

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

## Статистический и термодинамический методы

**Молекулярная физика и термодинамика** – разделы физики, в которых изучаются макроскопические процессы в телах, связанные с огромным числом содержащихся в телах атомов и молекул. Для исследования этих процессов применяются два качественно различных метода: молекулярно-статистический (**статистический**) и **термодинамический**. Первый лежит в основе молекулярной физики, второй – термодинамики.

**Молекулярная физика** – раздел физики, изучающий строение и свойства вещества, исходя из молекулярно–кинетических представлений, основывающихся на том, что все тела состоят из молекул, находящихся в непрерывном движении.

**Термодинамика** – раздел физики, изучающий общие свойства макроскопических систем и процессы перехода между различными состояниями.

Молекулярно-статистический (молекулярно-кинетический) способ. Поведение большого числа частиц рассматривается, исходя из анализа движения отдельных частиц на основе принципов классической механики, с последующим усреднением их характеристик и вычислением наблюдаемых величин, относящихся ко всей системе, с использованием теории вероятностей.

Термодинамический. описывает наиболее общие свойства макросистем на основе фундаментальных принципов (начал), которые являются обобщением многочисленных наблюдений и выполняются независимо от конкретной природы образующих систему тел. Закономерности и соотношения имеют универсальный характер.

В молекулярно-кинетической теории пользуются моделью **идеального газа**, удовлетворяющей следующим условиям:

- 1) собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда;
- 2) потенциальной энергией взаимодействия молекул можно пренебречь;
- 3) столкновения молекул между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

# Термодинамические параметры

Состояние системы задается **термодинамическими параметрами (параметрами состояния)** – совокупностью физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы. Обычно в качестве параметров состояния выбирают **температуру  $T$ , давление  $p$ , и объем  $V$ .**

Параметры состояния системы могут меняться. Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров, называется **термодинамическим процессом.**

Макроскопическая система находится в **термодинамическом равновесии**, если ее состояние с течением времени не меняется.

**Равновесное состояние** – это состояние, к которому система приходит самопроизвольно, если ее изолировать от внешней среды или поместить в среду с неизменными внешними параметрами.

Состояние системы называется **неравновесным**, если оно без всякого воздействия извне самопроизвольно изменяется со временем.

**Изолированная** (или замкнутая) система – это система, которая не обменивается с внешней средой ни энергией, ни веществом.

В неравновесном состоянии всем или некоторым параметрам системы нельзя приписать определенных значений. Так, газу в цилиндре с поршнем при быстром перемещении поршня нельзя приписать определенного давления, т.к. оно оказывается разным в разных частях объема цилиндра.

Система, находящаяся в неравновесном состоянии и предоставленная самой себе, постепенно переходит в равновесное состояние. Такой переход называется *релаксацией*, а время  $\tau$ , необходимое для этого, *временем релаксации*.

***Изолированная*** (или замкнутая) система – это система, которая не обменивается с внешней средой ни энергией, ни веществом.

Процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется *равновесным*.

Процесс, состоящий из последовательности неравновесных состояний, называется *неравновесным*.

Равновесный процесс – абстракция. Приближением к нему может служить процесс, при котором

$$V \ll V_{\tau},$$

$V$  – средняя скорость изменения параметров,  $V_{\tau}$  – *средняя скорость их изменения при релаксации*.

Температура тела – физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы – одно из основных понятий, играющих важную роль не только в термодинамике, но и в физике в целом.

$$[T] = 1\text{К} \quad T = t \text{ }^\circ\text{C} + 273$$

Давление - скалярная физическая величина, численно равная нормальной составляющей силы, деленной на площадь поверхности, на которую действует сила.

$$P = \frac{F_n}{S} \quad P = \frac{dF_n}{dS} \quad [P] = \frac{1\text{Н}}{1\text{м}^2} = 1\text{Па}$$

Объем - это область пространства, которую занимает тело.

$$V = 1\text{м}^3$$



МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ (МКТ).  
ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МКТ.

Моль – это стандартизованное количество вещества в любом агрегатном состоянии.

Определение моля:

1 моль  $\equiv$  количество грамм вещества, равное его *молекулярной массе*.

