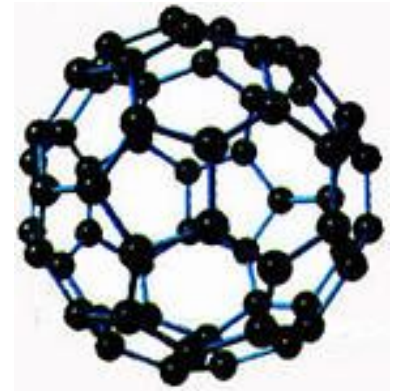


ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

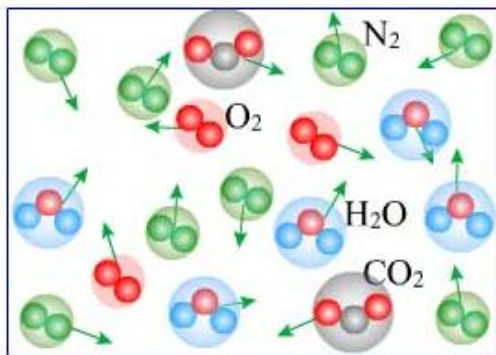


- **Молекулярная физика и термодинамика** – разделы физики, в которых изучают макропроцессы в телах, связанные с большим числом частиц, из которых состоят тела. При изучении этих процессов используют два качественно различных, но взаимно дополняющих друг друга метода – *метод статистический и термодинамический*.
- **Статистический**, использующий аппарат теории вероятности, лежит в основе **молекулярной физики**, **термодинамический** в основе **термодинамики**.
- В основе статистического метода лежат представления о том, что свойства макросистемы определяются свойствами частиц системы, особенностями их движения и усредненными значениями динамических характеристик этих частиц: скорости, энергий и т.д.

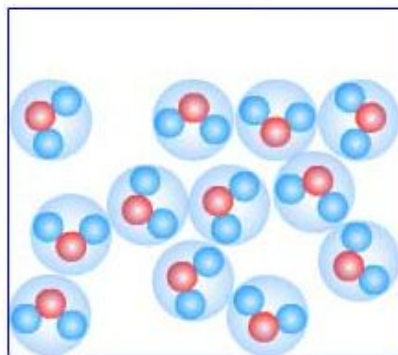
- ❑ **Молекулярная физика** – раздел науки, в котором изучаются свойства тел на основе трех положений молекулярно – кинетической теории:
- ❑ 1) *Вещества состоят из молекул.*
- ❑ 2) *Молекулы движутся беспорядочно, с различными по величине и направлению скоростями (движутся непрерывно и хаотически).*
- ❑ 3) *Молекулы взаимодействуют между собой, т.е. они притягиваются и отталкиваются.*

Агрегатные состояния вещества

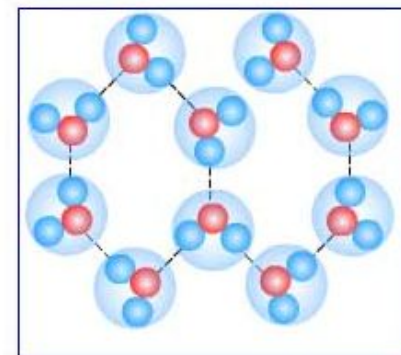
Газообразное



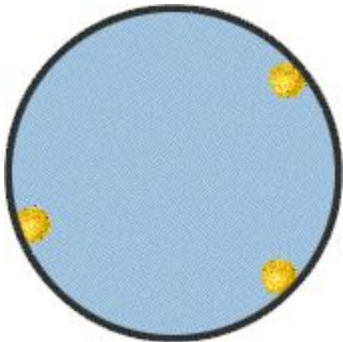
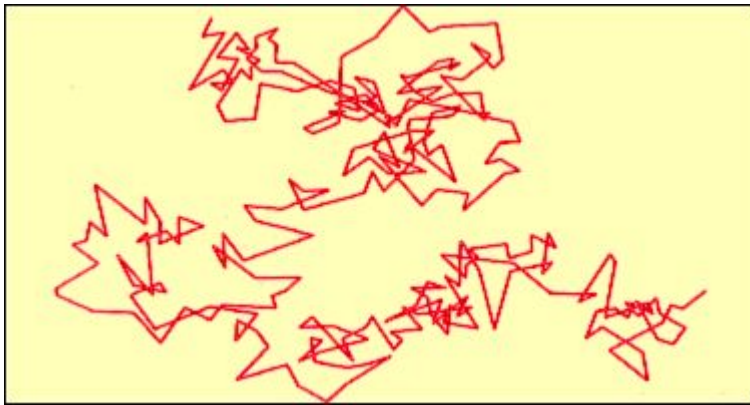
Жидкое



Твердое (кристаллическое)



- Существование молекул и их непрерывное движение доказывает броуновское движение. Броун наблюдал под микроскопом беспорядочное движение цветочной пыльцы в воде, подобное движению пылинок в солнечном луче. Причина этого движения: удары молекул воды, в которых находились эти частицы.



