

Лекция № 1

Предмет термодинамики и молекулярной физики

Алексей Викторович
Гуденко

04/09/2014

План лекции

1. Предмет термодинамики. Термодинамическая система, состояние, процесс. Параметры уравнения состояния макроскопической системы.
2. Количество вещества, объём, давление, температура. Модели. Идеальный газ.
3. Идеальный газ во внешнем поле. Барометрическая формула и её вероятностная трактовка. Распределение Больцмана.
4. Распределение Максвелла. Наиболее вероятная, средняя скорость и средняя квадратичная скорость.

Атомная гипотеза

- Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию?
- Я считаю, что это – *атомная гипотеза*:
все тела состоят из атомов – маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому.
- В одной этой фразе...содержится *невероятное* количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения.

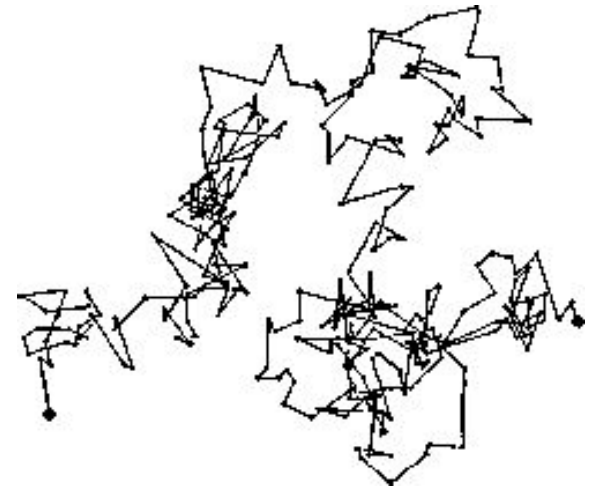
*Ричард Фейнман,
Фейнмановские лекции по физике, Т.1, гл. 1, § 2*

Броуновское движение

- Молекулы всякого вещества находятся в беспорядочном, хаотическом движении без выделенного направления. Интенсивность движения зависит от температуры вещества.
- Броуновское движение – это движение макроскопических частиц (пылинки, споры растений)
- Броуновское движение частиц – проявление теплового движения молекул

Броуновское движение частиц – экспериментальное доказательство теплового движения. Опыт Ж. Перрена (1909 г.)

- Броуновское движение (по имени английского ботаника Р. Брауна, 1827 г.) – хаотическое, тепловое движение частиц микронных размеров с энергией \sim кТ; можно наблюдать с помощью оптического микроскопа.
- Опыт Перрена:
шарики гуммигута
 $m \sim 10^{-13}$ г; $d \sim 0,53$ мкм;
тепловая скорость $v = (3kT/m)^{1/2} \sim 1$ см/с;
положение частиц фиксировалось через каждые $t = 30$ с;
за время наблюдения $T = 10$ мин. частица удалилась на $r \sim 10$ мкм



Термодинамика

- **Термодинамика** – наука о наиболее общих свойствах **макроскопических систем**, находящихся в **состоянии термодинамического равновесия** и о процессах перехода между этими состояниями. Это феноменологическая теория: она строится на основе фундаментальных и универсальных принципов, которые являются обобщением экспериментальных фактов и выполняются не зависимо от конкретной природы тел.

Термодинамическое равновесие

- **Общее начало термодинамики:**
Любая система при неизменных внешних условиях приходит в некоторое состояние, в котором она находится сколь угодно долго.
Это состояние называется состоянием термодинамического равновесия.
- В состоянии термодинамического равновесия система имеет определённые значения макропараметров: давление P , объём V , температуру T .
- Уравнение состояния – связь между макропараметрами: $f(P, V, T) = 0$
- Для идеального газа $PV = \nu RT$,
 $\nu = N/N_A = m/\mu$

Статистическая физика

- **Статистическая или молекулярная физика** даёт обоснование принципов термодинамики и их связь с законами движения отдельных частиц. Статистическая физика изучает свойства макроскопических тел исходя из свойств образующих тело частиц и взаимодействий между ними.
- Математический аппарат стат.физики – теория вероятности.
- Стат. физика использует сведения о "микроскопическом" строении тел — о том, из каких частиц они состоят, как эти частицы взаимодействуют, поэтому её называют микроскопической теорией.

