молекула сообщает ей импульс, численно равный изменению импульса молекулы. Каждый элемент поверхности  $dS$  непрерывно подвергается бомбардировке большим количеством молекул, в результате чего за время  $dt$  получает суммарный импульс  $dp$  направленный по нормали к  $dS$ . Отношение  $dp$  к  $dt$  дает, как известно из второго закона Ньютона, силу, действующую на  $dS$ , а отношение этой силы к  $dS$  дает давление  $P$ .

До удара о стенку импульс молекулы направлен по внешней нормали к  $dS$  и равен  $mv$ . В результате удара импульс меняет знак. Таким образом, приращение импульса молекулы оказывается равным:

$$(-mv) - (mv) = -2mv$$



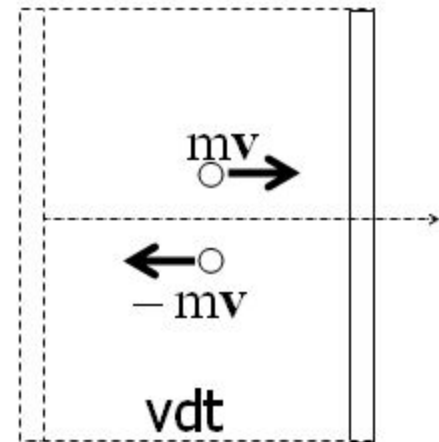
## Основы МКТ. 10.3

По третьему закону Ньютона стенка получает при ударе импульс  $2mv$ , имеющий направление нормали. За время  $dt$  до элемента стенки  $dS$  долетят все движущиеся по направлению к нему молекулы, заключенные в объеме цилиндра с основанием  $dS$  и высотой  $vdt$ . Число этих молекул равно:

$$\Delta N = \frac{1}{6} nvdSdt$$

где  $n$  – число молекул в единице объема. Таким образом, число ударов о единицу поверхности за единицу времени будет равно:

$$\frac{\Delta N}{dtdS} = \frac{1}{6} nv$$





## Основы МКТ. 10.4

Умножив число ударов на импульс, сообщаемый стенке при каждом ударе, получим суммарный импульс  $dp$ , сообщаемый элементу стенки  $dS$  за время  $dt$ :

$$\Delta p = 2mv \frac{1}{6} nvdSdt = \frac{1}{3} nmv^2 dSdt.$$

Отнеся импульс  $dp$  к промежутку времени  $dt$ , получим силу, действующую на  $dS$ . Наконец, отнеся полученную силу к площадке  $dS$ , получим давление газа, оказываемое им на стенки сосуда. Следовательно

$$P = \frac{dp}{dSdt} = \frac{1}{3} nmv^2.$$

Учитывая, что  $\frac{mv^2}{2}$  представляет собой кинетическую энергию поступательного движения молекулы, выражению для давления можно придать следующий вид:

$$P = \frac{2}{3} nE_k \quad \text{Основное уравнение МКТ}$$



## Основы МКТ. 10.5

---

Отказ о предположении, о равенстве всех скоростей приводит к тому, что необходимо учитывать среднюю квадратичную скорость молекул газа или среднюю кинетическую энергию.

*Давление равно двум третям кинетической энергии поступательного движения молекул, заключенных в единице объема.*

Из полученного закона следует, что давление пропорционально средней кинетической энергии поступательного движение молекул. Вместе с тем оно пропорционально температуре газа. Следовательно, средняя кинетическая энергия пропорциональна температуре газа.

$$pV = \frac{2}{3} n E_k V,$$

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

Первое соотношение получается из основного уравнение МКТ умножением на  $V$ , второе это уравнение состояния идеального газа. Приравняв правые части получим:



# Основы МКТ. 10.6

---

$$\frac{2}{3} n E_k V = \frac{m}{\mu} RT$$

Принимая во внимание, что  $n = \frac{N}{V}$ ,  $N = \frac{m}{\mu} N_a$  получим:

$$\frac{2}{3} \frac{m}{\mu} N_a E_k = \frac{m}{\mu} RT$$

$$E_k = \frac{3}{2} \frac{R}{N_a} T$$

Введя обозначение

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

постоянная Больцмана,

окончательно получим:

$$E_k = \frac{3}{2} kT$$





## Основы МКТ. 10.7

---

Получается, что кинетическая энергия зависит только от температуры и не зависит от массы молекулы. Заменяв в уравнении состояния идеального газа  $R$  на  $N_a k$  и учитывая, что  $n/V$  равно концентрации  $n$ , получим:

$$P = nkT$$

Для смеси газов справедлив *закон Дальтона*:

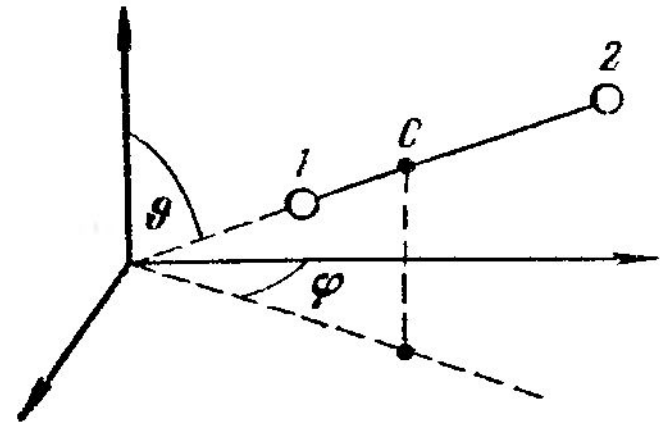
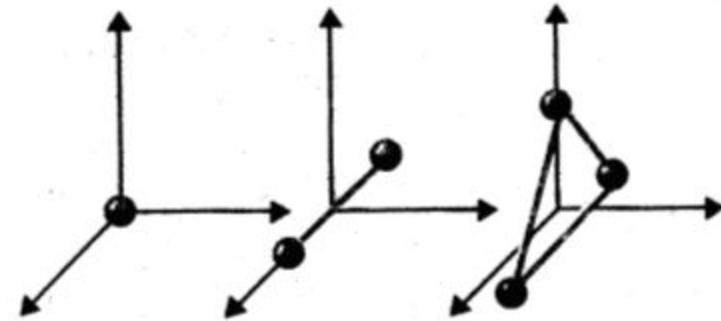
*давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений входящих в нее газов:*

$$P = \sum_k P_k$$

где  $k$  – номер газовой компоненты в смеси,  $P_k$  – ее парциальное давление, т.е. то давление, которое имел бы  $k$ -ый газ, если бы только он один занимал весь объём, занимаемый смесью.

# Основы МКТ. 10.8

Очевидно, что число координат в трехмерном пространстве, а следовательно и число степеней свободы одноатомного газа, равно трем. Газ может быть двухатомным, трёхатомным и т. д. Для молекул таких газов характерно наличие внутренней структуры и, соответственно, дополнительных степеней свободы. Если атомы в молекуле жестко связаны между собой, в качестве дополнительных степеней свободы выступают вращательные степени, характеризующие угловое положение молекулы в пространстве.