- ❑ **Термодинамика** – раздел физики, изучающий общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями. Термодинамика не рассматривает микропроцессы, которые лежат в основе этих превращений. Этим термодинамический метод отличается от статистического.
- ❑ **Термодинамической системой** называется совокупность взаимодействующих макроскопических тел, которые обмениваются энергией, как между собой, так и с другими телами (внешней средой).
- ❑ **Задача термодинамики** – с помощью термодинамических методов определить состояние термодинамической системы.



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ.

- Любая термодинамическая система может находиться в различных состояниях, характеризующихся так называемыми параметрами состояния: давлением P , объёмом V и температурой T .
- **Давление** — физическая величина, численно равная силе, действующей на единицу площади поверхности по нормали к ней.

$$P = \frac{dF_n}{ds} \text{ или } P = \frac{F_n}{s}, \text{ если } p = \text{const}$$

$$[p] = 1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2; 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$$



ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Измерение атмосферного давления



Барометр

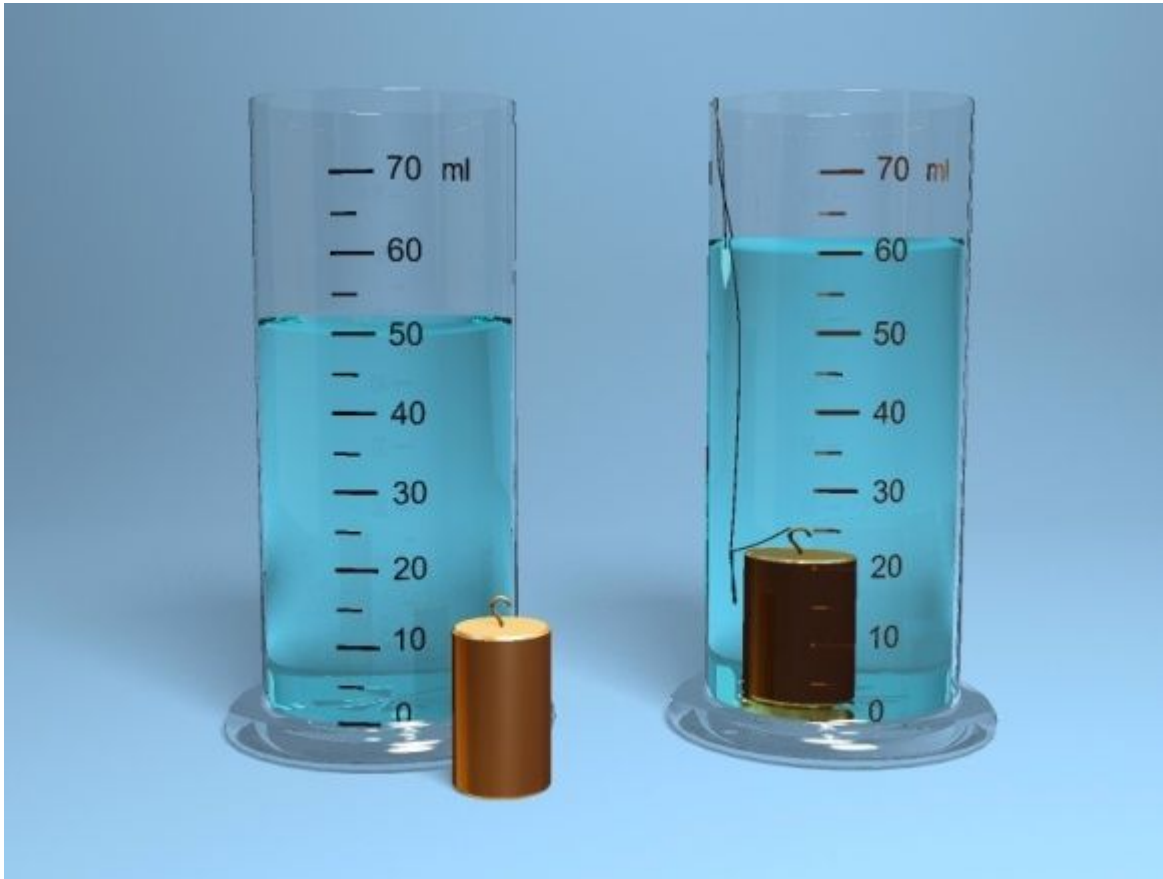
Измерение давления



Манометр



- ▣ **Объём** $= 1 \text{ м}^3$, $1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$. Объём газа совпадает с объёмом занимаемого им сосуда.



