

Молекулярная физика и термодинамика

1. Элементы статической физики

1.1 Статические и термодинамические методы изучения макроскопических систем

Все окружающие нас тела состоят из атомов. Вещества, построенные из атомов одного сорта, называются *химическими элементами*. (например: водород, гелий, углерод, железо, золото и т. д.)

При сближения в результате действия сил взаимного притяжения атомы могут объединяться в устойчивые группы, образуя связанные состояния, называемые *молекулами*.

Вещество, образованное из одинаковых молекул, состоящих из разных атомов, называется *соединением* (например: вода - H_2O , метан - CH_4 , поваренная соль - $NaCl$ и т.д.)

Все наблюдаемые нами тела являются *макроскопическими*, т.е. состоят из громадного числа частиц N ($\ln N \gg 1$)

В физике среди больших чисел особо важная роль выпало на долю *числа Авогадро* - $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

1.1 Статические и термодинамические методы изучения макроскопических систем

С числом Авогадро связана единица измерения количество вещества – моль.

Моль – это количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов (молекул, атомов или ионов), сколько содержится в нуклиде C^{12} массой 0,012 кг.

Число молей вещества, содержащихся в данном веществе описывается отношением:

$$\nu = \frac{N}{N_A} \quad \text{или} \quad \nu = \frac{m}{M},$$

где N – число молекул в данном веществе, m – масса вещества.

Макроскопические тела и их составные части могут перемещаться друг относительно друга упорядоченным образом. Закономерности таких перемещений называются *динамическими* и рассматриваются в механике.

1.1 Статические и термодинамические методы изучения макроскопических систем

С другой стороны, макроскопические тела обладают свойствами, обусловленными атомным строением вещества и связанными с движением его микроскопических частиц. Этот вид движения обладает качественно новым свойством — *беспорядочностью*. Закономерности движений такого рода называются *статистическими* и составляют основу *статистического метода*.

Беспорядочное движение частиц, составляющих макроскопические тела, называется тепловым. Тепловое движение определяет внутреннее состояние каждого макроскопического тела.

Предположим, что макроскопическое тело помещается в условия, которые со временем не меняются. Тогда внутреннее состояние тела до его помещения в данные условия будет «забыто». Вещество тела перейдет в новое состояние, которое при неизменных внешних условиях со временем меняться не будет. Такое состояние называется *стационарными*. Однако в стационарном состоянии вовсе не исключается, обмен с внешними телами ***веществом, энергией, импульсом, электрическим зарядом.***

1.1 Статические и термодинамические методы изучения макроскопических систем

Если макроскопическое тело помещается в неизменные во времени условия и при этом еще ***исключается любой обмен, то оно*** называется *изолированной системой*.

Макроскопические системы изучаются также ***термодинамическим методом***.

Термодинамика изучает общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии равновесия, и энергетические закономерности перехода между этими состояниями.

Термодинамика не рассматривает микропроцессы, которые лежат в основе этих превращений. Этим термодинамический метод отличается от статистического.

Термодинамика базируется на двух началах – фундаментальных законах, установленных в результате обобщения опытных данных.

1.1 Статические и термодинамические методы изучения макроскопических систем

В термодинамически изолированных системах также действует механизм, приводящий к «склеротическим явлениям». Но в этом случае он приводит к состояниям, получившим название *состояний теплового или термодинамического равновесия* или просто *равновесными*.

Состоянием теплового равновесия является стационарное состояние термодинамически изолированной системы.

Всякое изменение хотя бы одного из макроскопических параметров тела называется тепловым или термодинамическим процессом.

