

# Лекция 2

## Молекулярная физика и Термодинамика.

### Учебники:

Грабовский Р.И. Курс физики

Трофимова Т.И. Курс физики

### Программа курса:

Методические указания к выполнению  
контрольных работ .

# Два подхода к изучению строения и свойств вещества

## Молекулярно-статистический метод

Объясняет свойства макроскопических тел, изучая движение микроскопических частиц - атомов и молекул. **Средние величины**, характеризующие движение огромного числа молекул, связывает с параметрами состояния макроскопического тела -  $p, V, T, \rho$ .

## Термодинамический метод

Изучает изменения макроскопических свойств тел ( $p, V, T, \rho$ ), рассматривая превращения энергии, происходящие в системе.

## Основные понятия молекулярной физики

**Молекула** - наименьшая устойчивая частица вещества, обладающая его химическими и физическими свойствами - состоит из атомов, химически связанных друг с другом.

**Давлением  $P$**  называется величина

$$p \equiv \frac{F}{S}$$

$$[p] = \frac{H}{M^2} = \text{Па, паскаль}$$

**F** - сумма сил, приложенных перпендикулярно к участку поверхности,  
**S** - площадь участка поверхности.

**Плотность** однородного тела (вещества)  $\rho$ :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

где **m** - масса тела,  
**V** - его **объем**.

Единица измерения плотности в системе СИ -  $1 \text{ кг/м}^3$ .

За единицу **абсолютной температуры Т** в СИ принят Кельвин (К).  
Температура в градусах Цельсия (t, °C) связана с Т (в К) равенством:

$$T = (t \text{ } ^\circ\text{C} + 273,15) \text{ К} \quad \text{и} \quad 1^\circ\text{C} = 1\text{К}.$$

**Моль** - единица количества вещества в системе СИ.

**Число частиц в одном моле называют числом Авогадро -  $N_A$ .**

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

**Молярная масса** - масса одного моля вещества, выраженная в кг/моль (в СИ).  
Обозначается буквой **М** (или  $\mu$ ).

$$\nu \equiv \frac{m}{M}$$

- *число  
моль  
газа.*

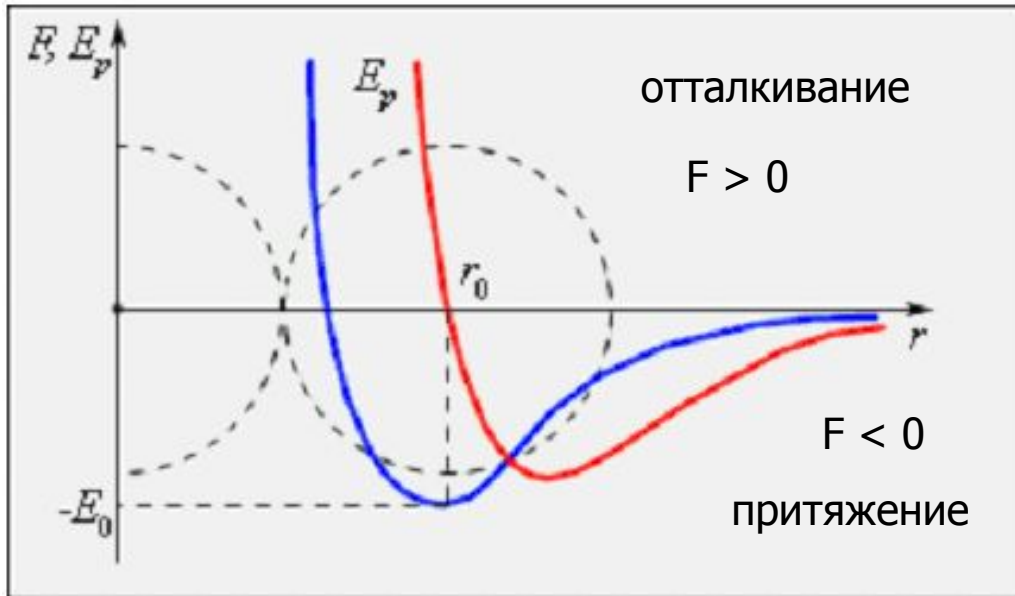
$$M = N_A m_{\text{молекулы}}$$

## Основные положения молекулярно-кинетической теории

### **Три основных положения МКТ**

- ❖ Все тела состоят из мельчайших частиц - атомов и молекул.
- ❖ Эти частицы находятся в непрерывном, хаотическом движении.
- ❖ Атомы и молекулы взаимодействуют друг с другом силами, имеющими электрическую природу.