Тела, имеющие
РАВНУЮ массу

Имеют **РАЗНЫЙ**
объём



Алюминий



Сталь



Медь



Свинец

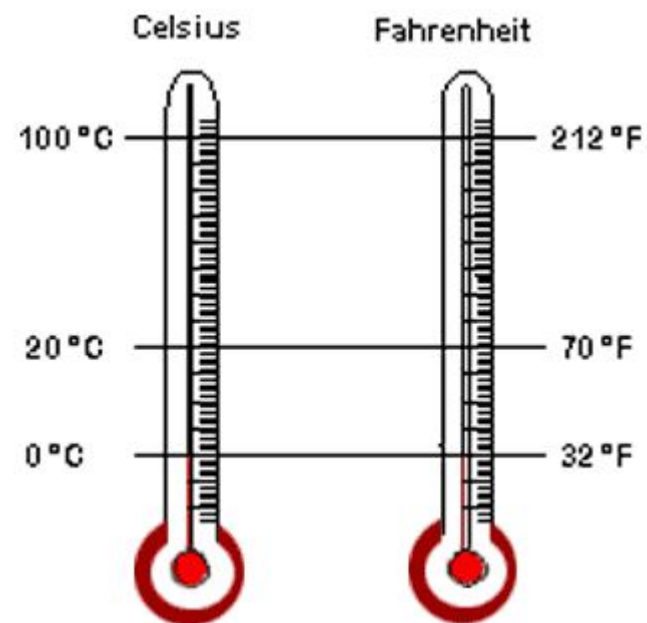


□ **Температура** — физ. величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы.

$$□ \quad T = t + 273 \text{ (K)}$$

□ Абсурдно говорить о температуре одной молекулы, хотя температура тела определяется скоростью беспорядочного движения его молекул. А т.к. скорости молекул различны, то температура может быть выражена лишь через средние значения скорости молекул.





□ Макросистема находится в состоянии термодинамического равновесия, если её состояние с течением времени не меняется, т.е. не меняются параметры P , V и T и кроме того, не изменятся внешние условия.

□ Если хотя бы один из термодинамических параметров системы изменяется, то говорят о термодинамическом процессе.

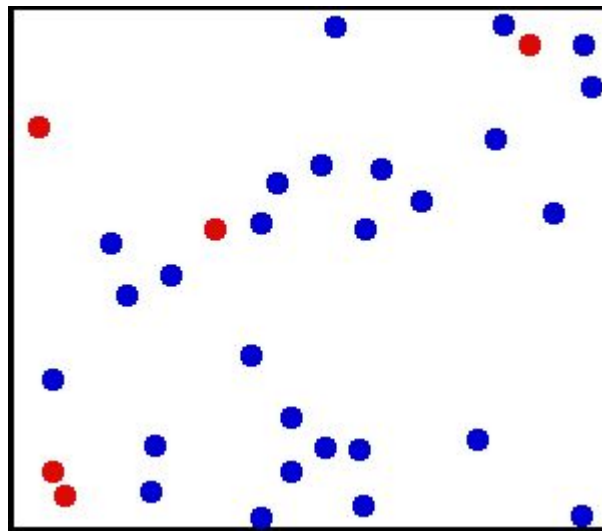


ОПЫТНЫЕ ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

- *Идеальным* называется газ
- 1) между молекулами которого отсутствуют силы взаимодействия,
- 2) молекулы которого можно рассматривать как материальные точки, т.е. собственный объём молекул пренебрежимо мал по сравнению с объёмом сосуда и
- 3) если столкновение молекул газа между собой и стенками сосуда абсолютно упругие.
- *Идеальный газ* – модель реальных разреженных газов при низких давлениях и высоких температурах, т.е. условиях близких к н.у.