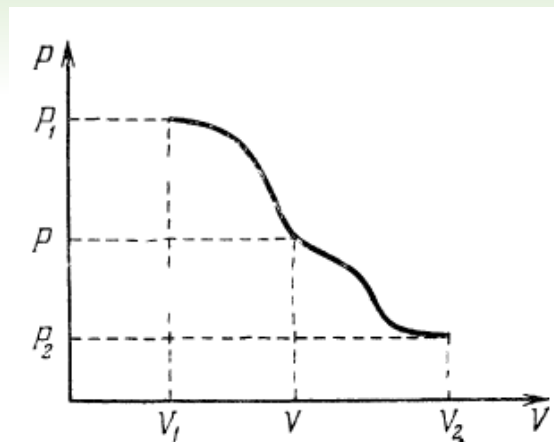
Все тепловые процессы разделяются на *равновесные* и *неравновесные*.

Равновесный процесс — термодинамический процесс, в котором система проходит через непрерывный ряд бесконечно близких равновесных состояний.

1.1 Статические и термодинамические методы изучения макроскопических систем

Так как при равновесном процессе в каждый момент времени тело находится в состоянии теплового равновесия, то такой процесс можно изображать графически.

Графическое изображение равновесного процесса называется диаграммой состояний.



Если процесс не является медленным в том смысле, который был отмечен выше, то он является неравновесным.

Приближение к равновесному состоянию называется *релаксацией*, а длительность этого процесса — *временем релаксации*. До истечения времени релаксации состояние термодинамически изолированной системы является *неравновесным*.

1.2 Макроскопические (термодинамические) параметры

Состоянию теплового равновесия присущ полный хаос в движении частиц. Поэтому:

свойства равновесного состояния не зависят от деталей движения отдельных частиц и определяются поведением всего их коллектива и характеризуются небольшим числом величин, называемых макроскопическими параметрами. Равновесное состояние характеризуется постоянством во времени макроскопических параметров в любой части системы.

Макроскопические параметры характеризуют общие тенденции в поведении очень большого числа частиц и определяют усредненную картину их движения. Поэтому они имеют смысл **средних значений** физических величин, описывающих движение частиц системы.

Среднее значение физической величины определяется как среднее арифметическое всех значений, которые она принимает вследствие теплового движения.

1.2 Макроскопические (термодинамические) параметры

а) Одним из важнейших макроскопических параметров является **плотность вещества ρ** .

Плотностью называется количество вещества, приходящееся в среднем на единичный объем тела.

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

Во всех частях *однородного тела*, находящегося в равновесном состоянии, плотность одна и та же. *Однородным* называют тело, все части которого состоят из одного и того же вещества.

б) Вторым важным макроскопическим параметром является **давлением P** .

Давлением называется абсолютное значение средней силы, действующей со стороны вещества газа или жидкости на каждую из поверхностей помещенной в них единичной площади.

1.2 Макроскопические (термодинамические) параметры

Для жидкостей и газов справедлив **закон Паскаля**: В состоянии теплового равновесия сила давления, приложенная к любому элементу поверхности, находящейся в контакте с веществом газа или жидкости, пропорциональна площади элемента и ориентирована к нему по нормали.

Давление обладает следующим важным свойством: В жидкости или газе, находящихся во равновесном состоянии в отсутствии внешнего поля, давление всегда одинаково во всех участках среды.

Закон Дальтона: Давление смеси газов равно сумме парциальных давлений входящих в нее газов.

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_N$$

Парциальное давление – давление, которое оказали бы газы смеси, если бы они занимали объём, равный объёму смеси при той же температуре.

1.2 Макроскопические (термодинамические) параметры

В) Степень нагретости тела характеризуется макроскопическим параметром *температурой*.

Температура характеризует интенсивность теплового движения частиц системы.

Если движение частиц носит классический характер, тогда *средняя кинетическая энергия поступательного движения одной частицы пропорциональна температуре T* :

$$\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2} kT; \left\{ \begin{array}{l} m - \text{масса частицы; } v - \text{скорость частицы;} \\ T - \text{абсолютная температура по шкале Кельвина;} \\ k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} - \text{постоянная Больцмана.} \end{array} \right.$$

1.2 Макроскопические (термодинамические) параметры

Плотность ρ (или объем V), давление P и температура T не исчерпывают всего множества макроскопических параметров.