## Основы МКТ. 10.9

---

■ В одноатомном газе молекула имеет три степени свободы, соответствующие трем пространственным координатам. Вследствие равноправности этих координат, можно, на основании связи кинетической энергии с температурой, сделать предположение, что на каждую степень свободы молекулы одноатомного газа приходится в среднем кинетическая энергия, равная

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

В случае многоатомного газа распределение энергии по степеням свободы его молекул подчиняется *закону равнораспределения энергии по степеням свободы*, который гласит:

Средняя кинетическая энергия, приходящаяся при тепловом равновесии на одну степень свободы молекулы равна

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



# Основы МКТ. 10.10

---

Таким образом, средняя энергия молекулы должна равняться:

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

где  $i$  – сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы:

$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{колеб}}$$

Для молекулы с жесткой связью между атомами  $i$  совпадает с числом степеней молекулы.

## Лекция 11

### Внутренняя энергия термодинамической системы. Теплоемкость. Работа, совершаемая газом при изменении объема

Полная энергия термодинамической системы представляет собой сумму кинетической энергии движения всех тел, входящих в систему, потенциальной энергии взаимодействия их между собой и с внешними телами и энергии, содержащейся внутри тел системы. Если из полной энергии вычесть кинетическую энергию, характеризующую макроскопическое движение системы как целого, и потенциальную энергию взаимодействия её тел с внешними макроскопическими телами, то оставшаяся часть будет представлять собой внутреннюю энергию термодинамической системы.

- *Внутренняя энергия термодинамической системы включает в себя энергию микроскопического движения и взаимодействия частиц системы, а так же их внутримолекулярную и внутриядерную энергии.*

Вследствие того, что молекулы идеального газа на расстоянии не взаимодействуют друг с другом внутренняя энергия такого газа будет складываться из энергий отдельных молекул. Следовательно, внутренняя энергия произвольной массы идеального газа  $m$  будет равна произведению числа молекул в данной массе газа на энергию одной молекулы



## Термодинамика. 11.2

---

$$U = \frac{m}{\mu} N_A \frac{i}{2} kT = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

Как показывают результаты экспериментов, во многих случаях приращение температуры тела прямо пропорционально количеству теплоты, сообщенного ему. Для количественного описания этого соотношения вводится

*коэффициент пропорциональности  $C_{\text{тела}}$  между количеством теплоты, сообщаемого телу, и изменением его температуры, называемый теплоемкостью:*

$$C_{\text{тела}} = \frac{dQ'}{dT}$$

Этот коэффициент позволяет определить количество теплоты  $dQ'$ , которое необходимо сообщить телу для повышения его температуры на величину  $dT$ .



# Термодинамика. 11.3

---

Очевидно, что теплоемкость термодинамической системы изменяется при изменении количества вещества в ней. Для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, их теплоемкость пропорциональна количеству вещества. Это позволяет ввести для описания свойств тела удельную теплоемкость:

$$c = \frac{C_{\text{тела}}}{m}$$

и, соответственно, молярную теплоемкость:

$$C = \frac{C_{\text{тела}}}{\nu}$$

Эти теплоемкости связаны между собой через молярную массу  $\mu$  следующим соотношением:

$$c = \frac{C}{\mu}$$



## Термодинамика. 11.4

---

Теплоемкость, так же как и количество переданной телу теплоты, зависит от того, каким образом, а точнее при осуществлении какого процесса, теплота передавалась этому телу. Обычно рассматриваются два значения теплоемкости газов:  $C_V$  – молярная теплоемкость в изохорном процессе ( $V = \text{const}$ ) и  $C_p$  – молярная теплоемкость в изобарном процессе ( $p = \text{const}$ ).

Если нагревание происходит при постоянном объеме, тело не совершает работы над внешними телами и, следовательно, все тепло идет на приращение внутренней энергии тела:

$$dQ_V = dU$$

Отсюда следует, что теплоемкость любого тела при постоянном объеме равна:

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$





# Термодинамика. 11.5

---

Следовательно, чтобы получить теплоемкость моля идеального газа при постоянном объеме, нужно продифференцировать по температуре выражение для моля внутренней энергии идеального газа.

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

Произведя дифференцирование, получим:

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

При изменении объема газа им совершается работа и, соответственно, подведенная теплота и изменение внутренней энергии становятся не равными друг другу. При расширении газа часть подведенной теплоты затрачивается на совершение им работы. Для процесса при постоянном давлении первый закон термодинамики дает:

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V = C_V \Delta T + P\Delta V$$



## Термодинамика. 11.6

---

Отсюда следует:

$$C_P = \frac{Q_P}{\Delta T} = C_V + P \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

Отношение  $\Delta V / \Delta T$  может быть найдено из уравнения состояния идеального газа, записанного для 1 моля:

$$PV = RT$$

При  $P = \text{const}$

$$P\Delta V = R\Delta T, \Rightarrow \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{R}{P}$$

Таким образом, соотношение, выражающее связь между молярными теплоемкостями  $C_P$  и  $C_V$ , имеет вид (*формула Майера*):

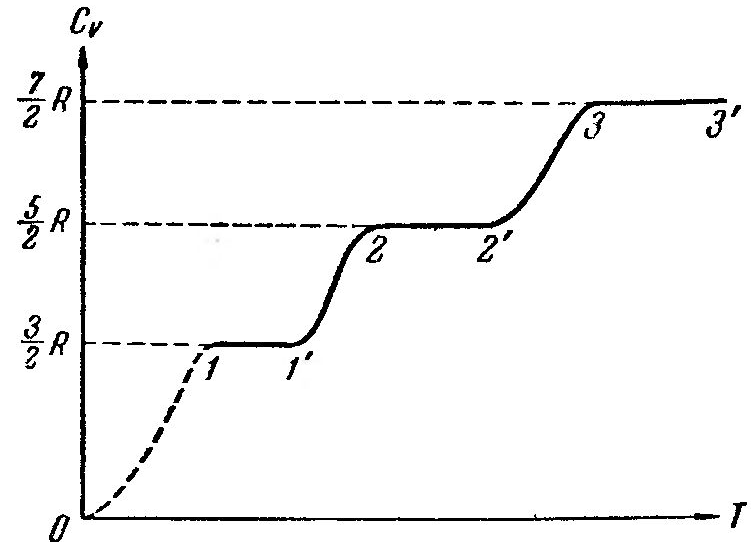
$$C_P = C_V + R$$

# Термодинамика. 11.7

Молярная теплоемкость  $C_p$  газа в процессе с постоянным давлением всегда больше молярной теплоемкости  $C_v$  в процессе с постоянным объемом. Из этой теоремы следует, что молярные теплоемкости газа  $C_p$  и  $C_v$  и их отношение  $\gamma$  могут быть записаны в виде

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

Существует зависимость количества учитываемых при расчете степеней свободы от температуры. Это приводит к тому, что при значительных изменениях температуры теплоемкость газа может существенно изменяться.





## Термодинамика. 11.8

---

Например, для молекул водорода, при температуре порядка 50 К вращательные степени свободы как бы "вымерзают" и его молярная теплоёмкость  $C_V$  становится близкой к  $\frac{3}{2}R$ . А при температурах порядка 300 - 400 К вращательные степени свободы "включаются" и его теплоёмкость  $C_V$  приобретает значение  $\frac{5}{2}R$ . При дальнейшем, значительном по сравнению с комнатной, повышении температуры начинают проявляться колебательные степени свободы. Для двухатомного газа, например водорода, это приводит к увеличению энергии его молекулы на величину  $kT$ , и соответственно к возрастанию молярной теплоемкости на  $R$ . Поэтому при очень высоких температурах молярная теплоёмкость водорода стремится к значению  $\frac{7}{2}R$ .