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ



- Французский физик и инженер Б.Клайперон (1799-1864) вывел уравнение, связывающее три параметра.

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

- – уравнение состояния
- идеального газа.
- Для одного моля вещества $\frac{pV}{T} = R$,
- где $R=8,31$ Дж/(моль·К) –
- универсальная газовая
- постоянная.
- Запишем газовые законы для
- изопроцессов, при котором один из параметров: температура, давление или объём остаются постоянными.



- **Изопроцессы** – изменение состояния идеального газа при котором один из трёх его параметров остаётся постоянным, а два других изменяются.
- **Закон Бойля-Мариотта** (изотермический процесс: $T=\text{const}$, $m=\text{const}$).
- Изотермический процесс, описывается законом Бойля-Мариотта (Р.Бойль (1627-1691 гг) англ. Физик, Э. Мариотт (1620-1684 гг) – фр.ученый).

Эдм Мариотт



Роберт Бойль



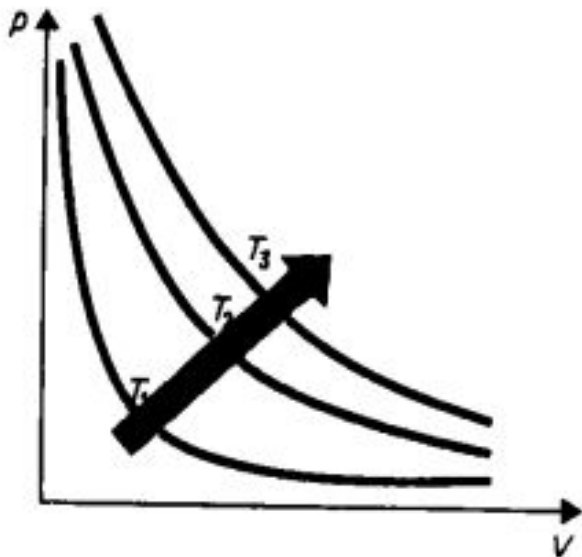
При неизменных температуре и массе произведение численных значений давления и объёма газа постоянно:

$$\square pV = \text{const}$$

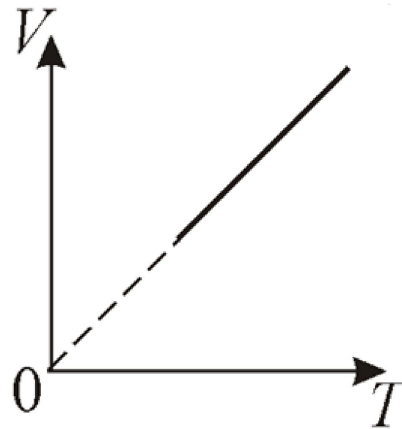
$\square$ или для двух состояний газа:

$$\square p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$\square$ Графики изотерм на диаграмме pV приведены на рисунке:



- **Закон Гей-Люссака** (1778-1850 г фран. физик) описывает изобарный процесс $p=const, m=const$)
- При постоянном давлении объём данной массы газа прямо пропорционален его абсолютной температуре:
- $\frac{V}{T} = const$, $V_t = V_0(1 + \alpha t)$, $\alpha = \frac{1}{273}$ град⁻¹ – коэффициент объёмного расширения.
- Или для двух различных состояний: $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$
- График изобары на диаграмме TV приведен на рисунке:



- Вблизи $T=0$ изображают пунктиром, т.к. в области низких температур законы идеальных газов неприменимы.

❑ **Закон Шарля (изохорный процесс: $V=const, m=const$)**

- ❑ При постоянном объёме давление данной массы газа прямо пропорционально его абсолютной температуре:

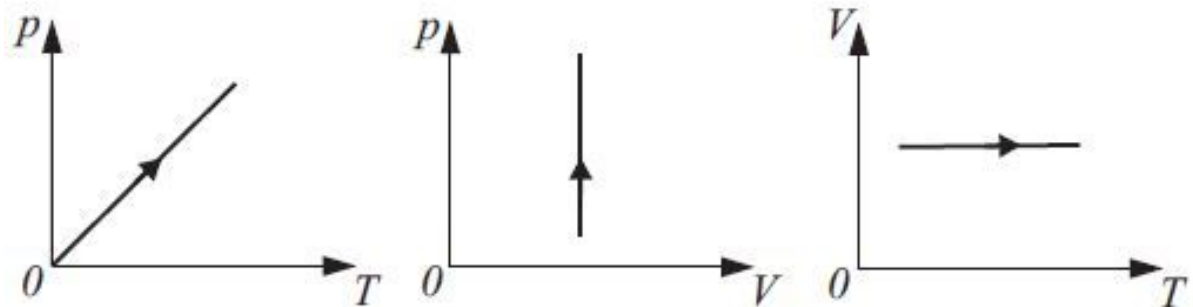
$$\frac{p}{T} = const, \quad p_t = p_0(1 + \gamma t),$$

$\gamma = \frac{1}{273}$ град⁻¹ – температурный коэффициент давления.

- ❑ Или для двух состояний: $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$



$$\frac{p}{T} = const.$$



- ❑ Графики изохор приведены на рисунке.



- Русский ученый Д. И. Менделеев (1834-1907г) объединил уравнение Клапейрона с законом Авогадро, согласно которому моли всех идеальных газов при одинаковых P и T занимают одинаковый объём. ($V_{\mu} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ при н.у.)

$$pV_{\mu} = RT \text{ — для одного моля.}$$

- $R=8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ — универсальная газовая постоянная.

Для $\nu = \frac{m}{\mu}$ молей $pV = \frac{m}{\mu} RT$ — уравнение состояния идеального газа — уравнение Менделеева-Клапейрона.

- Найдём число молекул, содержащихся в единице объёма идеального газа. Запишем уравнение Менделеева — Клапейрона в виде:

- $pV = \frac{N}{N_A} RT$, откуда находим:

- $n = \frac{N}{V} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{p}{kT}$, где — постоянная

- Больцмана $k = \frac{R}{N_A}$

- $k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К.}$



□ $p = nkT$ - уравнение состояния идеального газа.

□ Для смеси идеальных газов выполняется закон Дальтона:

□
$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n,$$

□ где $p_i = \frac{m_i}{\mu_i} \cdot \frac{RT}{V}$ - парциальное давление компонентов смеси;

□ n – число компонентов смеси;

□ V, T – установившийся объём и температура смеси газов.

□ Парциальным давлением i -ого компонента смеси называется давление, под которым находился бы этот газ, если бы из смеси были удалены все остальные газы.

□ Количество вещества смеси газов:

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n = \frac{N_1}{N_A} + \frac{N_2}{N_A} + \dots + \frac{N_n}{N_A}$$



□ или

$$\nu = \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_n}{\mu_n}, \text{ где}$$

□ ν_i, N_i, m_i, μ_i — соответственно количество вещества, число молекул, масса и молекулярная масса i -ого компонента смеси.

□ Молярная масса смеси газов:

$$\mu = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n},$$

□ где ν_i, m_i - количество вещества и масса i -ого компонента смеси.



ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ.

- Молекулярно-кинетическая теория объясняет давление газа на стенки сосуда как результат соударения молекул со стенками. Рассмотрим движение молекул одноатомного идеального газа. При упругом соударении со стенкой молекула передает ей импульс:
 - $\Delta K = m_0 v - (-m_0 v) = 2m_0 v$
 - За Δt площадки ΔS достигнут те молекулы, которые находятся в объёме цилиндра с ΔS и высотой $v\Delta t$.
 - $\Delta V = \Delta S \cdot l = \Delta S \cdot v\Delta t$.
 - $N = n \Delta S \cdot v\Delta t$, n – число молекул в единице объёма,
 - ΔS – площадь поверхности стенки;
 - $l = v\Delta t$ – путь пройденный молекулой за время Δt .



- Т.к. реально молекулы движутся под разными направлениями и скорости их различны, то примем для простоты следующие допущения.
- 1) хаотичное движение молекул заменим движение вдоль трех взаимно перпендикулярных осей x, y, z , так что в любой момент времени вдоль каждой из них движется $\frac{N}{3}$, причем $\frac{1}{2}$ из них в одну сторону, а $\frac{1}{2}$ - в противоположную.
- Тогда к площадке ΔS движется $1/6N$ молекул, которые передадут ей (ΔS) импульс.
- $F\Delta t = \Delta K = 2m_0v \cdot n\Delta Sv\Delta t = nm_0v^2\Delta S\Delta t$
- Тогда $p = \frac{F}{\Delta S} = \frac{1}{3}nm_0v^2$, где
- $v = \bar{v}_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_i v_i^2}$ – среднеквадратичная скорость,
- т.к. молекулы движутся с различными скоростями.

$$p = \frac{1}{3}nm_0\bar{v}_{\text{КВ}}^2$$



□ Т.к. $n = \frac{N}{V} \Rightarrow pV = \frac{1}{3} Nm_0 \bar{v}_{\text{кв}}^2$ т.к. $Nm_0 = m$

□ $pV = \frac{2}{3} \bar{E}_{\text{кин}}$, (*) где - суммарная кинетическая энергия.