Масса и размеры молекул

- Один моль – количество вещества, содержащего $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул.
 $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро
- Один моль в граммах μ численно равен относительной атомной массе \Rightarrow атомная единица массы – это 1/12 массы изотопа углерода $^{12}\text{C} \approx$ масса протона \approx масса нейтрона:
атомная единица массы:
 $1 \text{ а.е.м.} = 1\text{г}/N_A = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
- Размеры молекул
объём на одну молекулу в воде
 $d^3 = v \sim V_\mu / N_A \Rightarrow d = (V_\mu / N_A)^{1/3} \sim (18/6 \cdot 10^{23})^{1/3} \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3 \text{ \AA}$ (Ангстрем)

Состав воздуха по массе:

N_2 – 75,5%; O_2 – 23,2%; Ar – 1,3%;
остальные газы – 0,1%

- Молярная масса воздуха:

$$\mu = (m_1 + m_2 + m_3)/(v_1 + v_2 + v_3) = (\alpha_1/\mu_1 + \alpha_2/\mu_2 + \alpha_3/\mu_3)^{-1} = 29 \text{ г/моль}$$

- Концентрация молекул:

$$n = N_A/V_\mu = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ – число Лошмидта}$$

- Расстояние между молекулами воздуха

$$r = (n)^{-1/3} \sim 3 \cdot 10^{-7} \text{ см} \sim 10d (= 3 \text{ нм})$$

- Длина свободного пробега:

$$\lambda = 1/\sigma n = 1/\pi d^2 n \sim 10^{-5} \text{ см} \sim 300d (= 0,1 \text{ мкм})$$

- $\tau/t \sim r/\lambda = 1/300$ – столкновения очень редки

Основные определения

- **Система** – совокупность частиц, которые могут взаимодействовать между собой и с другими телами (*внешней средой*) посредством обмена веществом и энергией.
- **Термодинамическая система** – система, состоящая из большого числа частиц.
Пример т/д системы: 1 см^3 газа при нормальных условиях содержится $n_{\text{л}} = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (*число Лошмидта*);
1 моль вещества содержит $N_{\text{А}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ - число Авогадро
- **Замкнутая (изолированная) система** – система, не обменивающаяся веществом и энергией с окружающей средой.

Микро- и макросостояния

- *Микросостояние* – это состояние системы, определяемое заданием координат и импульсов всех частиц системы.
- *Макросостояние* – это состояние, характеризуемое небольшим количеством макропараметров: давлением P , объёмом V , температурой T
- *Термодинамическое равновесие*: любая изолированная система в неизменных внешних условиях приходит в некоторое состояние с определёнными и постоянными значениями макропараметров. В этом состоянии система находится сколь угодно долго.
- Состояние равновесия – равновесие динамическое.

Уравнение состояния. Процесс, квазистатический процесс.

- Уравнение состояния – это функциональная зависимость, связывающая друг с другом давление объём и температуру тела, находящегося в состоянии теплового равновесия.
Для однородного изотропного тела в состоянии теплового равновесия $f(P, V, T) = 0$.
- Термодинамический процесс – процесс перехода из одного состояния в другое
- Медленный процесс, состоящий из последовательных почти равновесных состояний, называется *равновесным* или *квазистатическим* процессом.
- Квазистатический процесс является обратимым: при обратном процессе система проходит те же состояния, что и при прямом процессе.
- Примеры необратимых процессов: вытекание газа из сосуда в вакуум; нагрев холодного тела при его контакте с горячим.
- Круговой процесс (цикл) процесс, заканчивающийся в той же точке, в которой начался.

Температура: идеально-газовая шкала

- Температура - мера «нагретости» тела.
- Идеально-газовая шкала.
Для одного моля:
 $PV = R(t + 273,15) = RT$, $T = t + 273,15$ (t - температура по шкале Цельсия)
- $T = t + 273,15$ - абсолютная температура
- $[T] = \text{К}$ (Кельвин)
- Реперная точка - тройная точка воды: $T = 273,16$ К; давление $P = 4,58$ мм. рт.ст = 609 Па.

Идеальный газ: $PV = \nu RT$.