Сила взаимодействия  $F$  и потенциальная энергия взаимодействия  $E$  двух молекул.



При расстоянии между молекулами  $r > r_0$  преобладают силы межмолекулярного притяжения. При  $r < r_0$  преобладают силы отталкивания.

При расстоянии  $r = r_0$  сила взаимодействия  $F=0$ . Это расстояние условно принимают за диаметр молекулы.

Соотношение между величиной  $E_0$  и энергией  $kT$  хаотического (теплого) движения частиц определяет агрегатное состояние вещества (с данным  $E_0$ ):

**газ**  $|E_0| \ll kT$       **жидкость**  $|E_0| \approx kT$       **твердое тело**  $|E_0| \gg kT$

Хим. соединение в зависимости от  $T$  будет в разном агрегатном состоянии.

Газы.

**Идеальный газ** - это физическая модель, в которой:

- собственный размер молекул = 0;
- силы взаимодействия между молекулами = 0;
- столкновения молекул между собой и со стенками сосуда считают абсолютно упругими.

Многие газы при комнатной температуре и нормальном давлении можно считать идеальными. На опыте при изучении изопроецессов установлено

## Уравнение состояния идеального газа Клапейрона-Менделеева

(связывает  $p$ ,  $V$ ,  $T$ )

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$p$  - давление газа;  $V$  - его объем;  $T$  - абсолютная температура;  $m$  - масса газа;  $M$  - молярная масса данного газа;  $R$  - **универсальная газовая постоянная**.

Уравнение преобразуется к другому виду (связывает  $p$  газа с  $n$  и  $T$ ):

$$p = nkT$$

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

**Концентрация молекул**

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

- **постоянная Больцмана**.

*Идеальным газом будет и смесь простых идеальных газов.*

$$n = \sum_i n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots - \text{суммарная концентрация молекул смеси газов.}$$

$p_i$  - **парциальное давление газа**, если бы он один занимал весь объем.

$$p_i = n_i kT$$

$$p = \sum_i p_i = \left( \sum_i n_i \right) kT = nkT,$$



$$p = \sum_i p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

**З-н Дальтона:** Давление смеси идеальных газов равно сумме их парциальных давлений.

**Критерий применимости** уравнения М.-Кл. и закона Дальтона для реальных газов: Суммарная концентрация молекул газа (смеси газов) не должна быть слишком большой.

## Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа :

(связывает давление газа со средней кинетической энергией поступательного движения молекул идеального газа)

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

Уравнение получено в результате рассмотрения упругих столкновений молекул со стенкой сосуда. Средний суммарный импульс, передаваемый стенке единичной площади = давлению газа на стенку.

$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$  - средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул.  $\langle v^2 \rangle$  - среднеквадратичная скорость молекул,  $m_0$  – масса молекулы,  $n$  – концентрация молекул.

Из уравнения состояния идеального газа и основного уравнения МКТ следует:

$$\begin{cases} p = nkT \\ p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle \end{cases}$$

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

**T** - величина, пропорциональная средней энергии поступательного движения одной молекулы.

**Молекулярно-кинетический смысл температуры:**

Температура - мера интенсивности теплового движения молекул.

**Среднеквадратичную скорость молекул** вычисляется по формуле:

$$v_{\text{ср. кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

Средняя арифметическая скорость молекул:

$$v_{\text{ср.}} = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

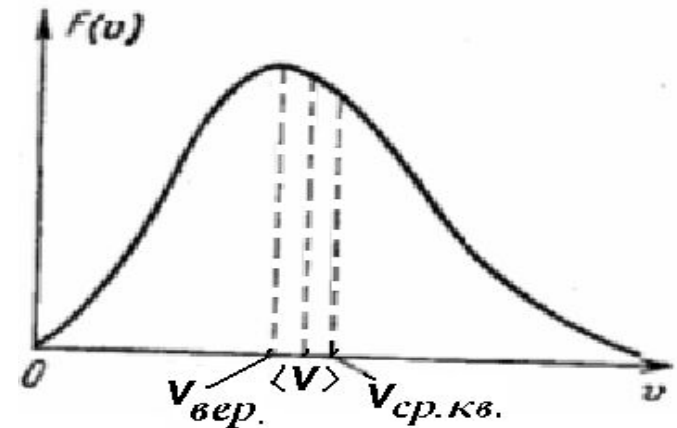
$v_0 = \sqrt{2kT/m_0} = \sqrt{2RT/\mu}$  - наиболее вероятная скорость молекул

В МКТ установлено, что, несмотря на хаотическое движение молекул, существует **стационарное распределение молекул по скоростям, называемое распределением Максвелла**.