□ Кинетическая энергия одной молекулы одноатомного идеального газа:

$$\bar{E}_{\text{кин}} = \frac{3}{2} kT \quad (**)$$

□ Подставим (**) в (*):

$$p = \frac{2}{3} n \frac{3}{2} kT = nkT$$

□ Давление p прямо пропорционально концентрации частиц и средней кинетической энергии движения молекул. Абсолютная температура T является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа.

$$T = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}_{\text{кин}}}{k}$$



ЗАКОН МАКСВЕЛЛА О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ И ЭНЕРГИИ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ.

- При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории молекулам задавали различные скорости. В результате многократных соударений скорость каждой молекулы изменяется по модулю и направлению. Однако из-за хаотичного движения молекул все направления движения являются равновероятными, т.е. в любом направлении в среднем движется одинаковое число молекул.
- По молекулярно-кинетической теории, как бы ни изменялись скорости молекул при столкновении, средняя квадратичная скорость молекул массы m_0 в газе, находящимся в состоянии равновесия при $T=const$, остается постоянной и равной

$$\bar{v}_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3RT}{m_0 N_A}}$$

- Это объясняется тем, что в газе, находящимся в состоянии равновесия, устанавливается некоторое стационарное, не меняющееся со временем распределение молекул по скоростям, которое подчиняется вполне определенному статическому закону. Этот закон теоретически выведен Дж. Максвеллом.
- При выводе закона распределения молекул по скоростям Максвелл предполагал, что газ состоит из очень большого числа N тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при одинаковой температуре. Силовые поля на газ не действуют.
- Закон Максвелла описывается некоторой функцией $f(v)$ названной **функцией распределения молекул по скоростям**.

- Если разбить диапазон скоростей молекул на малые интервалы, равные dv , то на каждый интервал скорости будет приходиться некоторое число молекул $dN(v)$, имеющих скорость, заключенную в этом интервале.
- Функция $f(v)$ определяет относительное число молекул $dN(v)/N$, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$, т. е.

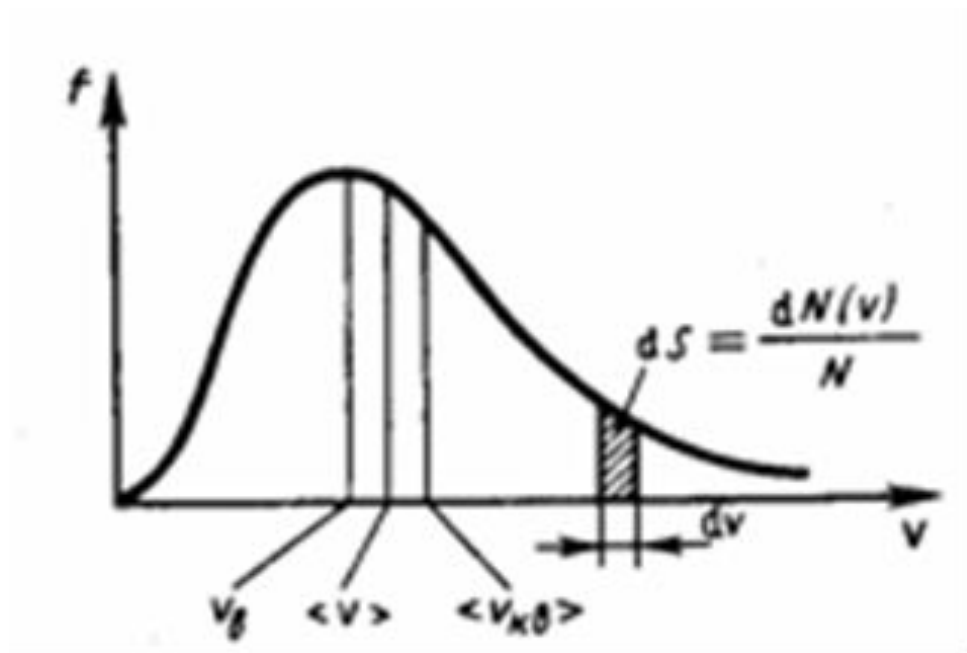
$$\frac{dN(v)}{N} = f(v)dv$$

- Откуда
$$f(v) = \frac{dN(v)}{Ndv}$$

- Применяя методы теории вероятностей, Максвелл нашел функцию $f(v)$ – закон о распределении молекул идеального газа по скоростям