# Термодинамика. 11.9

Пусть газ заключен в цилиндрический сосуд, закрытый плотно пригнанным легко скользящим поршнем. Если вследствие каких-либо причин газ станет расширяться, он будет перемещать поршень и совершать над ним работу. Элементарная работа, совершаемая газом при перемещении поршня на отрезок  $dh$ , равна

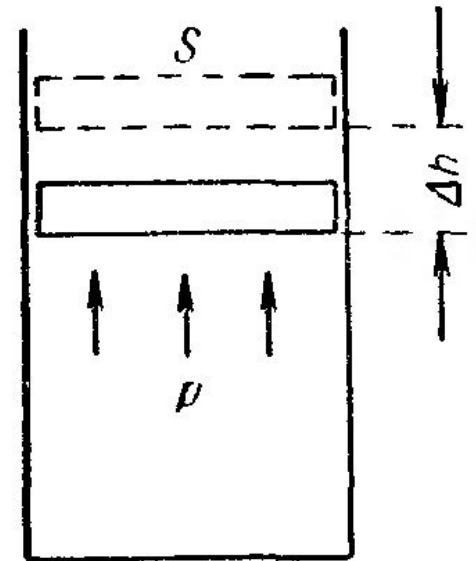
$$dA = f dh,$$

где  $f$  – сила, с которой газ действует на поршень. Заменяя эту силу произведением давления газа  $P$  на площадь поршня  $S$ , получаем:

$$dA = P S dh$$

Но  $S dh$  представляет собой приращение объема газа  $dV$ . Поэтому выражение для элементарной работы можно записать следующим образом:

$$dA = P dV$$



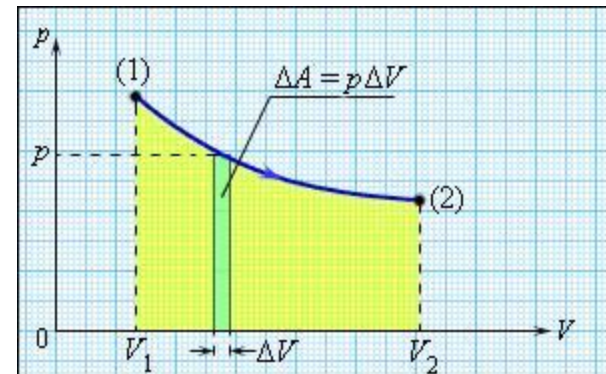
# Термодинамика. 11.10

При сжатии газа направления перемещения  $dh$  и силы  $f$ , с которой газ действует на поршень, противоположны, вследствие чего элементарная работа  $dA$  будет отрицательна. Приращение объема  $dV$  в этом случае также будет отрицательным. Если при изменении объема давление не остается постоянным, работа должна вычисляться путем интегрирования:

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Если давление газа остается постоянным, работа, совершаемая при изменении объема от значения  $V_1$  до значения  $V_2$ , будет равна

$$A_{12} = P(V_2 - V_1)$$

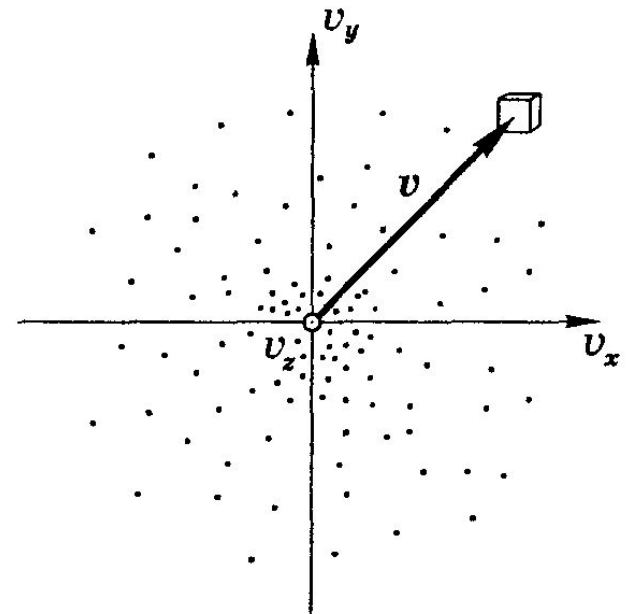


## Лекция 12

### Распределение молекул газа по скоростям. Функция распределения Максвелла. Наиболее вероятная, средняя и средне квадратичные скорости молекул.

В сосуде, содержащем большое число молекул, устанавливается некоторое статистическое распределение молекул по скоростям, зависящее от абсолютной температуры  $T$ . При этом все направления векторов скоростей молекул оказываются равноправными (равновероятными), а величины скоростей подчиняются определенной закономерности. Распределение молекул газа по величине скоростей называется *распределением Максвелла*.

Представим себе пространство скоростей с прямоугольными координатными осями, по которой будем откладывать значения проекций  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  отдельных молекул. Тогда скорости каждой молекулы будет соответствовать точка в этом пространстве – конец вектора  $v$ .





## Распределение Максвелла. 12.2

Плотность точек может зависеть только от модуля скорости  $v$ .

Предположим, что в газе содержится  $N$  молекул. Выделим в окрестности некоторой точки малый объем –  $dv_x dv_y dv_z$ . Относительное число точек (молекул) в этом объеме, или другими словами, вероятность  $dP$  того, что скорость молекулы, т.е. конец вектора  $v$ , попадает в этот объем, можно записать так:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = f(v) dv_x dv_y dv_z$$

где  $f(v)$  – имеет смысл *объемной плотности вероятности*. Вероятности того, что молекула имеет проекции скорости в интервалах  $(v_x, v_x + dv_x)$ ,  $(v_y, v_y + dv_y)$  и  $(v_z, v_z + dv_z)$  являются статистически независимыми, поэтому в соответствии с теоремой об умножении вероятностей независимых событий можно записать:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = dP(v_x) dP(v_y) dP(v_z)$$





## Распределение Максвелла. 12.3

---

где  $dP_x$  – вероятность того, что молекула будет иметь проекции скорости в интервале  $(v_x, v_x + dv_x)$ , есть

$$dP(v_x) = \frac{dN(v_x)}{N} = \varphi(v_x) dv_x$$

где  $\varphi(v_x)$  – функция распределения по  $v_x$ . С учетом, полученного соотношения, вероятности того, что молекула имеет проекции скорости в интервалах  $(v_x, v_x + dv_x)$ ,  $(v_y, v_y + dv_y)$  и  $(v_z, v_z + dv_z)$  будет иметь вид:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = dP(v_x) dP(v_y) dP(v_z) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Из соображений равноправия осей  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  ясно, что функции  $\varphi$  должны одинаковым образом зависеть от соответствующих проекций скоростей. Таким образом, функция объемной плотности вероятности может быть представлена следующим образом:

$$f(v) = \varphi(v_x) \varphi(v_y) \varphi(v_z)$$

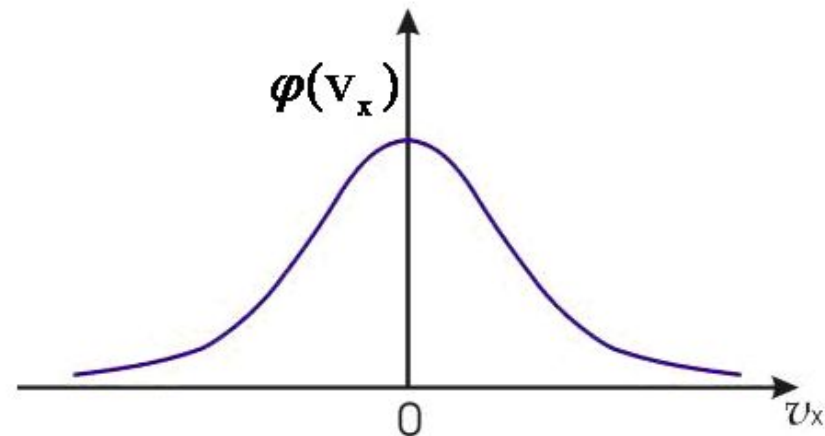
# Распределение Максвелла. 12.4

В результате теоретических расчетов был получен аналитический вид функции распределения молекул газа по проекции скорости:

$$\varphi(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{mv_x^2}{2kT} \right)$$