Системы, в которых протекают химические реакции, характеризуются концентрациями соответствующих веществ. *Концентрация* — это отношение числа частиц данного вещества к числу частиц какого-то другого вещества.

Однако какой бы природы ни был тот или иной макроскопический параметр, он описывает внутреннее состояние тела с точностью до *флуктуаций*. *Флуктуациями* называются случайные отклонения физической величины от ее среднего значения. Флуктуации в равновесном состоянии всегда очень малы. Именно поэтому макроскопические параметры с очень высокой точностью характеризуют внутреннее состояние макроскопического тела.

2. Молекулярно-кинетическая теория идеального газа

2.1. Законы идеального газа

Закон, выражающий зависимость между параметрами, называется *уравнением состояния тела*.

Связь между параметрами состояния в общем виде можно записать так:

$$F(P, V, T) = 0.$$

Установление вида функции F , на основе представлений об атомном строении вещества является чрезвычайно сложной задачей, точно разрешенной только в одном случае, а именно, для *идеального газа*.

В движении каждой частицы газа различают две фазы: *свободное движение* и *столкновение*. Некоторое время частица движется далеко от остальных, ее движение можно считать свободным. Среднее время τ такого движения называется *временем свободного пробега*. Путь l , который частица в среднем проходит за это время, называется *длиной свободного пробега*. По истечении времени порядка τ частица сближается с какой-то другой и начинает с ней взаимодействовать. Среднее время τ' взаимодействия двух частиц называется *временем столкновения*.

2.1. Законы идеального газа

Идеальным называется газ, в котором $\frac{\tau'}{\tau} \ll 1$.

Другими свойствами *идеального газа*, являются:

- собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда;
- между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;
- столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Модель идеального газа можно использовать при изучении реальных газов, так как они в условиях, близких к нормальным (например: *кислород и гелий*), а также при низких давлениях и высоких температурах близки по своим свойствам к идеальному газу.

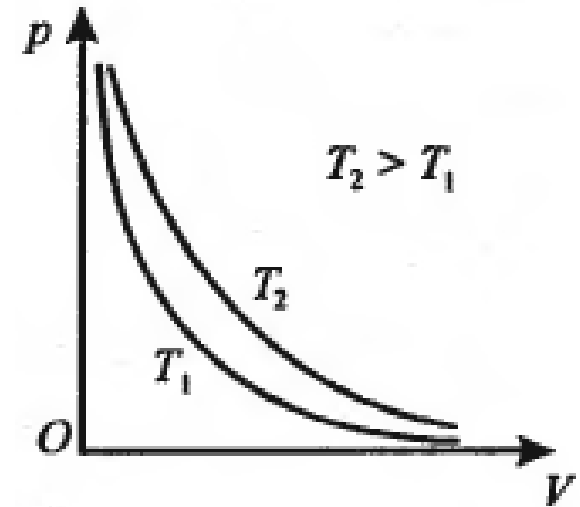
2.1. Законы идеального газа

Опытным путем, еще до появления молекулярно-кинетической теории, был установлен целый ряд законов, описывающих поведение идеального газа.

Закон Бойля — Мариотта: для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления газа на его объем есть величина постоянная:

$$PV = \text{const}, \text{ при } T = \text{const}, m = \text{const}.$$

Кривая, изображающая зависимость между величинами p и V , характеризующими свойства вещества при постоянной температуре, называется *изотермой*.