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





- Видно, что конкретный вид функции зависит от рода газа (массы молекул) и от параметров состояния (от температуры T).
- Экспонента уменьшается быстрее, чем растет множитель v^2 , то функция $f(v)$ начнется от нуля, достигнет максимума при v_0 и затем асимптотически стремиться к нулю. Кривая несимметрична относительно v_0 .

- Оранжевый квадратик: Относительное число молекул $\frac{dN(v)}{N}$, скорости которых лежат в интервале от v до $v+dv$, находятся как площадь заштрихованной плоскости. Площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс, равна единице.

- Оранжевый круг:
$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$

- Оранжевый круг: Функция $f(v)$ удовлетворяет условию нормировки.

- Оранжевый круг: Скорость, при которой функция распределения молекул идеального газа по скоростям максимальна, называется **наиболее вероятной скоростью** v_g .
Значение v_g можно найти продифференцировав $f(v)$ по v , приравняв результат к нулю.

- Оранжевый круг: Наиболее вероятная скорость
$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$





Из формулы следует, что при повышении температуры максимум функции распределения по скоростям сместиться вправо (значение v_0 становится больше). Однако площадь, ограниченная кривой, остается неизменной, поэтому при повышении температуры кривая распределения молекул по скоростям будет растягиваться и понижаться.

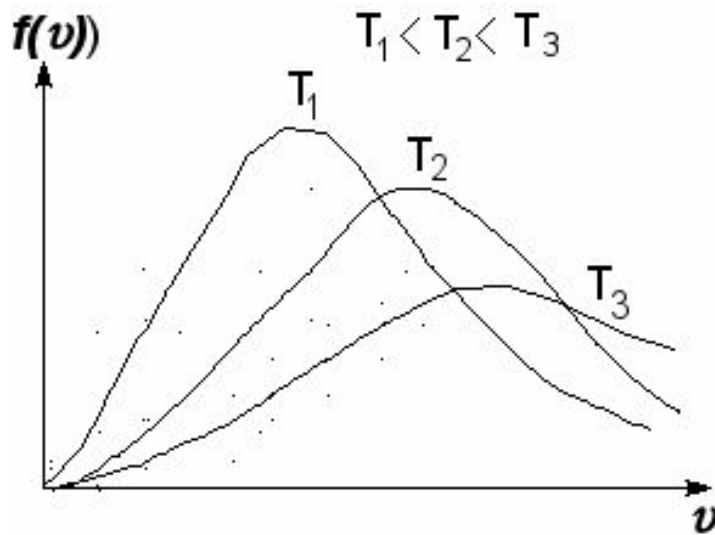


Рис.1.5. Зависимость $f(v)$ от температуры.



- Средняя скорость молекулы (средняя арифметическая скорость):

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

- Подставляя $f(v)$ и интегрируя, получаем:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{(\pi m_0)}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

- Функция распределения молекул по энергиям теплового движения:

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{(kT)}}$$



БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА.