Функция  $\varphi(v_x)$  нормирована на единицу, т.е. площадь под кривой  $\varphi(v_x)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x) dv_x = 1$$

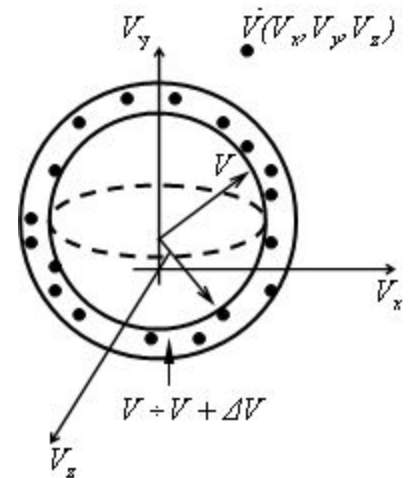


# Распределение Максвелла. 12.5

Интегрирование в пределах от  $v$  до  $v+dv$  не означает, что в газе есть молекулы с такими большими скоростями. Молекул с весьма большими скоростями очень мало, и они практически не вносят никакого вклада в нормировочный интеграл. Это и позволяет записывать такие пределы. Аналогичный вид имеют функции  $\phi(v_x)$  и  $\phi(v_z)$ . Тогда  $f(v)$  будет иметь вид:

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

Довольно часто возникает вопрос сколько (какая относительная часть) молекул газа имеют скорость модуль в пределах от  $v$ ,  $v+dv$ . Таким молекулам соответствуют все точки, попадающие в шаровой слой с радиусами  $v$  и  $v+dv$ .





## Распределение Максвелла. 12.6

---

Объем этого слоя равен произведению этого слоя на его толщину, т.е.  $4\pi v^2 dv$ , объемная плотность вероятности  $f(v)$  во всех точках слоя одинакова. Следовательно, согласно теореме сложения вероятностей, попадания в этот слой:

$$dP = f(v) \cdot 4\pi v^2 dv$$

Величина  $dP/dv$  – характеризует вероятность молекуле иметь скорость в пределах от  $(v, v+dv)$ :

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

Данное соотношение представляет собой *закон распределения Максвелла по модулю скорости*. Эта функция тоже нормирована на единицу

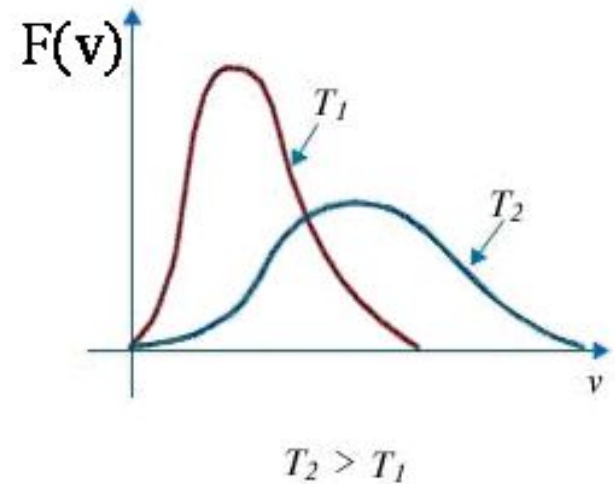
$$\int_0^{+\infty} F(v) dv = 1$$

# Распределение Максвелла. 12.7

Как и можно было ожидать, конкретный вид функции зависит от рода газа (от массы молекул) и от параметра состояния (от температуры  $T$ ). Необходимо отметить, что давление и объем газа на распределение молекул по скоростям не влияют.

Скорость, отвечающая максимальному значению функции распределения, будет, очевидно, наиболее вероятной.

Действительно, если сравнить числа молекул  $\Delta N_v$ , скорости которых лежат в пределах различным образом выбранных, но равных по величине интервалов  $\Delta v$ , то наибольшим будет  $\Delta N_v$ , соответствующее интервалу, расположенному в окрестности максимума. Таким образом, найдя максимум функции распределения  $F(v)$ , найдем наиболее вероятную скорость  $v_{\text{вер}}$ .





# Распределение Максвелла. 12.8

Продифференцировав  $F(v)$  по  $v$  и приравняв полученное выражение нулю, будем иметь:

$$\frac{dF(v)}{dv} = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v \left( 2 - \frac{mv^2}{kT} \right) = 0$$

Удовлетворяющие этому уравнению значения  $v=0$  и  $v=\infty$  соответствуют минимуму  $F(v)$ . Значение  $v$ , обращающее в нуль выражение, стоящее в скобках, представляет собой  $v_{\text{вер}}$ :

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Также можно найти, зная распределение молекул по скоростям, среднее значение скорости, и  $v^2$ .

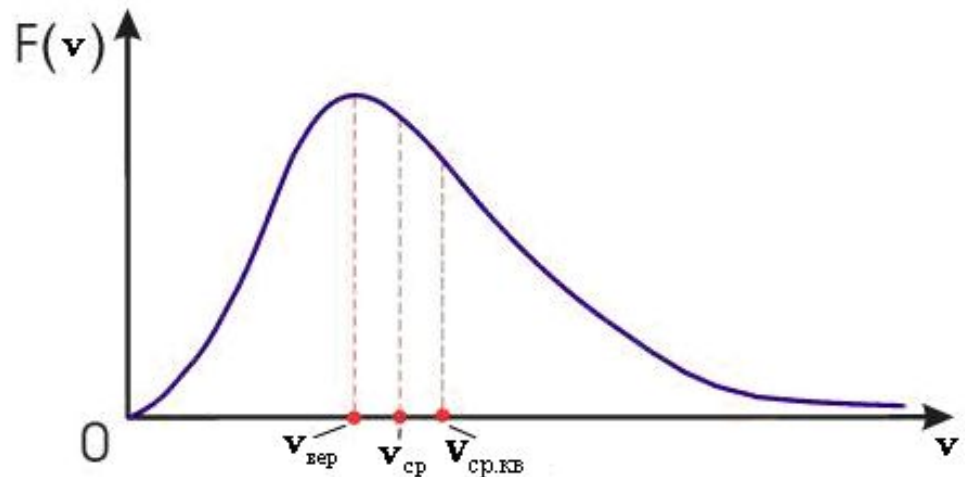
$$v_{\text{cp}} = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad v_{\text{cp.кв}} = \sqrt{(v^2)_{\text{cp}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

# Распределение Максвелла. 12.9

Сопоставляя значения  $v_{\text{вер}}$ ,  $v_{\text{ср}}$  и  $v_{\text{ср.кв}}$ , можно заметить, что они одинаковым образом зависят от температуры и массы молекулы. Если принять  $v_{\text{вер}}=1$ ,  $v_{\text{ср}}=1.13$  и  $v_{\text{ср.кв}}=1.22$ . Необходимо подчеркнуть, что закон распределения молекул газа по скоростям и все вытекающие из него следствия справедливы только для газа, находящегося в равновесном состоянии.