2.1. Законы идеального газа

Закон Гей-Люссака: 1) объем данной массы газа при постоянном давлении изменяется линейно с температурой:

$$V = V_0(1 + \alpha t); \quad \text{при } p = \text{const}, m = \text{const};$$

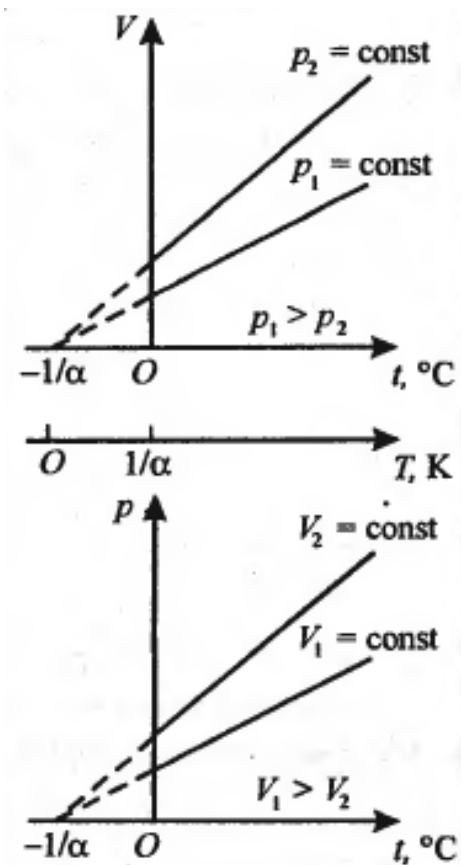
2) давление данной массы газа при постоянном объеме изменяется линейно с температурой:

$$p = p_0(1 + \alpha t); \quad \text{при } V = \text{const}, m = \text{const};$$

В этих уравнениях t – температура по шкале Цельсия, p_0 и V_0 – давление и объем при 0°C , коэффициент $\alpha = 1/273,15 \text{ K}^{-1}$

Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется **изобарным**.

Процесс, протекающий при постоянном объеме, называется **изохорным**.



2.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

Рассмотрим на поверхности сосуда, в который заключен идеальный газ, малую площадку S .

Предполагаем, что масса и скорость всех молекул одинакова.

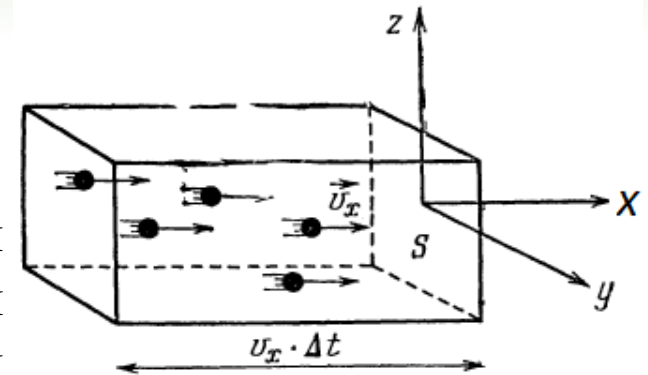
Знаем, что в равновесном состоянии соударения частиц газа со стенками сосуда носят упругий характер. Следовательно, при каждом соударении площадке будет передаваться импульс

$$m_0 v_x - (-m_0 v_x) = 2m_0 v_x$$

За время Δt с площадкой S столкнутся только те молекулы газа, которые к началу отсчета времени Δt находились от площадки на расстоянии, не превышающем $v_x \Delta t$, и занимали объём $S v_x \Delta t$.

Число этих молекул равно $n S v_x \Delta t$ (n - концентрация молекул).

Реальные молекулы движутся к площадке S под разными углами и имеют различные скорости, причем скорость молекул при каждом соударении меняется.



2.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

Для упрощения расчетов, заменяем движение молекул вдоль трех взаимно перпендикулярных направлениях, так что в любой момент времени вдоль каждого из них движется $\frac{1}{3}$ молекул, причем половина молекул $\frac{1}{6}$ движется вдоль данного направления в одну сторону, половина – в противоположную.

