



## Раздел 3: Статистическая физика и термодинамика

Тема 10. Молекулярно-кинетическая теория газов

Тема 11. Феноменологическая термодинамика

Тема 12. Элементы физической кинетики

*Молекулярная физика и термодинамика – это разделы физики, в которых изучают макроскопические процессы в телах, состоящих из большого числа атомов и молекул.*

*Два взаимно дополняющих друг друга метода:*

- 1. статистический (молекулярно-кинетический);*
- 2. термодинамический.*

## Статистический метод

*В  $1\text{см}^3$  газа при нормальных условиях содержится  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул – число Лошмидта (при ежесекундном вылете 1 млн молекул из этого объема все они вылетят ~ через 1 млн лет).*

*1. Совокупность большого числа молекул имеет такие свойства, каких нет у каждой молекулы в отдельности (давление, температура, теплопроводность, вязкость, диффузия)*

*2. ∃ количественная связь между свойствами коллектива молекул и средними значениями тех физических величин, которые характеризуют поведение и свойства каждой молекулы в отдельности. Например:  $T \sim \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$*

*3. Свойства коллектива молекул являются макроскопическими свойствами, а свойства каждой молекулы в отдельности – микроскопическими. Связь между макроскопическими и микроскопическими свойствами устанавливается на основе теории вероятностей.*

## Термодинамический метод

Термодинамика – это раздел, в котором изучаются макроскопические свойства систем, способы и формы передачи энергии, равновесные состояния и переходы.

# Тема 10. Молекулярно-кинетическая теория газов



1. Параметры состояния идеального газа.
2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории.
3. Уравнение состояния идеального газа.
4. Распределение энергии молекул по степеням свободы.
5. Распределение Максвелла для скорости молекул.
6. Распределение Больцмана и барометрическая формула.

# 1 учебный вопрос: Параметры состояния идеального газа



*Идеальный газ – это идеализированная система частиц, обладающая следующими свойствами:*

- 1) суммарный собственный объем частиц намного меньше размеров сосуда, в котором они находятся;*
- 2) частицы взаимодействуют друг с другом только во время столкновений;*
- 3) в промежутках между столкновениями частицы движутся свободно, прямолинейно и равномерно,*
- 4) столкновение частиц друг с другом и со стенками сосуда - абсолютно упругие.*

## *Параметры состояния идеального газа:*

- 1. давление;*
- 2. температура;*
- 3. удельный объем (плотность)*
- 4. количество вещества*

*1. Давление – скалярная величина, характеризующая отношение силы, действующей по нормали к площадке, к величине этой площадки*

$$p = \frac{dF_n}{dS}, \left[ \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \rightarrow \text{Па} \right] \quad (1)$$

$$1 \text{ ат} = 1 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2} \approx 1 \cdot \frac{9,8}{10^{-4}} \approx 10^5 \text{ Па}$$

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$$

*2. Температура – скалярная величина, характеризующая интенсивность хаотического поступательного движения молекул, и пропорциональная средней кинетической энергии этого движения.*

$$T = \alpha \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle \quad (2)$$

*Температурные шкалы:*

*а) Эмпирическая шкала Цельсия ( $t^{\circ}\text{C}$ )*

*б) Абсолютная шкала Кельвина:  $T \text{ K} = t^{\circ}\text{C} + 273,16$*

*в) Эмпирическая шкала Фаренгейта:*

$$t^{\circ}\text{F} = 32 + t^{\circ}\text{C} \cdot \frac{212 - 32}{180} = 32 + \frac{9}{5} t^{\circ}\text{C}$$

$$t^{\circ}\text{C} = 36,6^{\circ}\text{C}; \quad t^{\circ}\text{F} = 97,9^{\circ}\text{F}$$

### *3. Удельный объем (плотность)*

$\frac{M}{\rho} = \frac{V}{M} \left[ \frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \right]$  – *удельный объем – это объем вещества массой в 1 кг;*

$\rho = \frac{M}{V} \left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]$  – *плотность – это масса вещества объемом в 1 м<sup>3</sup>;*

*4. Количество вещества  $\nu$  - физическая величина, характеризующая количество однотипных структурных единиц (атомов, молекул, ионов...) содержащихся в веществе.*

*При описании химических реакций: молекулы взаимодействуют независимо от их массы в количествах, кратных целым числам.*

*Например: для  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$   $\frac{\nu_{\text{H}}}{\nu_{\text{O}}} = 2$ , хотя при*