Относительное количество молекул, скорость которых превышает некоторое значение  $v_0$ , определяется выражением:

$$\int_{v_0}^{\infty} F(v) dv$$





# Распределение Максвелла. 12.10

Относительное число молекул, скорость которых превышает некоторое значение  $v_0$ , сильно растет с температурой. В таблице приведены относительные количества молекул скорости которых лежат в определенных интервалах относительно наиболее вероятной скорости.

$\frac{v}{v_{\text{вер}}}$	$\frac{\Delta N}{N}, \%$	$\frac{v}{v_{\text{вер}}}$	$\frac{\Delta N}{N}, \%$
0 – 0.5	8.1	2 – 3	4.6
0.5 – 1.5	70.7	>3	0.04
1.5 – 2	16.6	>5	$8 \cdot 10^{-9}$

Как видно из таблицы, более чем у 70% всех молекул скорость отличается от наиболее вероятной не больше чем на 50%. Скоростью, более чем в 3 раза превышающей  $v_{\text{вер}}$ , обладает в среднем только 0.04% молекул.

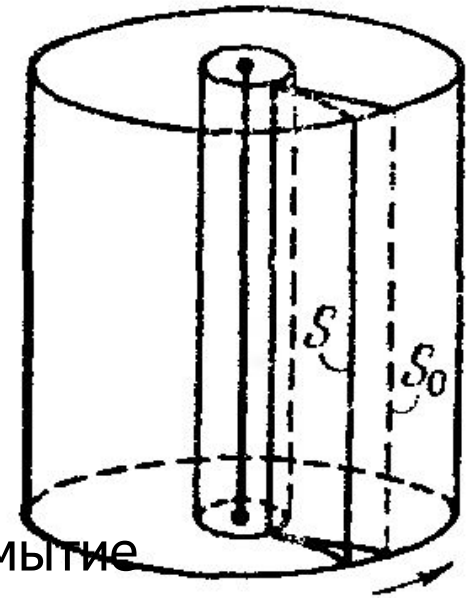


## Лекция 13

### Опыты Штерна и Ламмерта. Идеальный газ в поле силы тяжести, барометрическая формула. Распределения Больцмана.

Первое экспериментальное определение скоростей молекул было проведено Штерном в 1920 г. Прибор, использованный для этой цели, состоял из двух коаксиальных цилиндров. По оси цилиндров была натянута платиновая нить, покрытая серебром. При нагревании нити электрическим током с ее поверхности испарялись атомы серебра.

Покинув нить, атомы двигались по радиальным направлениям. Внутренний цилиндр имел узкую продольную щель, через которую проходил наружу узкий пучок атомов. Весь прибор был помещен в вакуум, за счет этого удавалось избавиться от рассеивания молекулярного (атомного) пучка.



Если привести прибор во вращение то произойдет размытие полоски в результате того, что атомы обладают различными скоростями, вследствие чего будут преодолевать расстояние между цилиндрами за различное время.



## Распределение Больцмана. 13.2

---

Смещение относительно первоначального положение равно

$$\Delta s = R\Delta\varphi$$

$R$  – радиус внешнего цилиндра.

$\Delta\varphi$  – угол на который повернутся цилиндры.

В свою очередь  $\Delta\varphi$  связано с угловой скоростью относительного вращения цилиндров

$$\Delta\varphi = \omega t,$$

где  $t$  – время за которое атом серебра пролетает зазор между цилиндрами.

$$t = R/v.$$

Радиус внутреннего цилиндра мал. Окончательно получаем:

$$v = \frac{\omega R^2}{\Delta s}$$

Измерив, смещение следа  $\Delta s$  и скорость вращения цилиндров, можно определить скорость атомов  $v$ . Исследование профиля следа позволяет составить примерное представление о распределении атомов серебра по скоростям. Результаты опыта Штерна подтвердили правильность оценки средней скорости атомов, которая вытекает из распределения Максвелла.

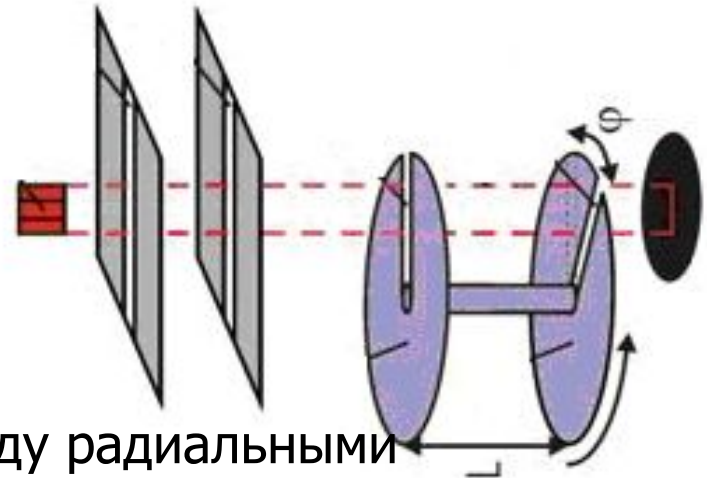
# Распределение Больцмана. 13.3

В опыте Ламмерта (1929 г.) закон распределения был проверен более точно. Молекулярный пучок, выходящий из отверстия в сосуде, в котором находится газ в равновесном состоянии, проходил сквозь два вращающихся на одной оси диска. В дисках были щели вдоль радиусов. Если щели повернуты на угол  $\varphi$  относительно друг друга, то при угловой скорости  $\omega$  диски повернутся за промежуток времени  $t = \varphi / \omega$ .

Поэтому через обе щели расстояние между которыми  $l$ , пройдут только молекулы со скоростью:

$$v = \frac{l\omega}{\varphi}$$

Меняя угловую скорость  $\omega$  или угол  $\varphi$  между радиальными щелями, можно выделить из пучка молекулы разных скоростей. Улавливая детектором эти молекулы в течение одинакового времени, можно найти их относительное количество в пучке.





## Распределение Больцмана. 13.4

---

В отсутствии внешних сил концентрация молекул газа в состоянии термодинамического равновесия всюду одинакова. Если же газ находится во внешнем поле сил, например в поле силы тяжести, то ситуация становится иной. При отсутствии теплового движения все молекулы “упали” бы на поверхность Земли. Наличие же теплового движения мешает этому. В результате совместного действия этих двух факторов устанавливается равновесие, и концентрация молекул становится зависящей от высоты. При тепловом равновесии температура  $T$  должна быть одинакова по всей толщине газа, иначе бы возникли потоки тепла, и состояние газа не было бы равновесным, т.е. будет рассматриваться изотермическая атмосфера.