Молекулярная масса соединения представляет собой сумму атомных масс образующих его элементов. *Атомная масса* изотопа углерода  $^{12}\text{C}$  принимается равной 12. При этом атомная масса водорода оказывается равной 1,008. Следовательно, масса 1 моля  $^{12}\text{C}$  равна 12 г, а масса одного моля молекулярного водорода ( $^1\text{H}_2$ ) равна  $2 \cdot 1,008 = 2,016$  г.

Атомная масса (*атомный вес*) обозначается буквой  $A$ , а молекулярная масса –  $M$ .

Число частиц в киломоле любого вещества постоянно и равно величине, называемой *числом Авогадро*  $N_A$ . Опытным путем найдено, что эта постоянная равна

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Концентрация молекул  $n$  равна общему числу молекул  $N$ , делённому на объём газа  $V$ .

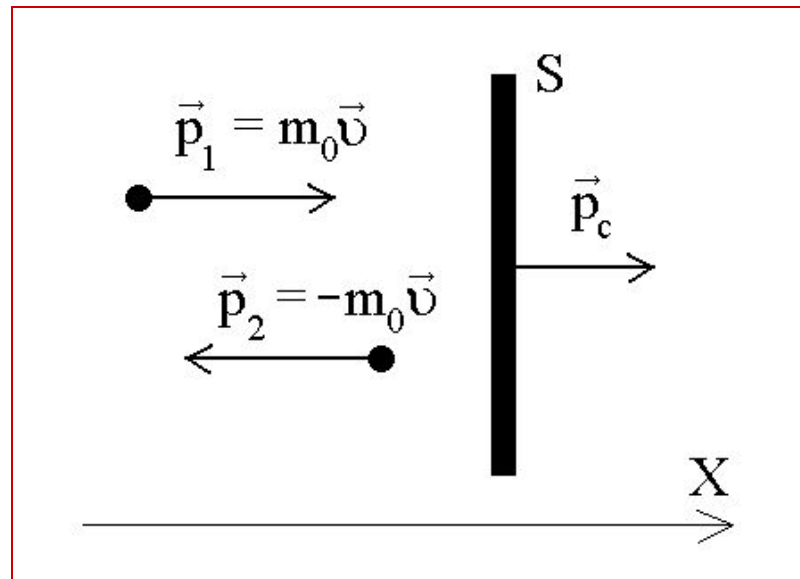
Рассмотрим идеальный газ, находящийся в закрытом сосуде.

Определим импульс, сообщаемый стенке сосуда, ударяющейся молекулой.

$$\vec{p}_1 = \vec{p}_c + \vec{p}_2$$

$$x: m_0 v = p_c - m_0 v$$

$$p_c = 2m_0 v$$

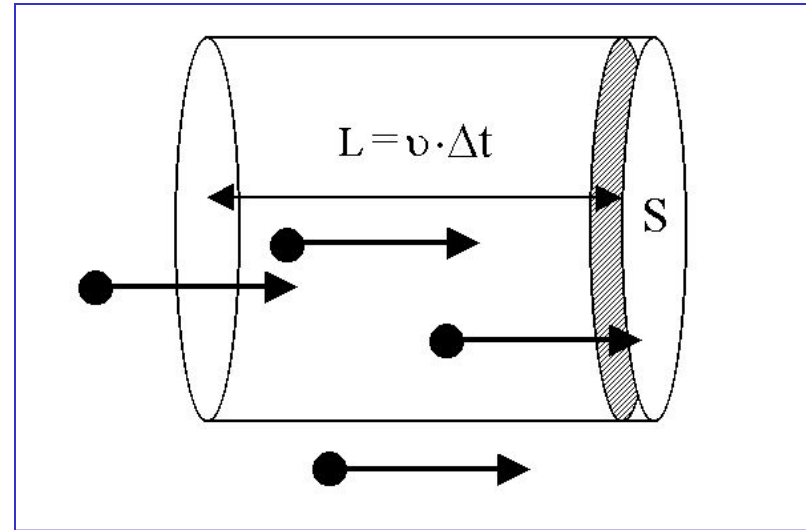


Определим давление, которое оказывает газ на участок стенки площадью  $S$ .