*этом  $\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{O}}} = \frac{1}{8}$*

**[ $\nu$ ] Моль - количество вещества, масса которого численно равна массе молекулы в атомных единицах массы**

Количество вещества в молях  $\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu}$  (3)

$N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  число Молекул газа

$m$  масса газа,  $\mu$  молярная масса (кг/моль )

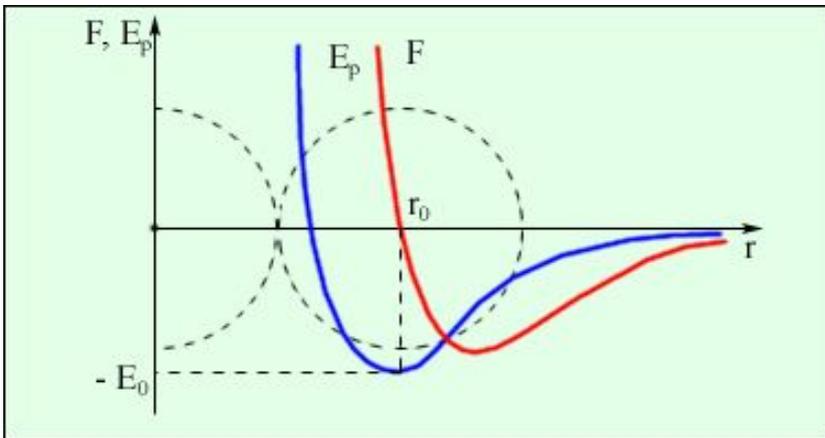
*Молярная масса вещества = молекулярная масса этого вещества × количество молекул в 1 моле (число Авогадро).  
Молярная масса (измеренная в г/моль) численно совпадает с относительной молекулярной массой.*

Количество вещества смеси газов

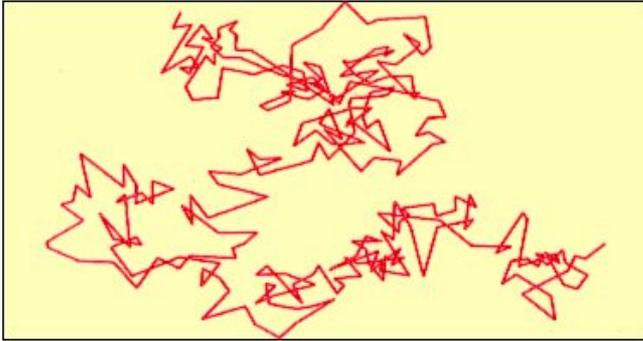
$$\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n = \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_n}{\mu_n} \quad (3a)$$

# Основные положения молекулярно-кинетической теории

- 1. Все вещества состоят из атомов или молекул, размеры которых порядка  $10^{-10}$  м.*
- 2. Атомы и молекулы вещества разделены промежутками, свободными от вещества. Косвенным подтверждением этого факта является изменяемость объема тела.*



- 3. Между молекулами тела одновременно действуют силы взаимного протяжения и силы взаимного отталкивания.*



*4. Молекулы всех тел находятся в состоянии беспорядочного непрерывного движения (тепловое движение)*

*Скорость движения молекул определяет тепловое состояние тела – его внутреннюю энергию.*

# 2 учебный вопрос: Основное уравнение молекулярно-кинетической теории



## Упрощенный вывод

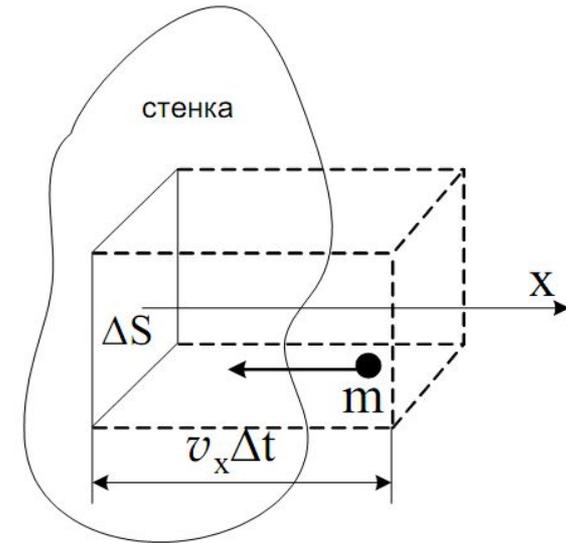
Вычислим давление, оказываемое молекулами на площадку  $\Delta S$ .