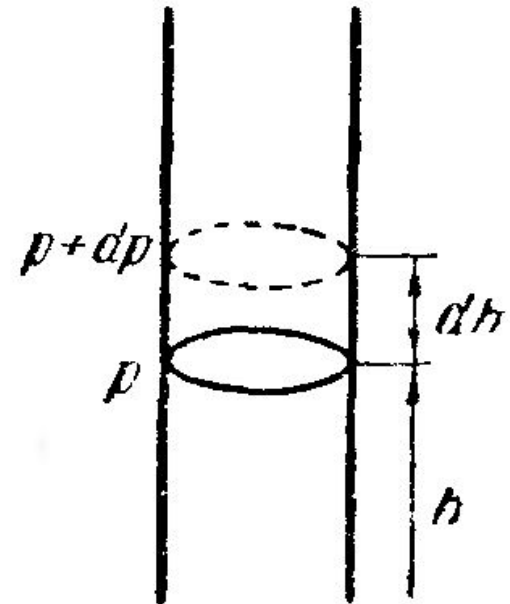
# Распределение Больцмана. 13.5

Атмосферное давление на какой-либо высоте  $h$  обусловлено весом вышележащих слоев газа. Пусть  $P$  давление газа на высоте  $h$ . Тогда давление на высоте  $h+dh$ , будет  $P+dP$ , причем, если  $dh$  больше нуля, то  $dP$  будет меньше нуля, так как вес вышележащих слоев атмосферы, а следовательно, и давление с высотой убывают. Разность давлений  $P$  и  $P+dP$  равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра с площадью основания, равной единице, и высотой  $dh$ :

$$P - (P + dP) = \rho g dh$$

где  $\rho$  – плотность газа на высоте  $h$ . Отсюда:

$$dP = -\rho g dh$$





## Распределение Больцмана. 13.6

---

Плотность газа можно выразить, через давление и температуру, используя уравнение состояния. Так как при условиях близких к нормальным, атмосферные газы можно рассматривать как идеальные.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{P\mu}{RT}$$

Подставив это выражение в  $dP$ , получим:

$$dP = -\frac{P\mu g}{RT} gdh$$

откуда,

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} gdh$$

Для случая, когда температура постоянна, интегрирование этого соотношения дает:

$$\ln P = -\frac{\mu gh}{RT} + \ln C$$

# Распределение Больцмана. 13.7

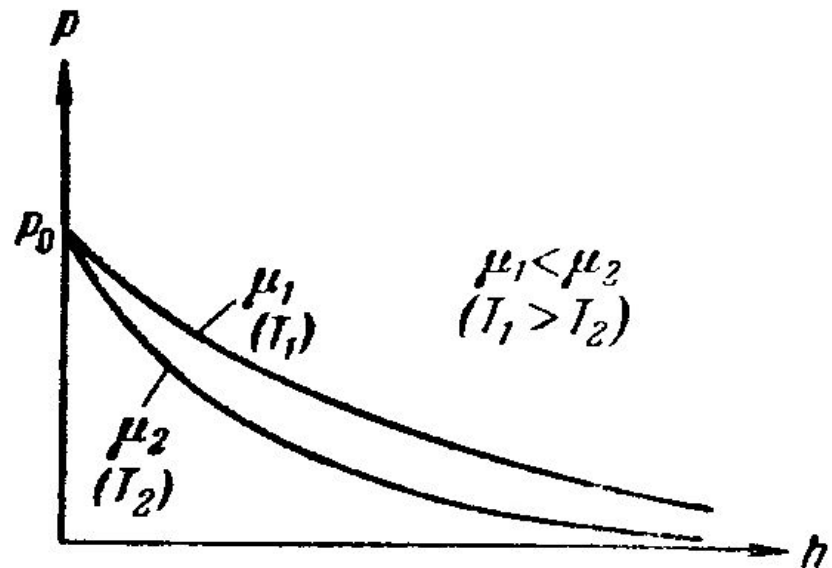
где  $C$  – постоянная. Произведя потенцирование этого выражения, получаем:

$$P = C e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

Значение постоянной  $C$ , находим из того условия, что давление при  $h=0$  нам известно и равно  $P_0$ . Подставив  $h=0$ , получим  $P_0=C$ . Таким образом в случае изотермической атмосферы зависимость давления от высоты выражается формулой:

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

Эта формула называется *барометрической*. Из анализа этого соотношения следует, что давление с высотой убывает тем быстрее, чем тяжелее газ и чем ниже температура.





## Распределение Больцмана. 13.8

---

Заменяя в барометрической формуле  $P$  через  $nkT$ , получим закон изменения концентрации газа с высотой:

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

где  $n_0$  – концентрация газа на высоте равной нулю. Полученное соотношение можно преобразовать, заменив  $\mu/R$  равным ему отношением  $m/k$ , где  $m$  – масса одной молекулы,  $k$  – постоянная Больцмана

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

Из этого выражение следует, что с уменьшением температуры концентрация газа на высотах отличных от нуля, убывает, обращаясь в нуль при  $T=0$ . При абсолютном нуле все молекулы воздуха расположились бы на земной поверхности. При больших температурах наоборот концентрация слабо уменьшается с высотой. Данный факт имеет простое физическое объяснение. Действительно распределение молекул газа получается в результате действия двух “конкурирующих” тенденций





# Распределение Больцмана. 13.9

---

- 1) притяжение молекул газа к земле под действием силы тяжести
- 2) тепловое движение, стремящееся распределить молекулы равномерно по всем высотам.

На разной высоте молекула обладает разной потенциальной энергией:

$$E_{\Pi} = mgh$$

Следовательно, распределение молекул газа по высоте, является в то же время распределение их по значениям потенциальной энергии. Таким образом, получим:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_{\Pi}}{kT}}$$

Данное выражение называется *распределением Больцмана*. Из этого соотношения следует, что молекулы располагаются с большей концентрацией (плотностью) там, где их потенциальная энергия меньше, и, наоборот, с меньшей плотностью в местах, где их потенциальная энергия больше.



# Распределение Больцмана. 13.10

---

Закон Максвелла дает распределение частиц по кинетической энергии (из распределения по  $v^2$ , просто получить распределение по кинетической энергии), распределение Больцмана зависимость от потенциальной энергии. Эти распределения можно объединить в один закон Максвелла-Больцмана, согласно которому содержащееся в единице объема количество молекул, скорость которых лежит между  $v$  и  $v+dv$ , равно:

$$dn_{E_{\Pi},v} = n_0 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{\Pi} + \frac{mv^2}{2}}{kT}} v^2 dv \times e^{-\frac{E}{kT}} v^2 dv$$

где  $n_0$  – число молекул в единице объема в той точке, в которой  $E_{\Pi}=0$ , а полная энергия молекулы  $E$ . Интегрирование этого выражения в пределах от 0 до  $\infty$  приводит к распределению Больцмана

## Лекция 14

Основы термодинамики. Работа газа при различных процессах. Адиабатический процесс. Круговой процесс. Тепловые двигатели, их КПД Цикл Карно. КПД цикла Карно.

Термодинамическая система может разными способами обмениваться энергией с окружающей средой, поглощая или отдавая количество теплоты и совершая работу.

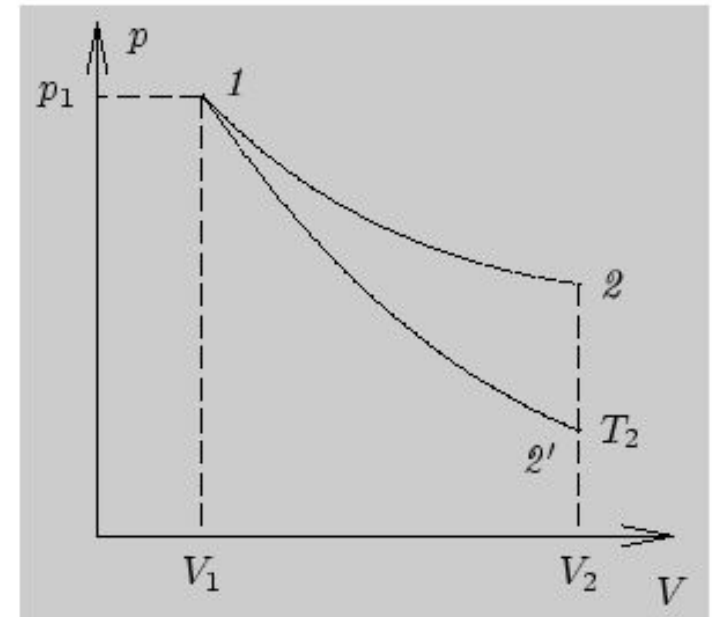
Количество теплоты, поступающее в систему, считается положительным ( $Q > 0$ ).