Функция  $f(v) = dN(v)/N$  дает относительное число молекул со скоростями от  $v$  до  $v+dv$ :

График  $f(v)$  зависит от  $T$  и масс молекул  $m$

$$v_0 < v_{cp} < v_{cp.kv.}$$



Молекулы газа равномерно распределены по всему объему сосуда, если на них не действуют внешние силовые поля.

**Распределение Больцмана** описывает изменение концентрации молекул во внешнем потенциальном поле.

$$n = n_0 \exp(-\Delta U/kT)$$

$\Delta U$  - изменение  $E_{пот}$  молекулы во внешнем силовом поле.

**Пример:** Молекулы воздуха в атмосфере Земли находятся в поле силы тяжести, это приводит к убыванию атмосферного давления  $p$  с высотой  $h$ .

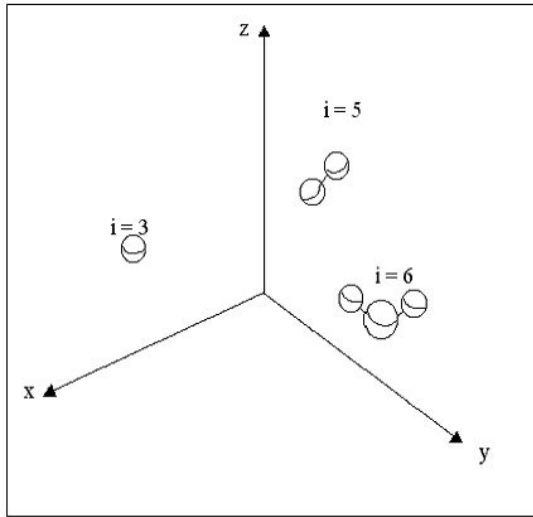
Учитывая:  $p = nkT$  и считая что  $T = const$

$$p = p_0 \exp(-mgh/kT) = p_0 \exp(-\mu gh/RT)$$

**Барометрическая формула**

$p_0$  – давление у поверхности Земли

**Число степеней свободы** механической системы - это минимальное число независимых координат, которые полностью определяют пространственное положение рассматриваемой системы.



Обозначается число степеней свободы буквой **i**  
**Число степеней свободы молекулы.**

	Одно-атомная	Двухатомная жесткая связь	Двухатомная упругая связь	Многоатомная жесткие связи
Степени свободы молекул	Ar, He	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> при высокой T	O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
Поступательные	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
Вращательные	-	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Колебательные	-	-	<b>1</b>	-
Всего <b>i</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>6</b>

Для материальной точки положение полностью определяется тремя координатами x, y, z.

Для идеального газа :

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

Три поступательных степени свободы равноправны между собой, следовательно на каждую степень свободы приходится в среднем одинаковая энергия:

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{\langle \epsilon_{\text{пост.}} \rangle}{3} = \frac{1}{2} kT$$



## Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы (Больцман) :

На каждую **вращательную и поступательную степень свободы** приходится в **среднем кинетическая энергия, равная  $\frac{1}{2} kT$** , а на **колебательную степень свободы** –  **$kT$**  ( $\frac{1}{2} kT$  – средняя кинетическая энергия,  $\frac{1}{2} kT$  – средняя потенциальная энергия упругой деформации)

Эффективное число степеней свободы молекулы:  $i_{\text{эфф}} = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{колеб}}$

Согласно закону равнораспределения энергии молекул по степеням свободы, **средняя энергия одной молекулы :**

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i_{\text{эфф}}}{2} kT = \frac{kT}{2} (i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{колеб}})$$


Внутренняя энергия тела  $U$  – вся энергия тела за исключением кинетической энергии тела как целого и его потенциальной энергии во внешнем поле.

**Внутренняя энергия тела включает:**

- Энергию хаотического теплового движения молекул;
- Потенциальную энергию взаимодействия молекул;
- Внутримолекулярную энергию.