- Уравнение состояния идеального газа – уравнение Клапейрона:
 $PV = \nu RT$, $\nu = N/N_A = m/\mu$;
 $R = 8,31$ Дж/ К моль – универсальная газовая постоянная
- $P = nkT$; $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана

Молекулярно-кинетический смысл температуры $\epsilon_{\text{пост}} = 3/2 kT$

- Модель: идеальный газ – газ невзаимодействующих упругих шариков.
- Давление – результат упругих столкновений шариков-молекул со стенкой:
- $\Delta p_i = 2mv_{xi}$ – изменение импульса одной молекулы
- $P = F/S = \Sigma \Delta p_i / \Delta t = \Sigma 2mv_{xi}^2 (n_i/2) = m \Sigma n_i v_{xi}^2 = mn \langle v_x^2 \rangle = 1/3 mn \langle v^2 \rangle = 2/3 n (m \langle v^2 \rangle / 2) = 2/3 n \epsilon_{\text{пост}} = nkT \rightarrow$
- $\epsilon_{\text{пост}} = 3/2 kT$
- $\langle v_x^2 \rangle = kT/m$

Барометрическая формула $P = P_0 e^{-mgz/kT}$

Распределение Больцмана

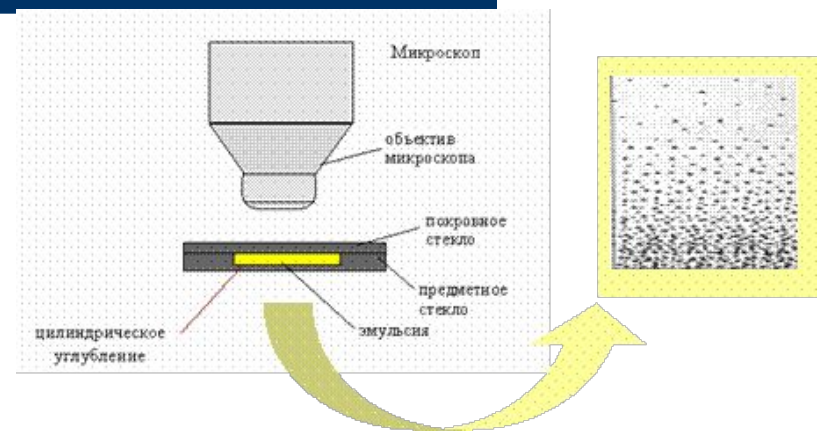
- Барометрическая формула – зависимость давления от высоты $P = P(z)$ в однородном поле тяжести в изотермической атмосфере:
- Условие механического равновесия слоя dz :
 $P(z) - P(z+dz) = \rho g dz \Leftrightarrow dP/dz = -\rho g = -mng = mgP/kT \Leftrightarrow$
 $P = P_0 e^{-mgz/kT} = P_0 e^{-\mu g z/RT}$ барометрическая формула
- $n = n_0 e^{-mgz/kT} \Leftrightarrow dN = n_0 e^{-mgz/kT} dV$ – количество молекул в элементе объёма dV
- Для произвольного силового поля $u(x,y,z)$ вероятность молекулы иметь координаты (x,y,z) в интервале dx, dy, dz :
 $dw = dN/N = A e^{-u/kT} dV$ – распределение Больцмана
константа – из условия нормировки:
 $\int dw = \int A e^{-u/kT} dV = 1 \Leftrightarrow A = 1/\int e^{-u/kT} dV$

Средняя потенциальная энергия молекул газа в поле тяжести

- Для дискретной величины среднее значение (математическое ожидание):
 $\langle a \rangle = \sum a_i w_i$
- Для непрерывной:
 $\langle a \rangle = \int a dw \rightarrow$ средняя потенциальная энергия молекул в поле тяжести Земли:
 $\langle u \rangle = \int mgz A e^{-mgz/kT} dz = \int mgz e^{-mgz/kT} dz / \int e^{-mgz/kT} dz$
 $= kT \int \xi e^{-\xi} d\xi / \int e^{-\xi/kT} d\xi = kT$
- $\langle u \rangle = kT$

Опыт Ж. Перрена или как определили число Авогадро

- Для определения числа Авогадро Ж.Перрен измерял распределение по высоте шарообразных частиц гуммигута, взвешенных в воде. Он нашёл, что отношение α числа частиц в слоях отстоящих друг от друга на расстоянии $l = 30$ мкм равно 2,08. Плотности частиц $\rho = 1,194$ г/см³, воды $\rho_{\text{в}} = 1$ г/см³. Радиусы частиц $r = 0,212$ мкм. На основании этих данных вычислить число Авогадро N_A . Температура воды $t = 18$ °С.