2-й закон Ньютона:

$$\Delta(m\vec{v}) = \vec{F} \Delta t \quad \Delta(mv) = p \Delta S \Delta t$$

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta(mv_i)}{\Delta S \Delta t}$$

Для одной молекулы:  $\Delta(mv) = mv - (-mv) = 2mv$



(4)

*Упрощение: Пусть все частицы обладают одинаковой скоростью  $v$*

*Тогда (4)  $\rightarrow$*  
$$p = \frac{2mvN}{\Delta S \Delta t} \quad (5)$$

*где  $N$  – число молекул соударяющихся с  $\Delta S$  за время  $\Delta t$*

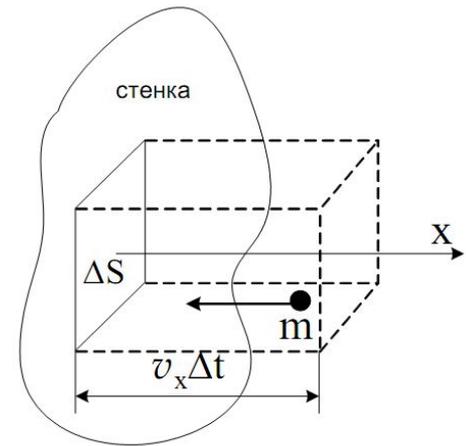
*Так как молекулы движутся хаотически, то события, состоящие в движении в одном из шести направлений пространства вдоль осей декартовой системы координат равновероятно.*

*$\Rightarrow$  в каждом из этих направлений движется  $1/6$  молекул.*

$$N = \frac{1}{6} nV \quad , \text{ где } n \text{ – концентрация.}$$

$$N = \frac{1}{6} nV = \frac{1}{6} nS \Delta t v$$

*Тогда (5) →* 
$$p = \frac{2mvN}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{3} n m v^2$$



*При более строгом выводе*

$$p = \frac{1}{3} n m \langle v \rangle^2 \quad (6)$$

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{m \langle v \rangle^2}{2}$$

*– средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул*

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$$

*– основное уравнение МКТ для идеального газа (уравнение Клаузиуса) (7)*

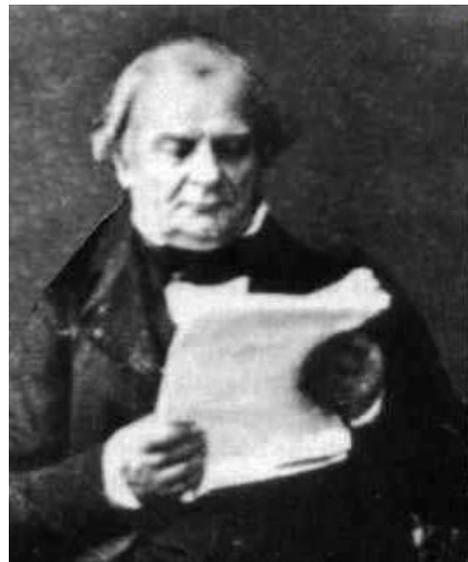
# 3 учебный вопрос: Уравнение состояния идеального газа (Менделеева-Клапейрона)

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle \quad n = \frac{N}{V} \quad \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = C \cdot T \quad p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} C \cdot T$$

$$\frac{pV}{T} = \frac{2}{3} N \cdot C = \text{const}$$

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

– уравнение  
Менделеева-  
Клапейрона (8)



1-й закон Авогадро: киломоли всех газов при нормальных условиях занимают одинаковый объем, равный  $22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ .

Если температура газа равна  $T_0 = 273,15 \text{ К}$  ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а давление  $p_0 = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , то говорят, что газ находится при нормальных условиях.

$$\frac{p_0 \cdot 22,4}{T_0} = \text{const} = R = 8,314 \left[ \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{К} \cdot \text{моль}} \rightarrow \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \text{К} \cdot \text{моль}} \rightarrow \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \begin{array}{l} \text{универсальная} \\ \text{газовая} \\ \text{постоянная} \end{array}$$