За время  $\Delta t$  со стенкой столкнутся молекулы, находящиеся в объеме  $L \cdot S$  и движущиеся к  $S$ .

Количество таких молекул:

$$\Delta N = \frac{1}{6} \cdot n \cdot V = \frac{1}{6} \cdot n \cdot v \cdot \Delta t \cdot S$$



Импульс, полученный стенкой от этих молекул, равен:

$$\Delta p_c = \Delta N \cdot p_c = \frac{1}{6} n v \cdot \Delta t \cdot S \cdot 2 m_0 v = \frac{1}{3} n m_0 S v^2 \cdot \Delta t$$

Сила, действующая на стенку, равна:

$$F = \frac{\Delta p_c}{\Delta t} = \frac{1}{3} n m_0 S v^2$$

Давление газа на стенку сосуда равно:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{1}{3} n m_0 v^2$$

Так как скорости молекул различны, то:

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

- основное уравнение МКТ  
или :

Перепишем последнее выражение через среднее значение кинетической энергии теплового движения молекул:

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

где  $\langle E_k \rangle$  – средняя энергия поступательного движения одной молекулы.

**давление идеального газа численно равно  $2/3$  средней энергии поступательного движения молекул, заключённых в единице объема.**

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} \text{ – средняя квадратичная скорость}$$

Определение температуры с молекулярно-кинетической точки зрения основывается на среднем значении кинетической энергии теплового движения молекул, так как эта величина одинакова для тел, находящихся в тепловом равновесии:

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

$$T = \frac{2}{3k} \langle \varepsilon \rangle.$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \text{ — постоянная Больцмана}$$



## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{2}{3} n \langle E_k \rangle \\ \langle E_k \rangle &= \frac{3}{2} kT \end{aligned} \right\} p = \frac{2}{3} n \cdot \frac{3}{2} kT = nkT$$

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{N}{V} \\ N &= N_a \cdot \nu = N_a \frac{m}{\mu} \end{aligned} \right\} p = nkT = \frac{m}{\mu V} N_a kT$$