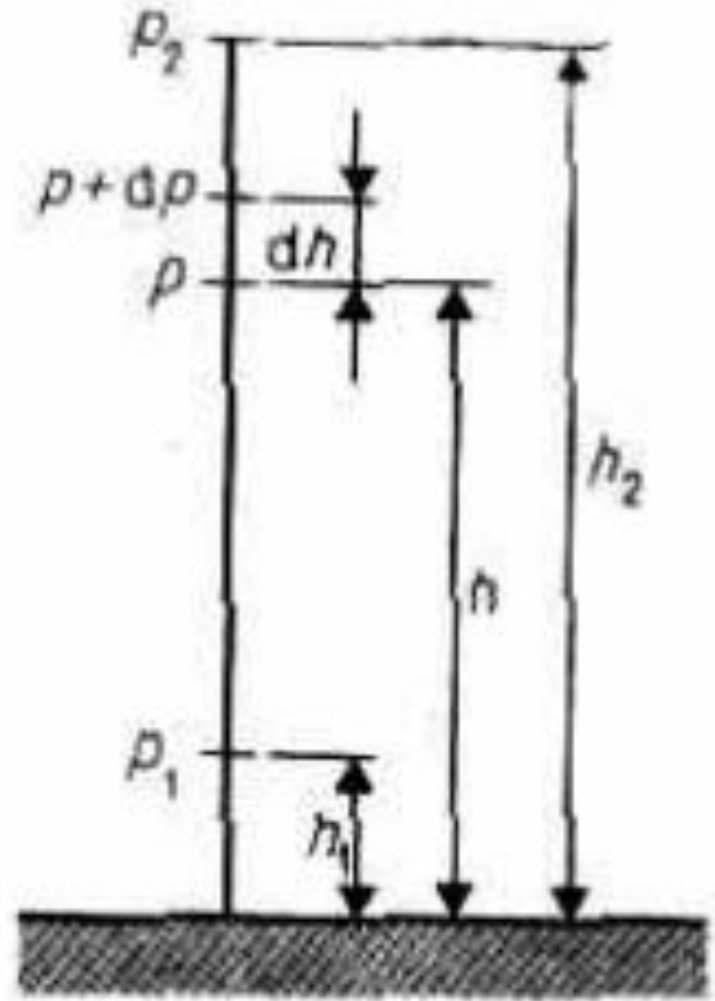
- При выводе основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов и максвелловского распределения молекул по скоростям предполагалось, что на молекулы газа внешние силы не действуют, поэтому молекулы равномерно распределены по объему.



- Молекулы любого газа находятся в потенциальном поле тяготения Земли. Тяготение, с одной стороны, и тепловое движение молекул — с другой, приводят к некоторому стационарному состоянию газа, при котором давление газа с высотой убывает.
- Выведем закон изменения давления с высотой, предполагая, что поле тяготения однородно, температура постоянна и масса всех молекул одинакова.



- ▣ Атмосферное давление на высоте A равно p .
- На высоте $h+dh$ оно равно $p+dp$ (при $dh>0$ $dp<0$, так как давление с высотой убывает).
- Разность давлений p и $p + dp$ равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра высотой dh с основанием площадью 1 м^2 .





$$p - (p + dp) = \rho g dh,$$

- где ρ — плотность газа на высоте h (dh настолько мало, что при изменении высоты в этом пределе плотность газа можно считать постоянной). Следовательно,

$$dp = - \rho \cdot g \cdot dh.$$

- Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа $pV = (m/\mu)RT$ (m — масса газа, μ — молярная масса газа), $\rho = \frac{m}{V} = \frac{p \cdot \mu}{RT}$.

$$dp = - \frac{\mu g}{RT} p dh \quad \text{или}$$

$$\frac{dp}{p} = - \frac{\mu g}{RT} dh.$$



- С изменением высоты от h_1 до h_2 давление изменяется от p_1 до p_2 , т.е.

- $$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = - \frac{\mu g}{RT} \int_{h_1}^{h_2} dh ,$$

- $$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\mu g}{RT} (h_2 - h_1)$$

- или

- $$p_2 = p_1 e^{-\mu g (h_2 - h_1) / (RT)} -$$

- **БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА.**

- Она позволяет найти атмосферное давление в зависимости от высоты или, измерив давление, найти высоту.

- Так как высоты обозначаются относительно уровня моря, где давление считается нормальным, то выражение может быть записано в виде

- $p = p_0 e^{-\mu g h / (RT)}$

- где p - давление на высоте h .

- Барометрическую формулу можно преобразовать, если воспользоваться выражением $p = nkT$:

- $n = n_0 e^{-\mu g h / (RT)}$

- где n — концентрация молекул на высоте h ,



□ n_0 - концентрация на высоте $h=0$. Так как $\mu = m_0 \cdot N_A$ (N_A — постоянная Авогадро, m_0 — масса одной молекулы), а $R = k \cdot N_A$, то

○
$$n = n_0 e^{-m_0 g h / (kT)}$$

Это выражение называется распределением Больцмана во внешнем потенциальном поле. Из него следует, что при постоянной температуре плотность газа больше там, где меньше потенциальная энергия его молекул.