Тогда число ударов молекул, движущихся в заданном направлении о площадку S будет:

$$\frac{1}{6} nSv \Delta t$$

Таким образом, за время Δt площадка S со стороны газа получит импульс:

$$2m_0v \cdot \frac{1}{6} nSv \Delta t = \frac{1}{3} nm_0v^2 S \Delta t$$

Следовательно, на данную площадку газ действует с силой:

$$F = \frac{\frac{1}{3} nm_0v^2 S \cdot \Delta t}{\Delta t} = \frac{1}{3} nm_0v^2 S$$

А давление газа равно:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{1}{3} nm_0v^2$$

2.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

Если газ в объёме V содержит N молекул, движущихся с разными скоростями, то целесообразно рассматривать *среднюю квадратичную скорость*:

$$\overline{v^2} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$$

Тогда давление газа будет:

$$P = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon}$$

- основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа.

Известно что: $\overline{\varepsilon} = \frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT$ и тогда $P = nkT$

Существует несколько других форм записи последнего уравнения. Знаем что:

$$n = \frac{N}{V} \text{ и } \nu = \frac{N}{N_A} \text{ получим } PV = \nu N_A kT$$

Величина: $R = N_A k = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \times \text{К}}$ называется *универсальной газовой постоянной*.

Следует: $PV = \nu RT$ - уравнение состояния идеального газа.

2.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

Из уравнения состояния идеального газа вытекает ряд важных следствий: закон Авогадро и закон Дальтона.

Из уравнение Больцмана $\bar{\varepsilon} = \frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT$ следует

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \text{- средняя квадратичная скорость или тепловая скорость}$$

2.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

По мере увеличения плотности газ становится все менее похожим на идеальный. Все большее значение приобретают взаимодействия частиц газа друг с другом.

Приближенный и довольно грубый учет основных особенностей этого взаимодействия приводит к уравнению состояния *Ван-дер-Ваальса*.

$$\left(P + \frac{N^2}{V^2} a \right) (V - Nb) = NkT$$

Коэффициенты *a* и *b* — это *постоянные Ван-дер-Ваальса*, учитывающие, соответственно, действие сил притяжения и отталкивания при взаимодействии частиц газа друг с другом.

3. Закон Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям и энергии теплового движения

По молекулярно-кинетической теории, как бы ни изменялись скорости молекул при столкновениях, средняя квадратичная скорость молекул массой m_0 в газе, находящемся в состоянии равновесия при $T=const$ остается постоянной и равной $v_{кв} = \sqrt{3kT/m_0}$.

Это объясняется тем, что в газе, находящемся в состоянии равновесия, устанавливается некоторое стационарное, не меняющееся со временем распределение молекул по скоростям, которое подчиняется вполне определенному статистическому 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. Предполагалось также, что силовые поля на газ не действуют.

3. Закон Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям и энергии теплового движения

Число молекул скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$ равно

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

$f(v)$ функция распределения молекул идеального газа по скоростям, - относительное число частиц, скорости которых лежат в единичном интервале скоростей вблизи данной скорости.

Вероятность того, что скорость молекулы может иметь любое значение из всех возможных, есть событие достоверное, поэтому его вероятность равна единице:

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

условием нормировки.

3. Закон Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям и энергии теплового движения

Применяя методы теории вероятностей, Максвелл нашел выражение для функции $f(v)$ — закон для распределения молекул идеального газа по скоростям:

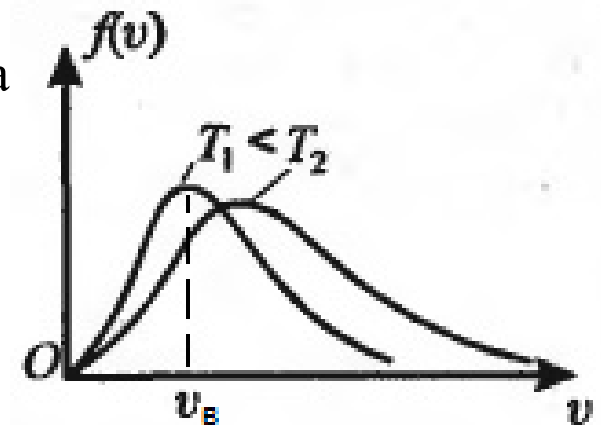
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}$$

Видно, что конкретный вид функции зависит от рода газа (от массы молекулы) и от параметра состояния (от температуры).