*Уравнение Менделеева – Клапейрона для 1 моля газа*

$$pV_\mu = RT \quad (9)$$

*Уравнение Менделеева–Клапейрона для произвольной массы газа*

$$pV = \nu RT \quad pV = \frac{M}{\mu} RT \quad (10)$$

*2-й закон Авогадро: киломоли всех газов при нормальных условиях содержат одинаковое число молекул  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.*

$$p = \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V} \Rightarrow (M = m \cdot N; \mu = m \cdot N_A) \Rightarrow$$

$$p = \frac{m \cdot N}{m \cdot N_A} \frac{RT}{V} = \frac{R}{N_A} \frac{N}{V} T = k \cdot n \cdot T \Rightarrow$$

$$p = k n T$$

*(11)*

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \frac{\text{моль}}{1} \rightarrow \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right] \text{ — постоянная Больцмана.}$$

$$p = k n T$$

*Давление идеального газа при данной температуре определяется только числом молекул в единице объема и не зависит от рода молекул*

*Закон Дальтона для смеси газов*

$$p = nkT = (n_1 + n_2 + \dots)kT = n_1 kT + n_2 kT + \dots = p_1 + p_2 + \dots$$

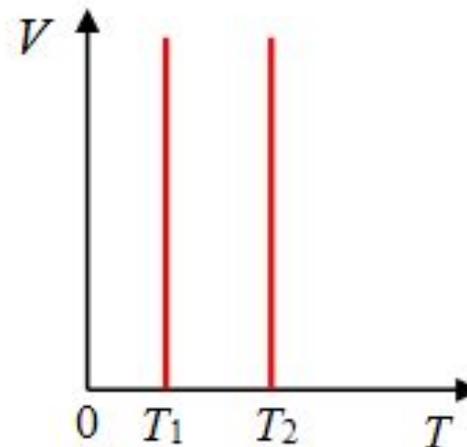
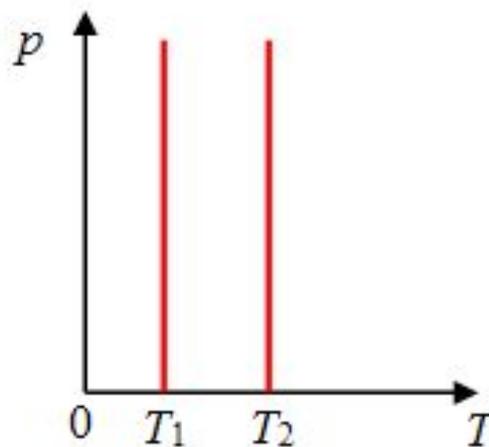
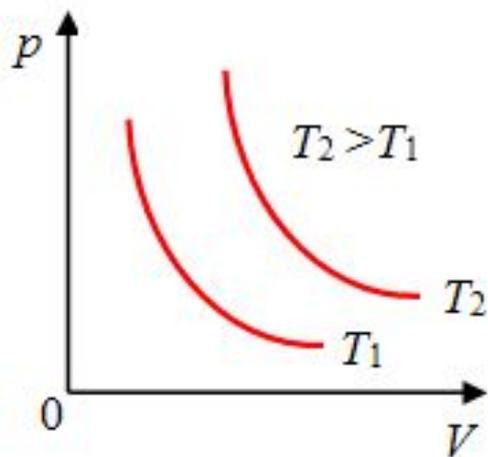
$$p = \sum_i p_i$$

*(12)*

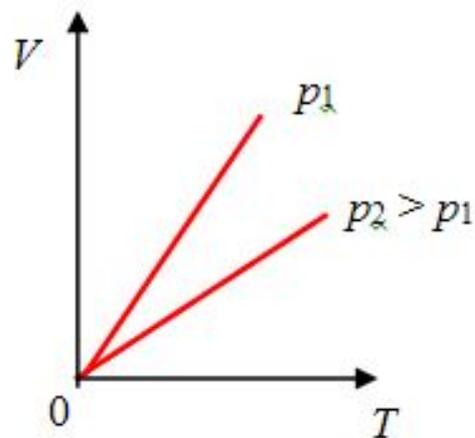
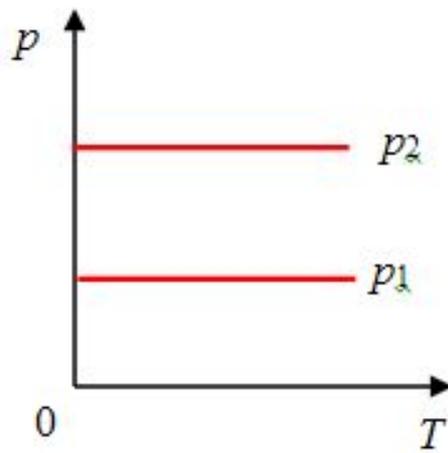
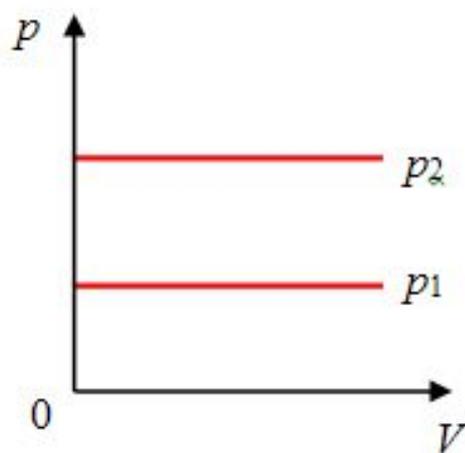
*давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, входящих в состав смеси.*