Результат

- Потенциальная энергия с учётом силы Архимеда: $u = u(z) = (m - m_B)gz = m^*gz$;
 $m^* = m - m_B = 2,17 \cdot 10^{-17}$ кг – эффективная масса (с учётом силы Архимеда)
- Распределение Больцмана: $n_1/n_2 = \alpha = e^{m^*g(z_2 - z_1)/kT} = e^{m^*g\ell/kT} \Rightarrow k = m^*g\ell/T \ln \alpha \Rightarrow N_A = R/k = RT \ln \alpha / m^*g\ell = 6,5 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹

Распределение Максвелла – распределение Гаусса

- Гаусс $\varphi(x) = 1/(2\pi)^{1/2}\sigma \exp(-x^2/2\sigma^2)$
распределение большого количества
независимых случайных величин
(доска Гальтона)
- для скорости $\langle v_x^2 \rangle = kT/m = \sigma^2$
- Распределение Максвелла для составляющей
скорости v_x :
 $\varphi(v_x) = (m/2\pi kT)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$ – плотность
вероятности
- Распределение по модулю скорости:
 $F(v) = (m/2\pi kT)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT}$
- $dN = Ndw = NF(v)dv$ – число молекул с
величинами скоростей от v до $v + dv$

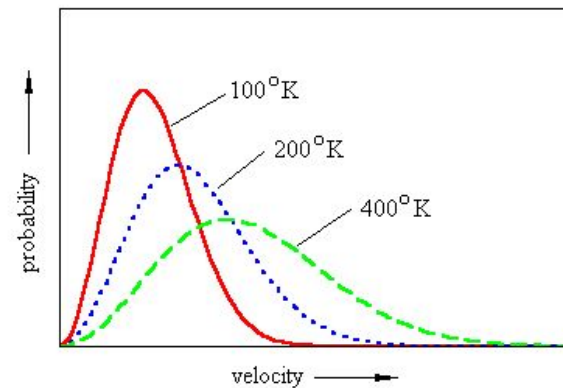
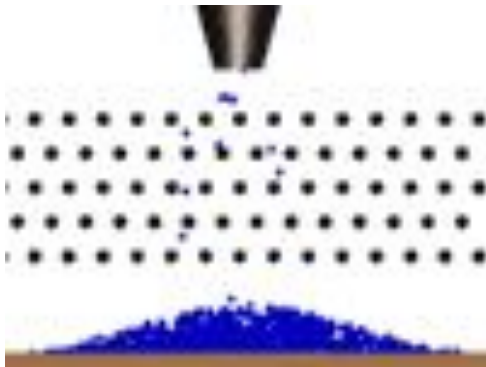
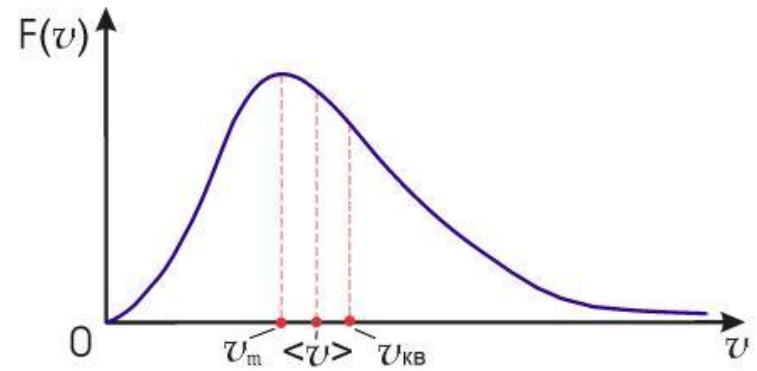
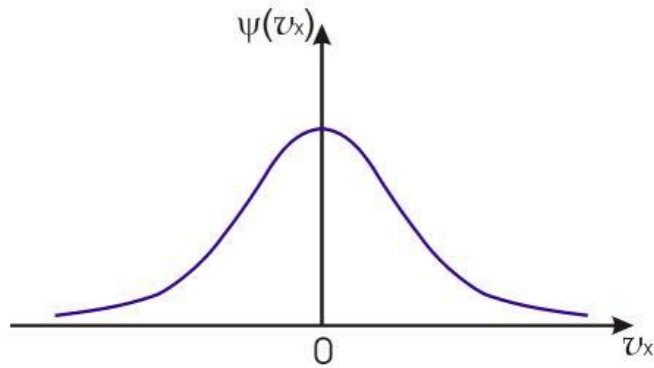
Характерные скорости