Внутренняя энергия ( $U$ ) идеального газа равна сумме кинетической энергии хаотического движения молекул (поступательного и вращательного) и энергии колебательного движения атомов в молекуле  $U$  определяется температурой

Если газ состоит из  $N$  молекул, то  **$U$  идеального газа :**

Так как  $k = \frac{R}{N_A}$  и  $\frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu}$  

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

$U$  - важная функция состояния системы

$$U = N \langle \varepsilon \rangle = N \frac{i}{2} kT$$

$m$  – масса газа,  
 $\mu$  – масса моля газа

# Основные понятия термодинамики

**Термодинамическая система** - совокупность макроскопических тел ( или одно тело), которые могут взаимодействовать между собой и с другими телами (внешней средой) – **обмениваться энергией и веществом**.

**Состояние термодинамической системы** характеризуют **макроскопические параметры состояния**:  $p, T, V, \rho$  и **функции состояния**, напр.  $U$  .

**Равновесное состояние** - такое состояние системы, в котором **параметры системы имеют определенные значения и не изменяются со временем**.

**Термодинамическим процессом** называется всякое **изменение во времени хотя бы одного из параметров состояния системы**.

Два способа изменения состояния системы (внутренней энергии).



Первый связан с **механической работой**  $\Delta A$  системы по перемещению окружающих тел (или с работой  $\Delta A'$  тел над системой).



Второй способ - **сообщение системе теплоты**  $\Delta Q$  (или ее отвода) при неизменном расположении окружающих тел.

**Теплота  $\Delta Q$**  – количество энергии, сообщенное телу за счет теплообмена – обмена энергиями между молекулами контактирующих тел.

**Тепловой поток всегда направлен от горячего тела к холодному.**

Первое начало термодинамики - закон сохранения энергии для систем, в которых существенную роль играют тепловые процессы

**Первое начало термодинамики:**

Количество тепла, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

Первое начало термодинамики для бесконечно малого изменения состояния:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Внутренняя энергия - функция состояния системы.

Теплота и работа не являются функциями состояния.

Значение функции состояния не зависит от процесса перехода системы в данное состояние, а определяется значением параметров состояния.

# Механическая работа идеального газа :

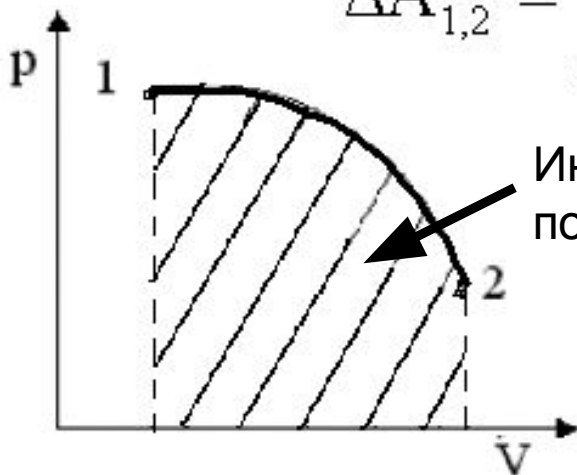
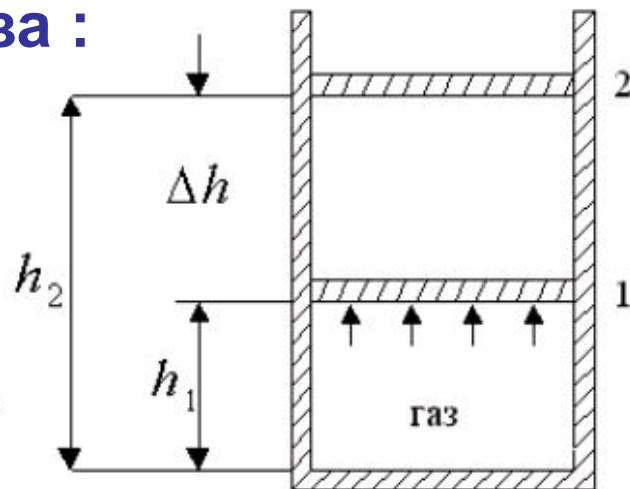
Газ расширяется в цилиндре под поршнем, который переходит из положения 1 в 2.