# Частные случаи уравнения Менделеева - Клапейрона

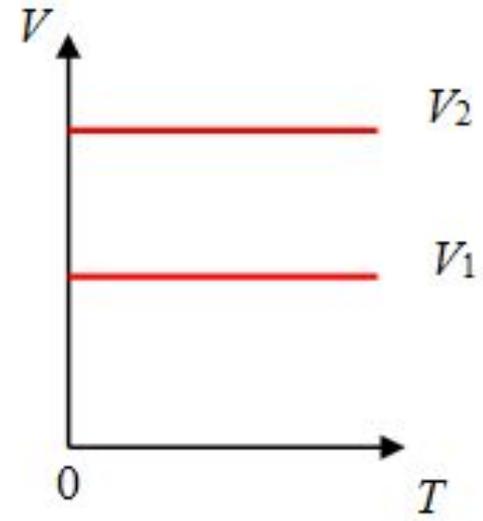
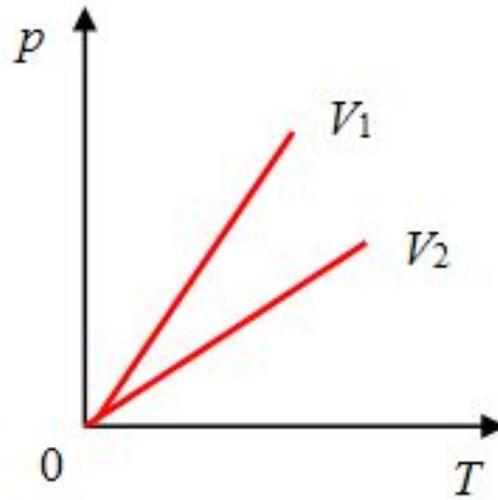
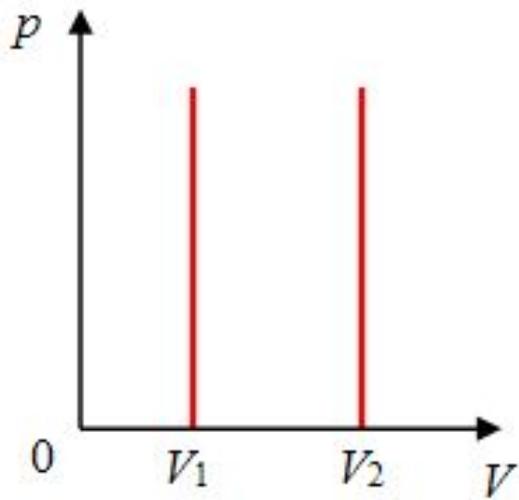
1.  $T = \text{const} \Rightarrow PV = \text{const}$  – *изотермическое состояние (закон Бойля – Мариотта)*



**2.  $p = \text{const} \Rightarrow T/V = \text{const}$  – изобарное состояние  
(закон Гей-Люссака)**



3.  $V = \text{const} \Rightarrow p/T = \text{const}$  – *изохорное состояние*  
(закон Шарля)