Кривая зависимости $f(v)$ от скорости несимметрична относительно v_B

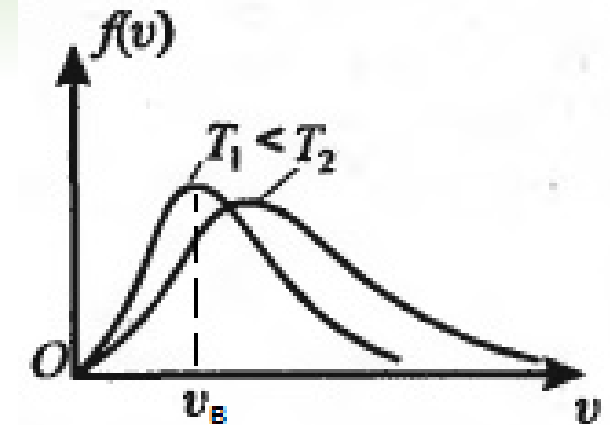
Площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс, равна единице. Это означает, что функция $f(v)$ удовлетворяет условию нормировки:

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



3. Закон Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям и энергии теплового движения

Видим, что при повышении температуры максимум функции распределения молекул по скоростям смещается вправо. Однако площадь, ограниченная кривой, остается неизменной, поэтому при повышении температуры кривая распределения молекул по скоростям будет растягиваться и понижаться.



Скорость, при которой функция распределения молекул идеального газа по скоростям максимальна, называется **наиболее вероятной скоростью**.

Вероятность обладания этой скоростью максимальна.

Значение **наиболее вероятной скорости** v_B находим из условия:

$$\frac{d}{dv} \left(v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} \right) = 2v \left(1 - \frac{m_0 v^2}{2kT} \right) e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} = 0 \Rightarrow v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

3. Закон Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям и энергии теплового движения

Средняя скорость молекулы $\langle v \rangle$ (средняя арифметическая скорость) определяется по формуле:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv \Rightarrow \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Исходя из распределения молекул по скоростям

$$dN(v) = N \cdot 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv$$

можно найти распределение молекул газа по значениям кинетической энергии

$$dN(\varepsilon) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = Nf(\varepsilon)d\varepsilon$$

3. Закон Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям и энергии теплового движения

Функция распределения молекул по энергиям теплового движения

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

Средняя кинетическая энергия молекулы идеального газа:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = \frac{3}{2} kT$$

4. Барометрическая формула. Распределение Больцмана

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.

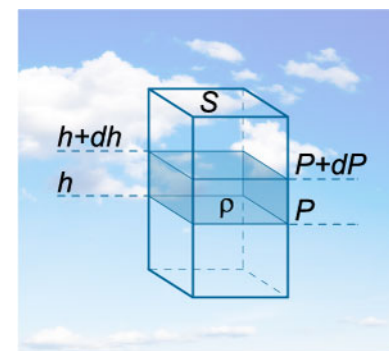
Выведем закон изменения давления с высотой, предполагая, что *поле тяготения однородно, температура постоянна и масса всех молекул одинакова.*

Разность давления газа, заключенного в объёме цилиндра высотой dh с основанием площадью $S=1 \text{ м}^2$:

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

Воспользовавшись уравнением: $pV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$

$$dp = -\frac{Mg}{RT} p \cdot dh \quad \text{или} \quad \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh$$



4. Барометрическая формула. Распределение Больцмана

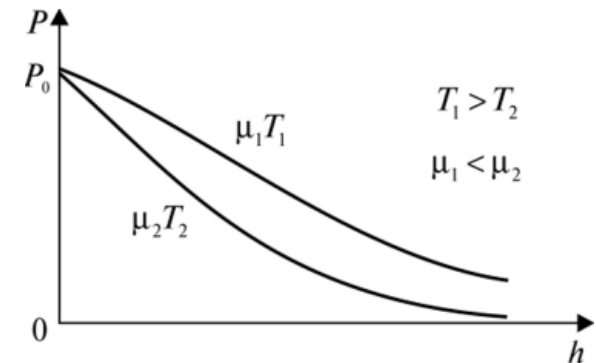
$$p_2 = p_1 e^{-\frac{Mg\Delta h}{RT}}$$

Из барометрической формулы следует, что давление убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее газ (чем больше M) и чем ниже температура.