Если система отдает количество теплоты окружающей среде, то  $Q < 0$ .

Если система совершает работу, то эта работа принимается положительной ( $A > 0$ ).

Если работа совершается внешними источниками над системой, то  $A < 0$ .

Работа, совершаемая системой при переходе 1 в 2, *зависит от пути*, т.е. от конкретных деталей процесса, при этом совершаемая работа будет разной. Точно так же будут разными количества теплоты, поступающие в систему или отдаваемые системой при таком переходе





## Основы термодинамики. 14.2

---

Многочисленные эксперименты показывают, что разность  $Q - A$  не зависит от характера протекания процесса и определяется только начальным и конечным состояниями системы. Так как эти состояния обладают определенной внутренней энергией  $U$ , которая для идеального газа зависит только от температуры газа, то на основании закона сохранения энергии, обобщенного на случай тепловых явлений, можно записать:

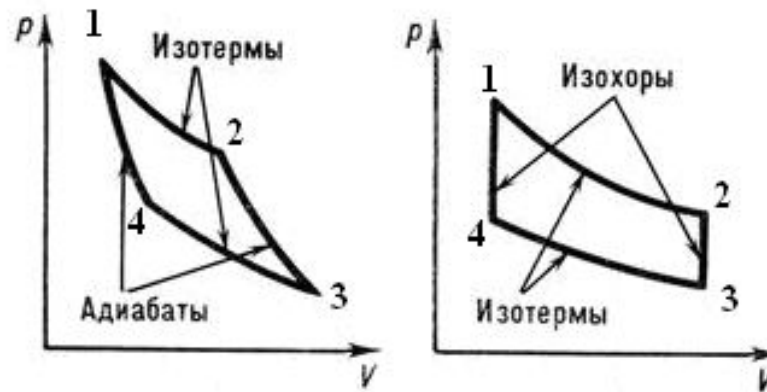
$$Q - A = dU = U_2 - U_1.$$

*В тепловом процессе, в котором количество теплоты  $Q$  поступает в систему и сама система совершает работу  $A$ , полная энергия, переданная системе, равна изменению внутренней энергии системы  $dU$ . – Первое начало термодинамики*

Если на  $PV$ -диаграмме отмечены две точки (два состояния) и с помощью любой комбинации тепловых процессов осуществлен переход из состояния 1 в состояние 2, то можно утверждать, что внутренняя энергия системы изменилась на величину  $U_2 - U_1$ .

# Основы термодинамики. 14.3

Для любого замкнутого цикла, в результате которого система возвращается в исходное состояние, изменение внутренней энергии равно нулю.



Но это не означает, что в замкнутом цикле не совершается работа или не поглощается (выделяется) количество теплоты.

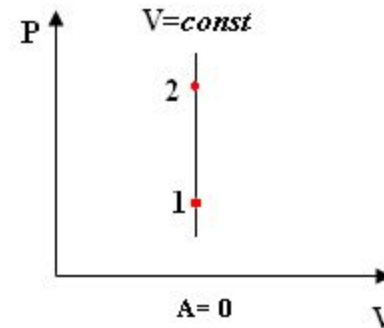
В формуле, выражающей содержание первого закона, знаки  $A$  и  $Q$  могут быть разными в зависимости от характера процесса. Соответственно  $dU$  может быть как положительной, так и отрицательной величиной.

# Основы термодинамики. 14.4

Другая формулировка первого закона (начала) термодинамики:  
количество тепла, сообщенное системе идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами:

$$Q = \Delta U + A$$

В изохорном процессе ( $V = \text{const}$ ) газ работы не совершает,  $A = 0$ .  
Следовательно,  $Q = \Delta U$ . Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. При изохорном нагревании тепло поглощается газом ( $Q > 0$ ), и его внутренняя энергия увеличивается. При охлаждении тепло отдается внешним телам ( $Q < 0$ ).



# Основы термодинамики. 14.5

В изобарном процессе ( $P = \text{const}$ ) работа, совершаемая газом, выражается

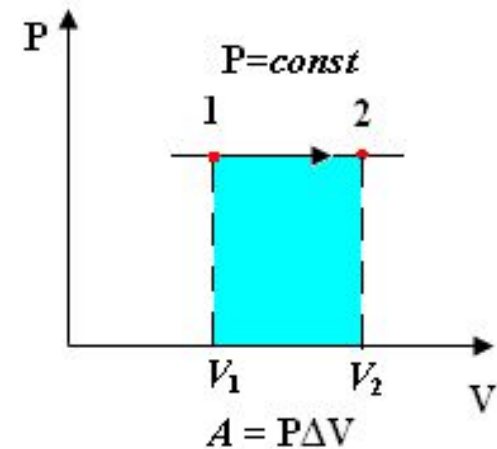
соотношением

$$A = P(V_2 - V_1) = P\Delta V.$$

Первый закон термодинамики для изобарного процесса дает:

$$Q = U(T_2) - U(T_1) + P(V_2 - V_1) = \Delta U + P\Delta V$$

При изобарном расширении  $Q > 0$  – тепло поглощается газом, и газ совершает положительную работу. При изобарном сжатии  $Q < 0$  – тепло отдается внешним телам. В этом случае  $A < 0$ . Температура газа при изобарном сжатии уменьшается,  $T_2 < T_1$ ; внутренняя энергия убывает,  $\Delta U < 0$ .

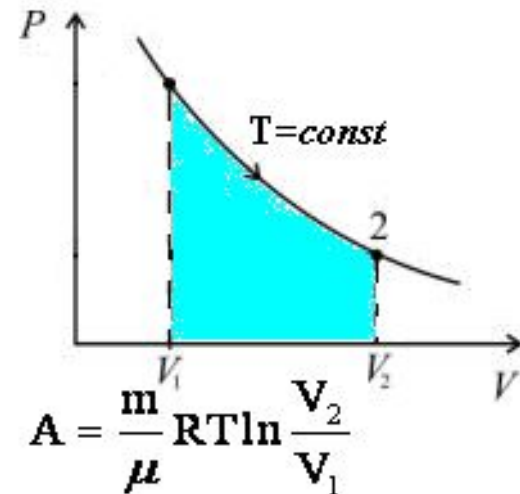


# Основы термодинамики. 14.6

В изотермическом процессе температура газа не изменяется, следовательно, не изменяется и внутренняя энергия газа,  $\Delta U = 0$ . Первый закон термодинамики для изотермического процесса выражается соотношением

$$Q = A.$$

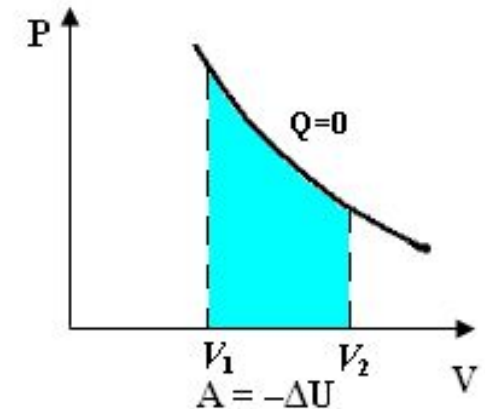
Количество теплоты  $Q$ , полученной газом в процессе изотермического расширения, превращается в работу над внешними телами. При изотермическом сжатии работа внешних сил, произведенная над газом, превращается в тепло, которое передается окружающим телам.