# 4 учебный вопрос: Распределение энергии молекул по степеням свободы



$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$$

*- основное уравнение МКТ*

$$p = nkT$$

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

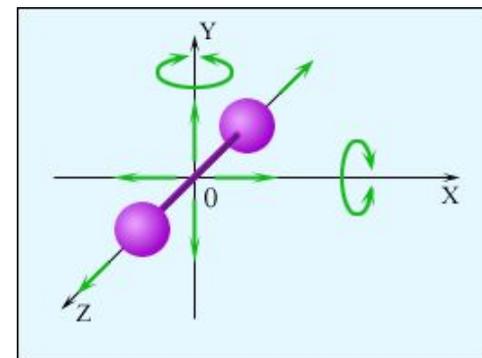
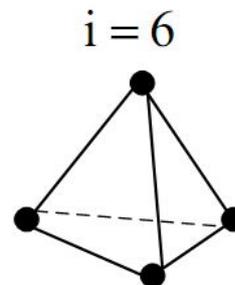
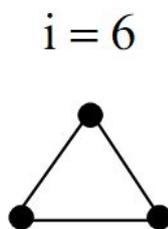
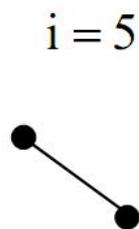
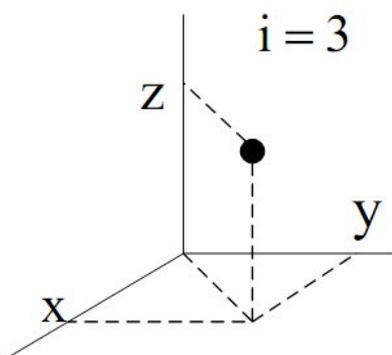
*(13)*

*Уравнение Клаузиуса получено в предположении, что молекулы газа имеют 3 степени свободы поступательного движения. На каждую степень свободы приходится  $kT/2$  энергии:*

$$\varepsilon_i = \frac{1}{3} \langle \varepsilon_{\text{к}} \rangle = \frac{1}{2} kT$$

*(14)*

*Число степеней свободы механической системы называется количеством независимых величин, требуемых для задания положения системы в пространстве*



*Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы: энергия молекулы равномерно распределяется по степеням свободы, т.е. на каждую степень свободы, независимо от конструкции молекулы, приходится одинаковая энергия, равная  $kT/2$ .*

*Энергия одной молекулы:*  $\varepsilon_m = \frac{i}{2}kT$  (15)

*Энергия одного киломоля:*  $\varepsilon_\mu = \varepsilon_m N_A = \frac{i}{2}kT \cdot N_A = \frac{i}{2}RT$  (16)

*Энергия произвольной массы газа:*  $U = \frac{M}{\mu} \varepsilon_\mu = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2}RT$  (17)

# 5 учебный вопрос: Распределение Максвелла для скорости молекул.

*Уравнение Клаузиуса*

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

*Уравнение Менделеева – Клапейрона*

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

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (18)$$

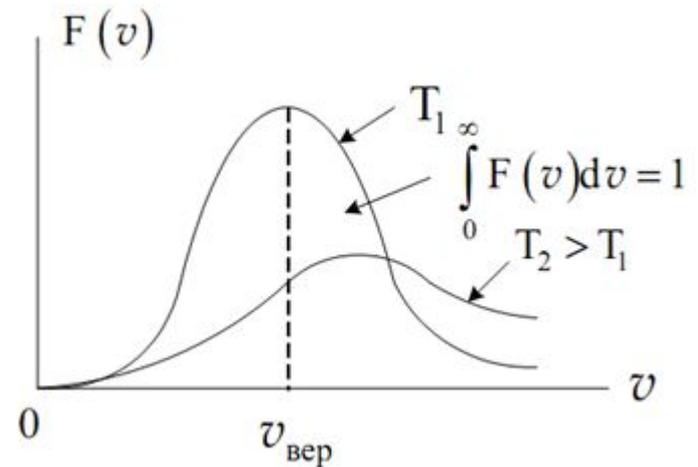
*Для описания распределения молекул по скоростям введем функцию распределения  $f(v)$  - относительное число молекул  $dN(v)/N$ , скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v+dv$ .*

*Применяя методы теории вероятностей, Максвелл нашел функцию  $f(v)$  – закон для распределения молекул идеального газа по скоростям:*



$$f(v) = \left( \frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / (2kT)} \quad (19)$$

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



## Вычисление скоростей молекул на основе функции распределения

$$\langle \varphi(v) \rangle = \int_0^{\infty} \varphi(v) \cdot F(v) dv.$$

Среди всех скоростей обычно выделяют три

### 1. Средняя скорость

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} v^3 \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) dv = \sqrt{\frac{8kT}{m}}. \quad (20)$$

### 2. Средняя квадратичная скорость

$$v_{\text{ср кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (21)$$

Оценим ее значение для молекул азота при комнатной температуре. Для этого несколько перепишем нашу формулу