- Средний модуль x-ой компоненты скорости:
$$\langle v_x \rangle = \int |v_x| dw = \int |v_x| \varphi(v_x) dv_x = 2 \int v_x \varphi(v_x) dv_x = (2kT/\pi m)^{1/2}$$
- Средний квадрат x-ой компоненты скорости:
$$\langle v_x^2 \rangle = \int v_x^2 dw = \int v_x^2 \varphi(v_x) dv_x = kT/m \Rightarrow$$
- Энергия, приходящаяся на одну поступательную степень свободы:
$$\langle \varepsilon_x \rangle = mv_x^2/2 = 1/2 kT$$

Характерные скорости

- Наиболее вероятная скорость для абсолютного значения:
 $F'(v) = 0 \Rightarrow v_{\text{вер}} = (2kT/m)^{1/2}$
- Средний модуль скорости:
 $\langle v \rangle = \int vF(v)dv = (8kT/\pi m)^{1/2}$
- Средний квадрат скорости:
 $\langle v^2 \rangle = \int v^2F(v)dv = 3kT/m \Rightarrow$
- Среднеквадратичная скорость:
 $v_{\text{СКВ}} = (\langle v^2 \rangle)^{1/2} = (3kT/m)^{1/2}$
- $V_{\text{вер}} : \langle v \rangle : v_{\text{СКВ}} = 1 : 2/(\pi)^{1/2} : (3/2)^{1/2} = 1:1,13:1,22$

Распределение Максвелла (картинки)



Среднее число ударов молекул о стенку

- плотность потока частиц

$$dj = v_x dn(v_x) = v_x \varphi(v_x) dv_x \rightarrow$$

$$j = n \int v_x \varphi(v_x) dv_x = \frac{1}{2} n \langle v_x \rangle = \frac{1}{2} (2kT/\pi m)^{1/2}$$

$$= \frac{1}{4} nv$$

Вращательная энергия $\varepsilon = \frac{1}{2} I_z \omega_z^2$

- Средняя энергия вращения молекулы вокруг оси z:

$$\langle \varepsilon_z \rangle = \frac{1}{2} I_z \langle \omega_z^2 \rangle = \int \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 dw(\omega_z) =$$

$$\frac{1}{2} I_z \int \omega_z^2 \varphi(\omega_z) d\omega_z =$$

$$\frac{1}{2} I_z \int \omega_z^2 e^{-I_z \omega_z^2 / 2kT} d\omega_z / \int e^{-I_z \omega_z^2 / 2kT} d\omega_z = kT/2$$

Важные константы и полезные соотношения

- Универсальная газовая постоянная:
 $R = 8,31451 \text{ Дж/моль К} = 1,9872 \text{ кал/моль К}$
- Постоянная Больцмана:
 $k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} = 1,38066 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К}$
- Постоянная Авогадро:
 $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
- число Лошмидта – концентрация молекул воздуха при нормальных условиях:
 $n_{\text{л}} = N_A/V_{\mu} = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3};$
- $1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}$
- $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} (= 11600 \text{ К})$
- $300 \text{ К} \approx 1/40 \text{ эВ}$