# Основы термодинамики. 14.7

Наряду с изохорным, изобарным и изотермическим процессами в термодинамике часто рассматриваются процессы, протекающие в отсутствие теплообмена с окружающими телами. Сосуды с теплонепроницаемыми стенками называются *адиабатическими оболочками*, а процессы расширения или сжатия газа в



таких сосудах называются *адиабатическими*. В адиабатическом процессе  $Q = 0$ ; поэтому первый закон термодинамики принимает вид:

$$A = -\Delta U$$

При адиабатическом расширении газ совершает положительную работу ( $A > 0$ ); поэтому его внутренняя энергия уменьшается ( $\Delta U < 0$ ). Это приводит к понижению температуры газа. Вследствие этого давление газа при адиабатическом расширении убывает быстрее, чем при изотермическом расширении.

# Основы термодинамики. 14.8

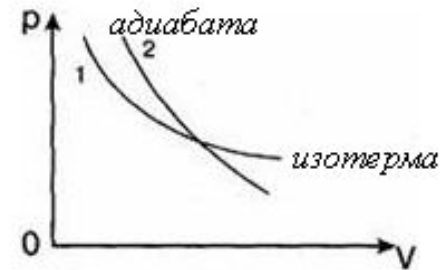
В термодинамике выводится уравнение адиабатического процесса для идеального газа.

В координатах  $(p, V)$  это уравнение имеет вид

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

Это соотношение называют *уравнением Пуассона*. Здесь  $\gamma = C_p / C_v$  – показатель адиабаты,  $C_p$  и  $C_v$  – теплоемкости газа в процессах с постоянным давлением и с постоянным объемом. Работа газа в адиабатическом процессе просто выражается через температуры  $T_1$  и  $T_2$  начального и конечного состояний:

$$A = C_v(T_2 - T_1).$$



Второе начало термодинамики, как и первое, может быть сформулировано несколькими способами. В наиболее очевидной формулировке второе начало гласит, что *невозможен самопроизвольный переход тепла от тела менее нагретого, к телу, более нагретому*. Более строго, *невозможны такие процессы, единственным конечным результатом которых был бы переход тепла от тела, менее нагретого, к телу более нагретому*.

# Основы термодинамики. 14.9

Общее свойство всех круговых процессов состоит в том, что их невозможно провести, приводя рабочее тело в тепловой контакт только с одним тепловым резервуаром. Их нужно, по крайней мере, два. Тепловым резервуаром с более высокой температурой называют *нагревателем*, а с более низкой – *холодильником*. Совершая круговой процесс, рабочее тело получает от нагревателя некоторое количество теплоты  $Q_1 > 0$  и отдает холодильнику количество теплоты  $Q_2 < 0$ . Полное количество теплоты  $Q$ , полученное рабочим телом за цикл, равно:

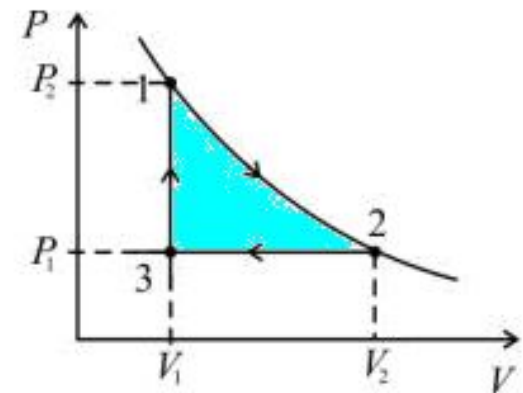
$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|.$$

При обходе цикла рабочее тело возвращается в первоначальное состояние, следовательно, изменение его внутренней энергии равно нулю ( $\Delta U = 0$ ). Согласно первому закону термодинамики,

$$\Delta U = Q - A = 0$$

Отсюда следует:

$$A = Q = Q_1 - |Q_2|.$$

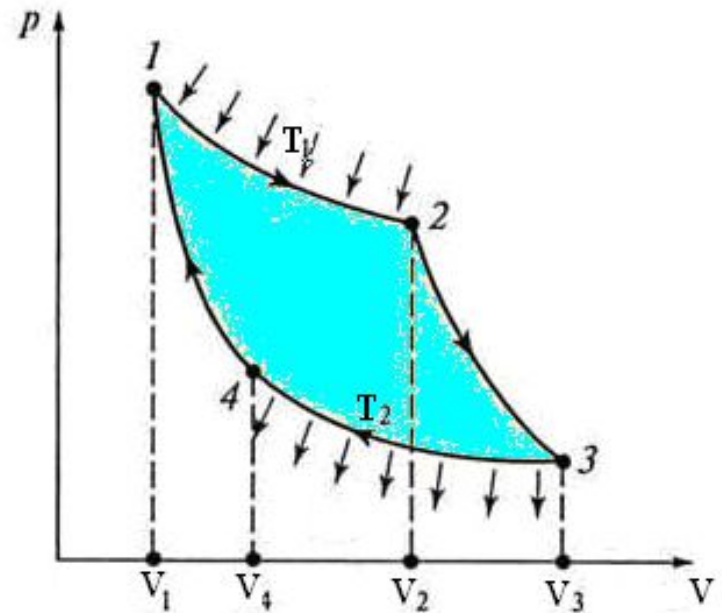


# Основы термодинамики. 14.10

Работа  $A$ , совершаемая рабочим телом за цикл, равна полученному за цикл количеству теплоты  $Q$ . Отношение работы  $A$  к количеству теплоты  $Q_1$ , полученному рабочим телом за цикл от нагревателя, называется *коэффициентом полезного действия*  $\eta$  тепловой машины

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$

В 1824 году французский инженер С. Карно рассмотрел круговой процесс, состоящий из двух изотерм и двух адиабат. Этот круговой процесс сыграл важную роль в развитии учения о тепловых процессах. Он называется *циклом Карно*.





# Основы термодинамики. 14.11

---

При изотермическом процессе внутренняя энергия идеального газа остается постоянной. Поэтому количество полученного газом тепла  $Q_1$  равно работе  $A_{12}$ , совершаемой газом при переходе из состояния 1 в состояние 2 (изотермический процесс при большей температуре). Эта работа равна:

$$Q_1 = A_{12} = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Количество отдаваемого холодильнику тепла  $Q_2'$  равно работе  $A_{34}'$ , затрачиваемой на сжатие газа при переводе его из состояния 3 в состояние 4. Эта работа равна

$$Q_2' = A_{34}' = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

Для того чтобы цикл был замкнутым, нужно, чтобы состояния 4 и 1 лежали на одной и той же адиабате. Отсюда вытекает условие:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$



# Основы термодинамики. 14.12

---

Аналогично, поскольку состояния 2 и 3 лежат на одной и той же адиабате, выполняется условие:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

Деля последние два соотношения друг на друга, приходим к условию замкнутости цикла:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Подставив в определение КПД полученные нами выражения для  $Q_1$  и  $Q_2'$  получим.

$$\eta = \frac{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$