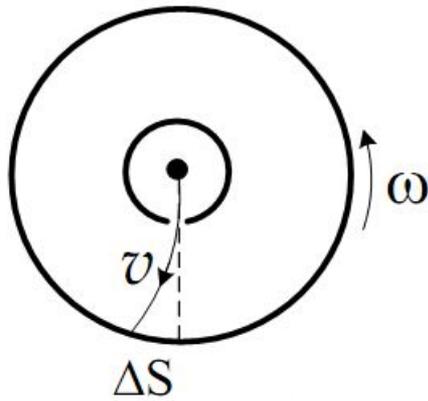
$$v_{\text{ср кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 293}{28 \cdot 10^{-3}}} \approx 510 \text{ м/с.}$$

## Вычисление скоростей молекул на основе функции распределения

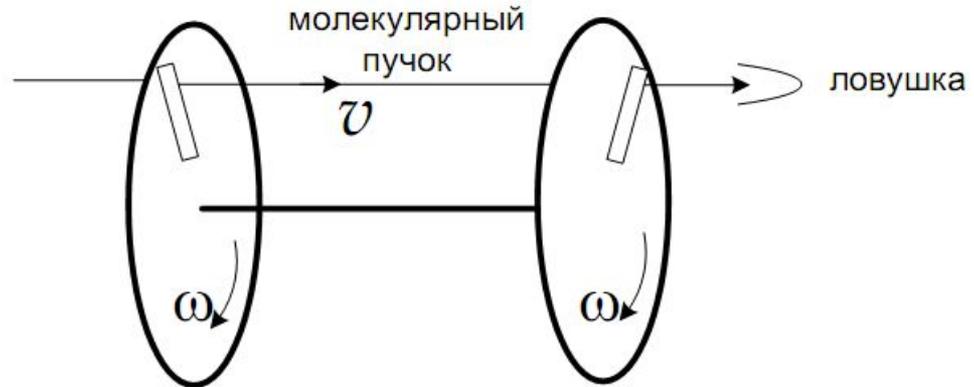
3. *Наиболее вероятная скорость.* Это скорость, соответствующая максимуму функции распределения. Для ее определения необходимо найти производную  $dF / dv$  и положить ее равной нулю. Откуда находим

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (22)$$

# Экспериментальная проверка распределения Максвелла



а)



б)

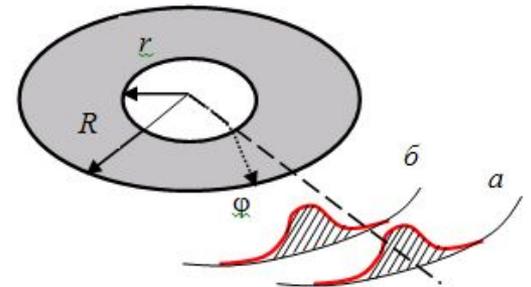
Рис. 3.12

Штерном в 1920 г.

Ламмерта(1929 г.)

$\Delta S = \omega R \Delta t$ , где  $\Delta t = R/v$  - время пролета атомов

$$v = \omega R^2 / \Delta S$$



# 6 учебный вопрос: Распределение Больцмана и барометрическая формула



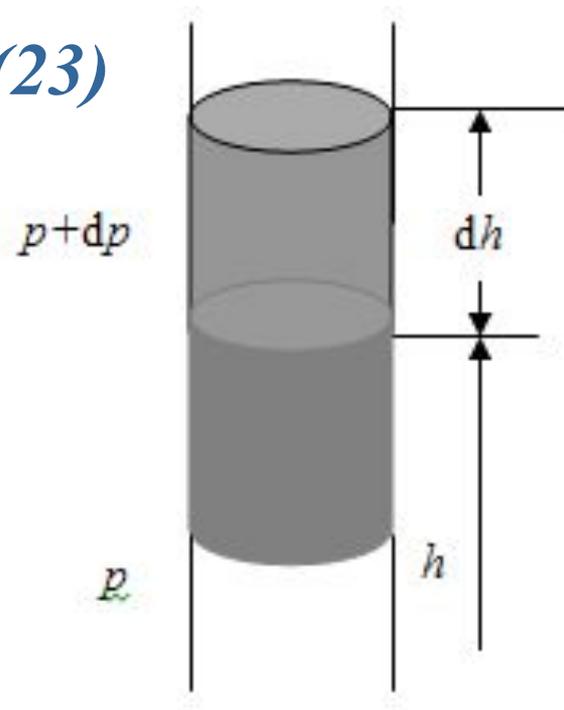
*Получим закон изменения давления с высотой.*