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

Ур. Клапейрона-Менделеева или  
ур. состояния идеального газа

$R = k \cdot N_a = 8,31$  Дж/(моль · К) - универсальная газовая  
постоянная

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad (m = \text{const})$$

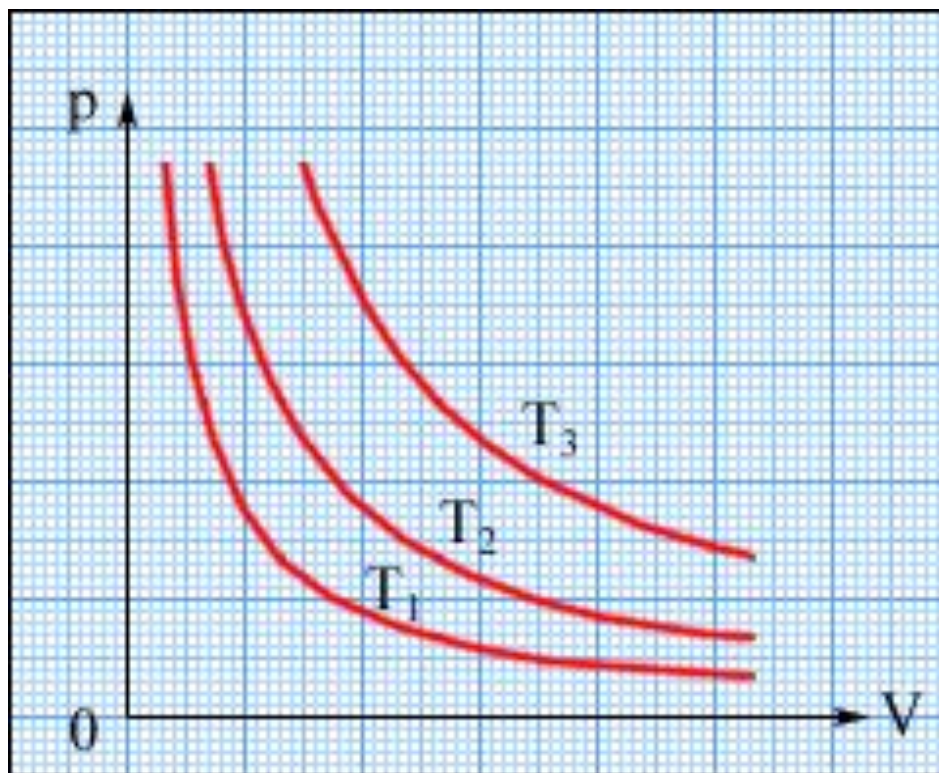
Ур. Клапейрона

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

## ИЗОПРОЦЕССЫ

**Изотермическим** называется процесс изменения состояния термодинамической системы при постоянной температуре. Для данной массы газа произведение давления газа на его объем постоянно, если температура газа не меняется (закон Бойля – Мариотта).

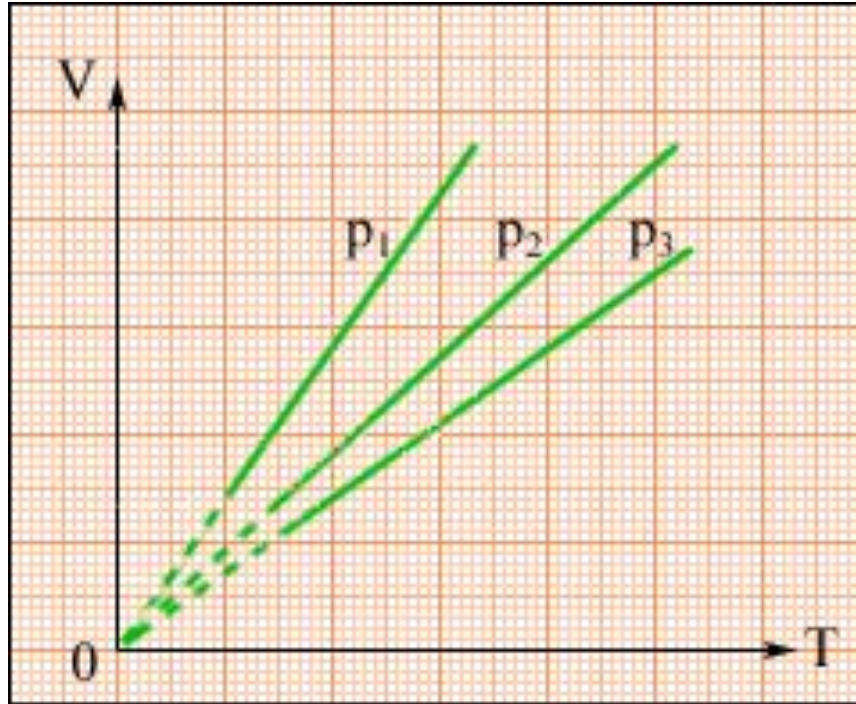
$$pV = \text{const}, \text{ при } T = \text{const}$$



Изотермический процесс ( $T_3 > T_2 > T_1$ )

**Изобарным (изобарическим)** называется процесс изменения состояния термодинамической системы при постоянном давлении. Для данной массы газа отношение его объема к абсолютной температуре постоянно, если давление газа не меняется (закон Гей-Люссака).