Например, на больших высотах концентрация легких газов He и H_2 гораздо больше, чем у поверхности Земли.

$$n = n_0 e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

Из распределением Больцмана следует, что *при постоянной температуре плотность газа больше там, где меньше потенциальная энергия его молекул.*



5. Закон распределения энергии по степеням свободы

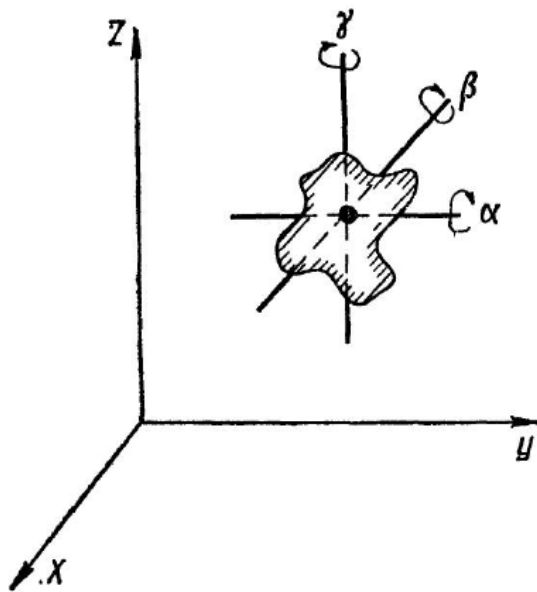
Любое тело может участвовать в трех видах механического движения: *поступательном, вращательном и колебательном*. Для описания каждого из этих движений необходимо задать некоторое количество координат.

Для учета средней кинетической энергии движения молекул необходимо ввести в рассмотрение понятие *числа степеней свободы тела – число независимых координат, определяющих положение тела в пространстве*.

В классической статистической физике выводится закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул: для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на любую степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная **$kT/2$** .

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

5. Закон распределения энергии по степеням свободы



Газ		одноатомный	двухатомный	многоатомный
	Модель молекулы			
Число степеней свободы	поступательных	3	3	3
	вращательных	—	2	3
	всего	3	5	6

6. Внутренняя энергия идеального газа

Важнейшей характеристикой внутреннего состояния макроскопической системы является ее *внутренняя энергия*.

$$U(T, V) = \sum_{i=1}^N \bar{\varepsilon}_i + E_{\text{П}}$$

Внутренняя энергия обладает следующими свойствами.

- а)** В состоянии теплового равновесия частицы системы движутся так, что их полная энергия все время и с высокой точностью равна внутренней энергии системы: $\varepsilon = \langle \varepsilon \rangle = E$.
- б)** Внутренняя энергия системы является функцией его макроскопического состояния, т. е. зависит от макроскопических параметров системы.
- в)** Внутренняя энергия обладает свойством аддитивности, т. е. внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий ее частей.

6. Внутренняя энергия идеального газа

Для идеального газа имеем:

$$U = N\bar{\varepsilon} = N \frac{i}{2} kT; \quad \left\{ \begin{array}{l} N = \nu N_A \\ N_A k = R \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$U = \nu N_A \frac{i}{2} kT = \nu \frac{i}{2} RT;$$

Изменение внутренней энергии идеального газа:

$$\Delta U = \nu \frac{i}{2} R \Delta T = \nu \frac{i}{2} R (T_2 - T_1);$$