$$p - (p + dp) = \rho g dh \quad \Rightarrow \quad dp = -\rho g dh \quad (23)$$

*Из уравнения состояния идеального газа:*

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{p\mu}{RT} \quad (24)$$

$$(24) \rightarrow (23) \quad dp = -\frac{p g \mu}{RT} dh \quad \Rightarrow$$

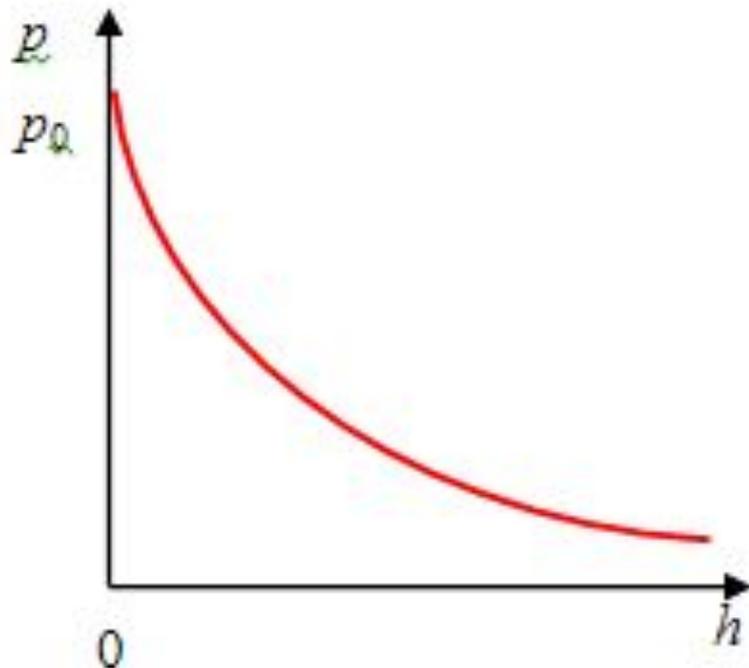


$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} \int_0^h dh \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\mu g}{RT} h \quad \Rightarrow$$

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} h}$$

(25)

*- Барометрическая  
формула*



$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} h}$$

*Определение высоты над уровнем моря - альтиметр*

*Обобщение барометрической формулы:*

$$\frac{\mu g h}{RT} = \frac{\mu g h}{N_A k T} = \frac{m g h}{k T} = \frac{\varepsilon_{\Pi}}{k T}$$

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} h} \Rightarrow (p = n k T) \Rightarrow n k T = n_0 k T e^{-\frac{\varepsilon_{\Pi}}{k T}}$$

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_{\text{П}}}{kT}}$$

*– распределение Больцмана*

*где  $n$  и  $n_0$  – концентрации молекул на высотах  $h \neq 0$  и  $h = 0$  соответственно.*

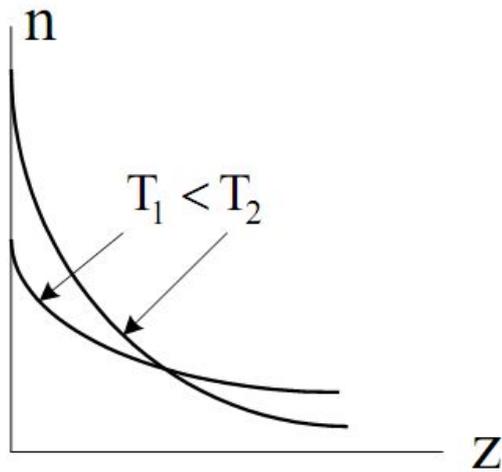
### *Частные случаи*

*$T \rightarrow \infty$ ,  $n \rightarrow n_0$ , т.е. тепловое движение стремится разбросать частицы равномерно по всему объему.*

*$T \rightarrow 0$ ,  $n \rightarrow 0$ , отсутствие теплового движения, молекулы собирались бы на поверхности Земли*

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

Этот закон выражает распределение молекул по значениям потенциальной энергии (*распределение Больцмана*). Рассмотрим случай изотермической атмосферы в однородном поле силы тяжести,



для которого  $U = mgz$  ( $m$ -масса молекулы,  $g$  - ускорение свободного падения). В этом случае распределение Больцмана принимает вид

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right), \quad (3.16)$$

где  $n_0$  - значение концентрации на нулевой высоте.