$$dA = Fdh$$

$$\Delta A_{1,2} = \int_{h_1}^{h_2} F(h) dh$$

$$p = \frac{F}{S}$$

$$\Delta A_{1,2} = \int_{h_1}^{h_2} p(h) S dh = \int_{V_1}^V p(V) dV$$



Интеграл равен площади криволинейной трапеции под кривой  $p(V)$

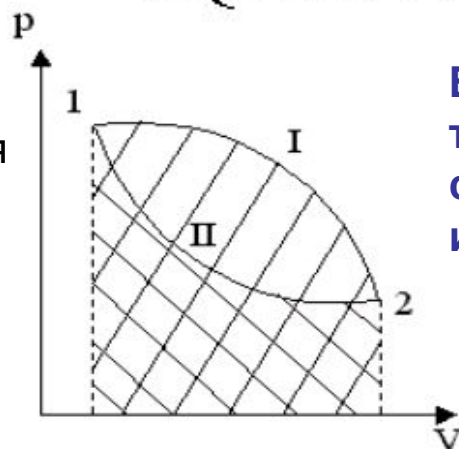
Бесконечно малая работа

$$\delta A = p dV$$

**Первое начало термодинамики**

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p dV$$

Переход из состояния 1 в состояние 2 осуществляется двумя способами – посредством двух различных процессов.



Величина  $\Delta A_{1,2}$  определяется не только начальным и конечным состоянием тела, но и характером изменения  $p(V)$  при расширения.

$$\Delta A_{12} (I) \neq \Delta A_{12} (II)$$

$\Delta A$  может быть положительной (из 1 через I в 2) или отрицательной (из 2 через I в 1).

**Теплоемкость тела** - это отношение тепла, сообщенного телу, к изменению температуры тела:

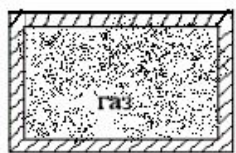
$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q_{\text{тела}}}{\delta T}, \quad [C_{\text{тела}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

**Удельная теплоемкость** – теплоемкость 1кг вещества (количество теплоты необходимое для нагревания 1кг на 1°):

$$c = \frac{C_{\text{тела}}}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q_{\text{тела}}}{\delta T}, \quad [c] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

**Молярная теплоемкость** - это теплоемкость 1 моля вещества:

$$C = \frac{\delta Q_M}{\delta T} \quad \text{здесь } \delta Q_M \text{ - количество тепла, подведенное к одному молю вещества для нагревания его на } \delta T.$$

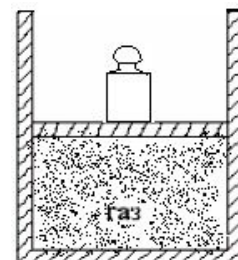


**Молярная теплоемкость идеального газа**

**объеме:**

**при постоянном**

**давлении:**



По I началу:

$$\delta Q_M = dU_M.$$

Используя:

$$U = \frac{m}{M} \cdot \frac{i}{2} RT \quad \text{и} \quad \frac{m}{M} = 1,$$

получим:

$$C_V = \left( \frac{\delta Q_M}{\delta T} \right)_{V=\text{const}} = \frac{dU_M}{dT} = \frac{i}{2} R dT / dT$$

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

Внутренняя энергия идеального газа:

$$U = \frac{m}{M} C_V \cdot T$$

Из уравнения Клапейрона-Менделеева:

$$p V_M = RT \quad p \left( \frac{dV_M}{dT} \right)_{p=\text{const}} = R$$

$$C_p = \left( \frac{\delta Q_M}{\delta T} \right)_{p=\text{const}} = \frac{dU_M}{dT} + \left( \frac{pdV_M}{dT} \right)_{p=\text{const}} =$$

$$= C_V + p \left( \frac{dV_M}{dT} \right)_{p=\text{const}} = C_V + R \quad \text{Формула Майера}$$

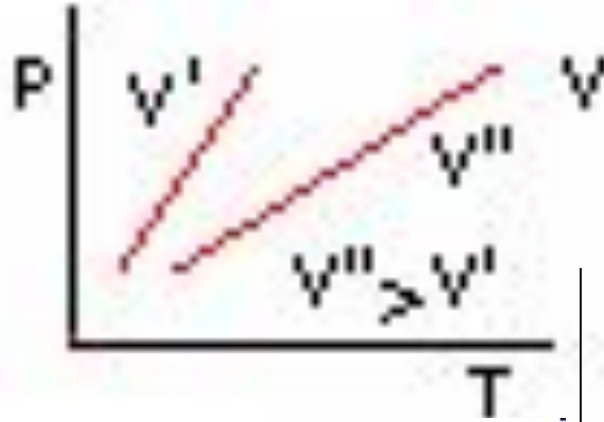
$$C_p = C_V + R = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

$C_p / C_V = \gamma$  Отношение теплоемкостей - коэффициент Пуассона.  $\gamma = (i+2) / i$

**Диаграммы изопроцессов  
идеального газа**

**Изопроцессами** называются равновесные процессы, при которых один из параметров состояния  $p$ ,  $V$  или  $T$  остается постоянным.