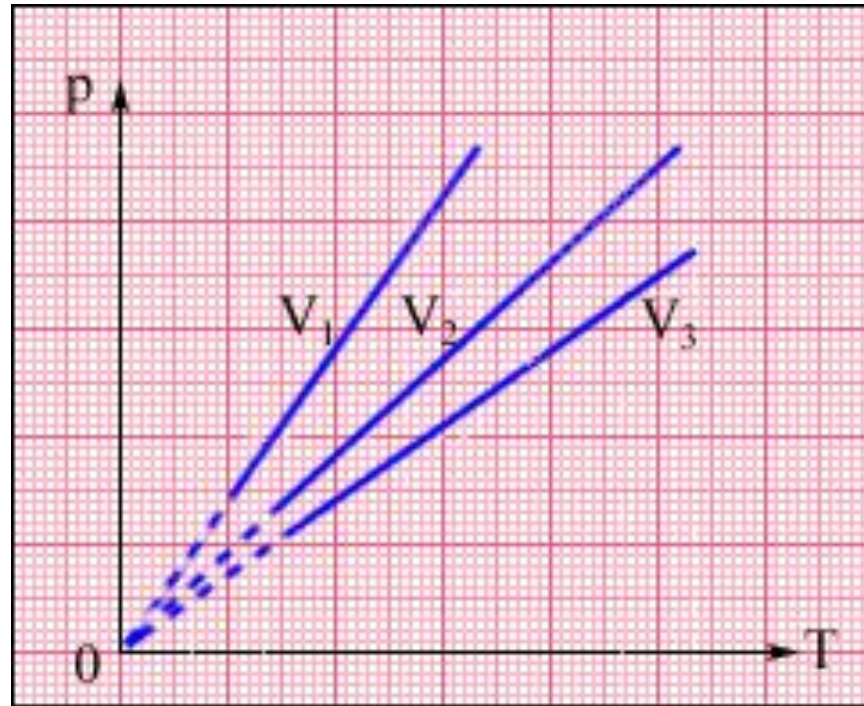
$$\frac{V}{T} = \text{const}, \text{ при } p = \text{const}.$$



Изобарический процесс ( $P_3 > P_2 > P_1$ )

**Изохорным (изохорическим)** называется процесс изменения состояния термодинамической системы при постоянном объеме. Для данной массы газа отношение его давления к абсолютной температуре постоянно, если объем не меняется (закон Шарля).

$$\frac{p}{T} = \text{const} , \text{ при } V = \text{const}$$



Изохорический процесс ( $V_3 > V_2 > V_1$ )



## Закон Авогадро:

моли любых газов при одинаковых температуре и давлении занимают одинаковые объемы.

При нормальных условиях  $p = 1,013 \cdot 10^5$  Па;  $T = 273,15$  К; этот объем  $V = 22,41 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/моль.

## Закон Дальтона:

давление смеси газов равно сумме парциальных давлений входящих в нее газов,

$$\text{т.е. } p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots,$$

где  $p_1, p_2 \dots$  - парциальные давления – давления, которые оказывали бы газы смеси, если бы они одни занимали объем, равный объему смеси при той же температуре.

# ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

По молекулярно-кинетической теории, как бы не изменялись скорости молекул при столкновениях, средняя квадратичная скорость молекул массой  $m_0$  в газе, находящемся в состоянии теплового равновесия при

$T = \text{const}$ , остается постоянной и  $v_{\text{КВ.}} = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m_0}}$ . Это объясняется тем, что в газе, находящемся в состоянии теплового равновесия, установлено некоторое стационарное распределение молекул по скоростям, которое подчиняется вполне определенному статистическому закону. Этот закон теоретически выведен Максвеллом.

Решим задачу о нахождении вероятности того, что данная (выделенная) молекула имеет скорость, лежащую в определенном интервале скоростей.

$dN_v$  - число молекул, скорости которых лежат в интервале скоростей от  $v$  до  $(v+dv)$ .

$N$  - общее число молекул в данном объеме

$\frac{dN_v}{N}$  - относительное число молекул, скорости которых лежат в указанном интервале (вероятность того, что скорость выделенной молекулы принадлежит этому интервалу)

Получим плотность вероятности (функцию распределения по скоростям):

$$\frac{dN_v}{N \cdot dv} = f(v)$$

Эта функция - функция распределения Максвелла. Она показывает вероятность того, что скорость данной молекулы имеет значение, заключенное в единичном интервале скоростей, включающем данную скорость  $v$ . Или - относительное число молекул, скорости которых лежат в этом интервале.

$$\frac{dN_v}{N} = f(v) \cdot dv$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) \cdot dv$$