Полезные формулы

- Интеграл Пуассона: $I_n = \int_0^{\infty} \xi^n e^{-\xi^2} d\xi$
 $I_0 = \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{1}{2}\pi^{1/2}$
 $I_1 = I_3 = \frac{1}{2}$
 $I_2 = \frac{1}{4}\pi^{1/2}$
 $I_4 = \frac{3}{8}\pi^{1/2}$
 $I_5 = 1$
- Формула Стирлинга:
 $N! \approx (2\pi N)^{1/2} N^N / e^N$
- Для очень больших N :
 $\ln N! \approx N \ln N - N$

Жан Батист Перрен (1870-1942)

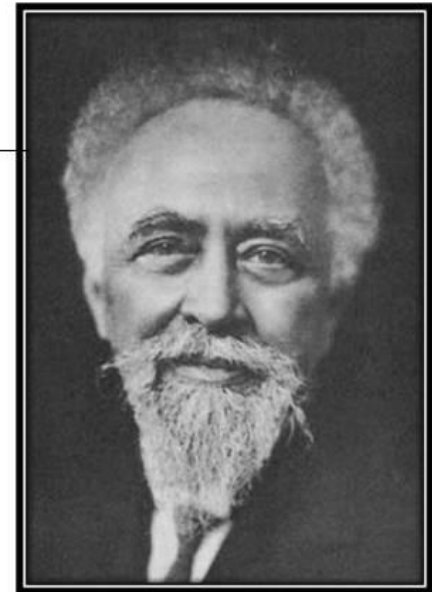
Жан Батист Перрен

(1870 - 1942)

В 1906 году начал проводить опыты, подтверждавшие теорию Эйнштейна.

Подводя итоги в 1912 году, он заявил:

«Атомная теория восторжествовала. Некогда многочисленные, её противники повержены и один за другим отрекаются от своих взглядов, в течение столь долгого времени считавшихся обоснованными и полезными».



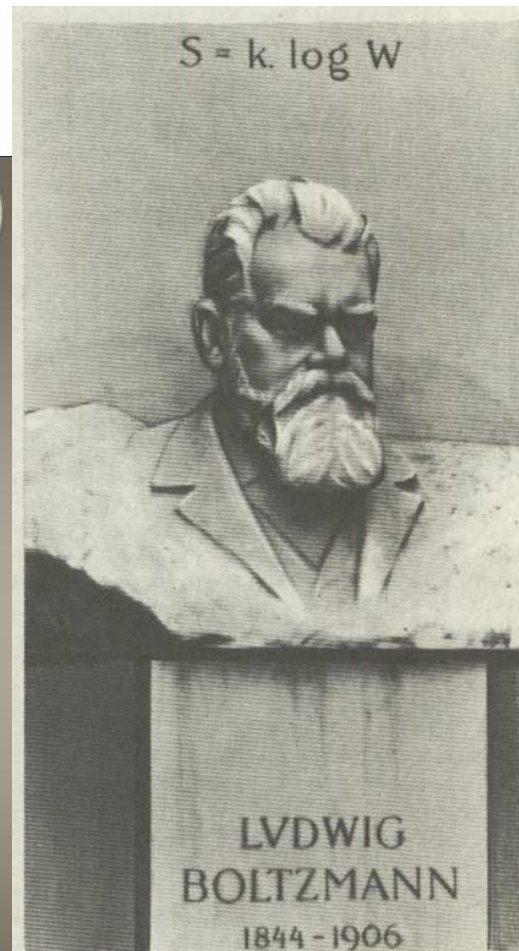
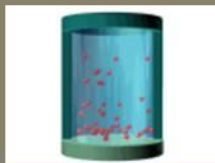
В 1926 г. Перрен получил Нобелевскую премию за работу по «дискретной природе материи»

Людвиг Больцман

БОЛЬЦМАН Людвиг (1844-1906), австрийский физик, один из основателей статистической физики и физической кинетики. Вывел функцию распределения, названную его именем, и основное кинетическое уравнение газов.



- ◆ **Больцман был одним из немногих, вполне осознавших значение работ Максвелла. Он обобщил закон распределения скоростей молекул на газы, находящиеся во внешнем силовом поле, и установил формулу распределения молекул газа по координатам при наличии произвольного потенциального поля (1868-71).**



Надгробие Больцмана на центральном кладбище Вены; на нем выгравировано знаменитое соотношение Больцмана $S = k \log W$. (Работа Дитера Фламма.)