изохорического  
 $V = const$



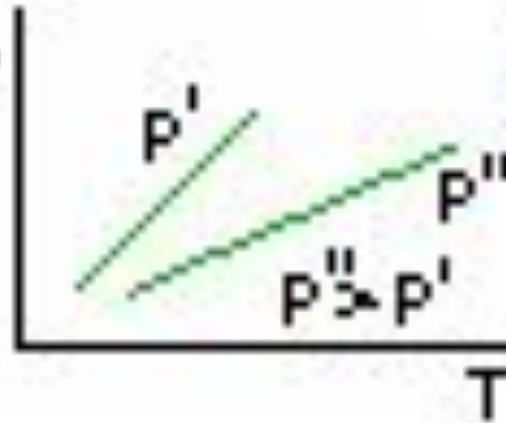
$$\frac{p}{T} = \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = const$$

$$\delta A = 0$$

$$\delta Q = dU$$

$$\Delta U = \frac{m}{\mu} C_v \Delta T$$

изобарического  
 $p = const$



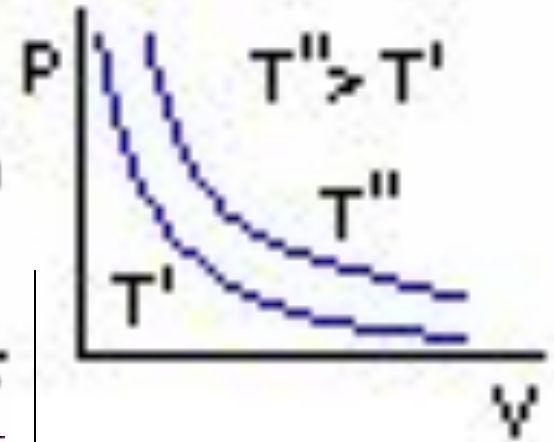
$$\frac{V}{T} = \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = const$$

$$\Delta A_{12} = p \Delta V$$

$$\Delta Q = \frac{m}{M} C_p \Delta T$$

$$\Delta U = \frac{m}{M} C_v \Delta T$$

изотермического  
 $T = const$



$$pV = p_1 V_1 = p_2 V_2 = const$$

$$\Delta U = 0$$

$$\delta Q = \delta A$$

$$\Delta Q = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



# Адиабатический процесс

- процесс, идущий без теплообмена с окружающей средой.



$$\begin{aligned}\delta Q &= 0 \\ \delta A &= -dU \\ p dV &= -dU \\ \Delta U &= \frac{m}{M} C_V \Delta T\end{aligned}$$

2 способа исключить теплообмен

Хорошая теплоизоляция системы

Быстрое протекание процесса

Уравнение адиабаты в координатах  $p, V$  или уравнение Пуассона:

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

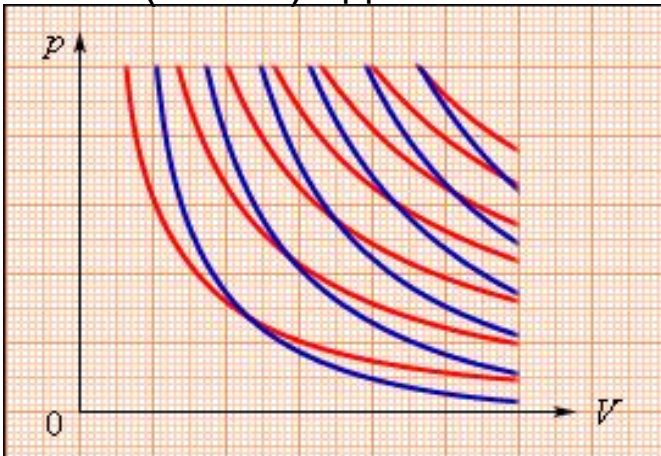
Семейства изотерм (красн.) и адиабат (синие) идеального газа.

$\gamma = C_p / C_V$  – показатель адиабаты, коэффициент Пуассона,

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1,67; \quad \text{для одноатомного газа}$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,4; \quad \text{для двухатомного газа}$$

$$\gamma = 1,33. \quad \text{для многоатомного газа}$$



**Адиабатический процесс**

можно отнести к **изопроцессам**.