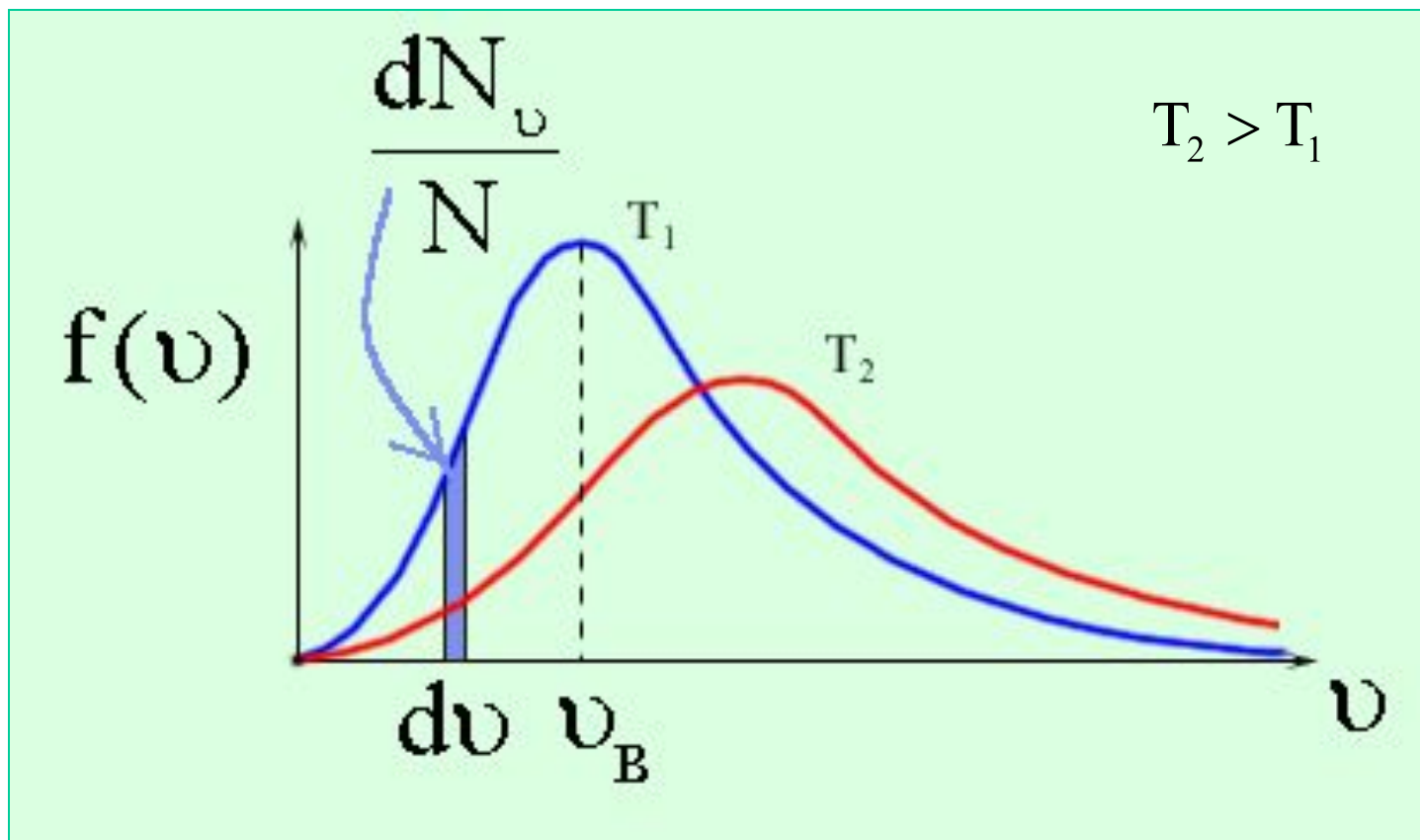
$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) \cdot dv$$

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi \cdot kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp \left( - \frac{m_0 \cdot v^2}{2kT} \right)$$

Функция Максвелла удовлетворяет

условию нормировки:

$$\int_0^{\infty} f(v) \cdot dv = \int_0^N \frac{dN_v}{N} = 1$$



Функция Максвелла

Скорость  $v_B$ , соответствующая максимуму функции распределения, называется *наиболее вероятной*.

$$v = v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$$

Найдем среднюю скорость (средняя арифметическая скорость):

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v \cdot dN_v}{N}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m_0}}$$



*Средняя квадратичная скорость:*

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT \quad \langle E_k \rangle = \frac{m_0 \cdot \langle v^2 \rangle}{2} \quad \langle v^2 \rangle - \text{средний квадрат скорости}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} - \text{средняя квадратичная скорость}$$