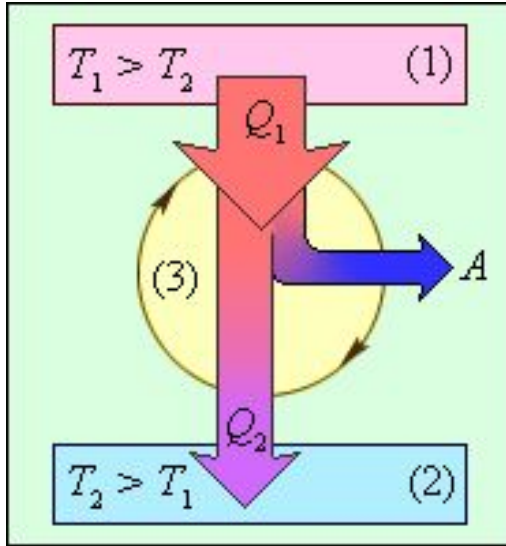
В термодинамике вводится **функция состояния**, называемая **энтропией (S)**.

**Изменение энтропии** в равновесном процессе = **приведенному теплу  $\Delta Q / T$** , полученному системой. В адиабатическом процессе  **$\Delta Q = 0$** , значит и  **$\Delta S = 0$** .

**Адиабатический процесс – изоэнтропийный процесс.**

## Тепловые двигатели. КПД тепловой машины.

Тепловая машина - устройство, способное превращать полученное количество теплоты в механическую работу.



### Энергетическая схема тепловой машины.

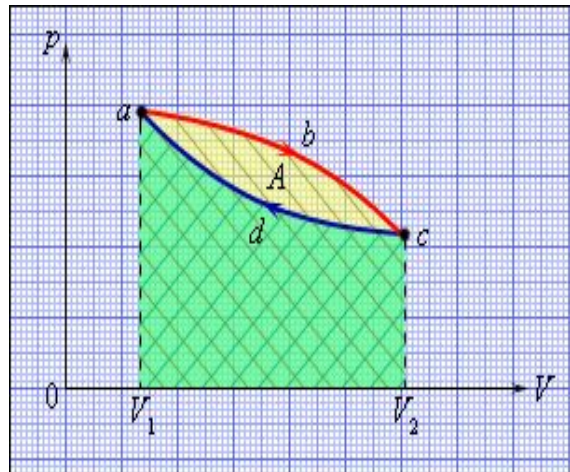
Термостаты с большим запасом внутренней энергии:  
(1) – нагреватель с  $T_1$ ; (2) – холодильник с  $T_2$ ;  $T_1 > T_2$ .  
(3) – рабочее тело (пары воды или бензина)

**Рабочее тело** получает тепловую энергию от нагревателя  $Q_1 > 0$ ; в процессе расширения превращает теплоту в механическую работу  $A > 0$ , завершая круговой процесс. отдает холодильнику  $Q_2 < 0$ ;

Круговой процесс (цикл) на графике  $p, V$ .

abc – кривая расширения,  
cda – кривая сжатия.

Работа  $A$  в круговом процессе = площади abcd.



Полное количество  $Q$ , полученное рабочим телом за цикл:

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

В круговом процессе  $\Delta U = 0$ .

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

Отсюда **работа за цикл**:

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



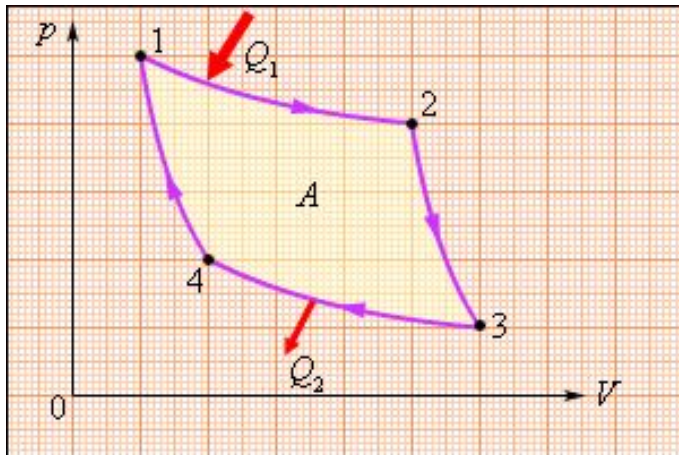
Отношение работы  $A$  к количеству теплоты  $Q_1$ , полученному рабочим телом за цикл от нагревателя, называется **коэффициентом полезного действия  $\eta$**  тепловой машины:

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

**КПД** указывает, какая часть тепла, полученного от нагревателя, превратилась в полезную работу.  $(1 - \eta)Q_1$  «бесполезно» передается холодильнику.

$$\eta < 1$$

**Цикл Карно** - круговой процесс, состоит из двух изотерм и двух адиабат.



**Участок (1-2)** – газ **изотермически** расширяется при  $T_1$

**Участок (2-3)** – газ адиабатически расширяется ( $\Delta Q=0$ ),

**Участок (3-4)** – газ **изотермически** сжимается при  $T_2$

**Участок (4-1)** – газ адиабатически сжимается ( $\Delta Q=0$ ),

Полная работа газа за цикл  $A$ :  $A = A_{12} + A_{34}$

**КПД цикла Карно, выраженный через температуры  $T_1$  нагревателя и  $T_2$  холодильника :**

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

**Теорема Карно:** **Цикл Карно – наиболее эффективный круговой процесс из всех возможных при заданных температурах нагревателя и холодильника. Его КПД не зависит от рода рабочего тела.**

$$\eta_{\text{Карно}} = \eta_{\text{max}}$$

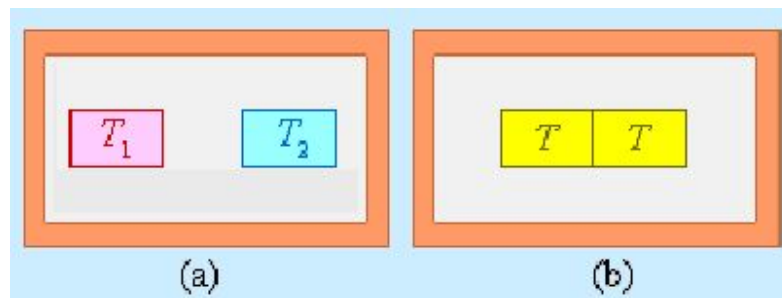
# Второе начало термодинамики.

Опыт показывает, что **многие тепловые процессы могут протекать только в одном направлении.**

## Примеры

**необратимых процессов :**

Теплообмен при конечной разности температур



**II начало термодинамики указывает направление самопроизвольно протекающих процессов.**

Кельвин (1851): В циклически действующей тепловой машине невозможен процесс, единственным результатом которого было бы преобразование в работу всего количества теплоты, полученного от единственного теплового резервуара.

Клаузиус: Невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена от тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой.

Закон возрастания энтропии: При любых процессах, протекающих в термодинамических изолированных системах, энтропия либо остается неизменной (обратимые), либо увеличивается (необратимые процессы).

**Явления переноса** - необратимые процессы, возникающие в неравновесных системах.

### Энергии

**Теплопроводность** - процесс выравнивания средних кинетических энергий молекул – **выравнивание температур.**

$$j_E = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

$\lambda$  — коэффициент теплопроводности

### Пространственный перенос

#### Массы

**Диффузия** - процесс самопроизвольного проникновения и перемешивания частиц вещества – **выравнивание плотности.**

$$j_m = -D \frac{d\rho}{dx}$$

$D$  — коэффициент диффузии

#### Импульса

**Внутреннее трение (вязкость)** - процесс трения между слоями газа или жидкости, движущимися с разными скоростями – **выравнивание импульсов (скоростей) слоев газа или жидкости.**

$$j_p = -\eta \frac{dv}{dx}$$

$\eta$  — коэффициент вязкости

В основе явлений лежит **общий молекулярный механизм** перемешивания молекул в процессе их хаотического движения и столкновений .

**Закономерности всех явлений переноса сходны между собой.**

Между  $\lambda$ ,  $D$  и  $\eta$  существуют простые зависимости :

Коэффициенты переноса связаны с характеристиками теплового движения молекул и выводятся из молекулярно-кинетической теории .

$$\begin{cases} \eta = \rho D, \\ \lambda / (\eta c_v) = 1. \end{cases}$$

Свойства жидкостей и твердых тел самостоятельно изучить

Грабовский Р.И. «Курс физики»

1. Реальный газ, уравнение Ван-дер-Ваальса

2. Глава IX . Жидкости и твердые тела.

3. Глава X. Изменение агрегатного состояния вещества

Трофимова Т.И. «Курс физики» Выучить формулы в конце учебника.

Разделы «Механика», «Молекулярная физика»