

# Термодинамика и молекулярная физика

## Макросистемы



**статистический метод**

**термодинамический метод**

*статистическая  
физика*

*молекулярная  
физика*

*МКТ*

*термодинамика*

Два качественно различных, но взаимно дополняющих друг друга метода образуют единое целое, отличаясь методами исследования

# Макросистемы

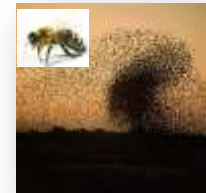
**Число Лошмидта** – число структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов или любых других частиц) в  $1 \text{ м}^3$  вещества в состоянии идеального газа при нормальных условиях

$$N_L = 2,687 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3} \quad \gg$$

**Нормальные условия:**

$$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} \approx 10^5 \text{ Па}$$

$$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ К}$$



## Основные положения МКТ:

- все тела состоят из частиц: атомов, молекул, ионов
- частицы находятся в непрерывном хаотическом движении (тепловом)
- частицы взаимодействуют друг с другом силами, имеющими электрическую природу (гравитационное взаимодействие между частицами пренебрежимо мало)

**Экспериментальное доказательство:** диффузия, броуновское движение, изменение агрегатных состояний вещества

Речь о:

- **тепловые явления** – нагревание и охлаждение (изменение температуры, давления, ...)
- **агрегатные состояния вещества** – взаимопревращения твердого тела, жидкости и газа
- **связь тепловых явлений и механических** – давление, работа и энергия, тепловые двигатели
- **явления переноса** – теплопроводность, вязкость, ...

Свойства веществ, связанные с атомным составом и структурой составляющих их молекул, а также взаимопревращение веществ по причинам изменения структуры составляющих их молекул, не являются предметом молекулярной физики. Этим занимается отдельная наука – **химия**

***Идеальный газ*** – модель газа:

- собственный объём молекул  $\ll$  объём сосуда  
(молекула – материальная точка, разреженный газ)
- взаимодействие молекул проявляется в виде относительно редких абсолютно упругих соударений между собой и стенками сосуда  
(потенц. энергия  $\ll$  кинетич. энергия)

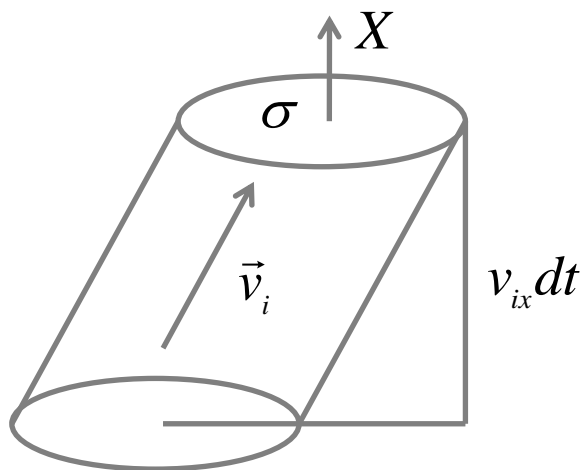
# **Молекулярно-кинетическая теория**

## **Основное уравнение МКТ**

**Задача** молекулярно-кинетической теории:

**установить связь между микроскопическими** (масса, скорость, кинетическая энергия молекул) **и макроскопическими параметрами** (давление, объем, температура)

### Давление газа на стенки сосуда



$\sigma$  – площадь выбранного участка поверхности стенки

- сосуд закрыт
- все молекулы одинаковы

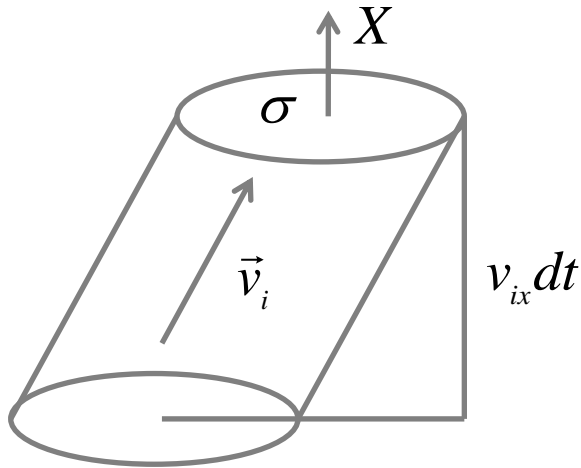
молекулы движутся с разными по величине направлению скоростями

Молекулы группы  $i$  в рассматриваемый момент времени имеют приблизительно одинаковые по величине и направлению скорости  $\vec{v}_i$

Число молекул, ударяющихся о площадку за время  $dt$ :

$$dz_i = \frac{N_i}{V} dV = n_i dV = n_i \sigma v_{ix} dt$$

## Давление газа на стенки сосуда



Изменение импульса молекул:

$$d\vec{p}_i = \vec{p}_i dz_i = \vec{p}_i n_i \sigma v_{ix} dt$$

Импульс силы:

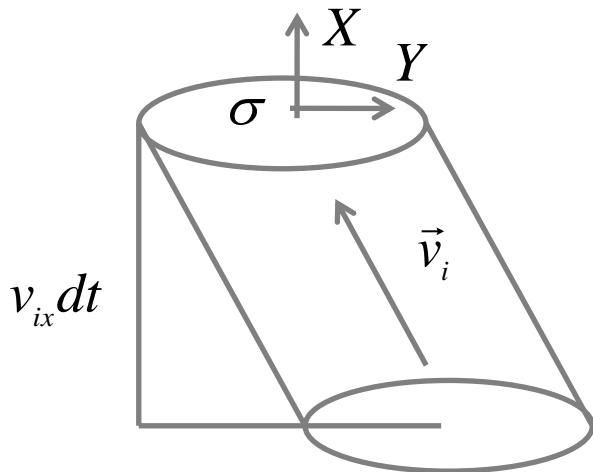
$$\vec{F}_i dt = d\vec{p}_i$$

Результирующая сила (суммирование по всем группам молекул):

$$\vec{F} = \sum_i \vec{p}_i n_i \sigma v_{ix}$$

В следствие хаотичности теплового движения:

$$F_x = \sum_i p_{ix} n_i \sigma v_{ix}$$



## Давление газа на стенки сосуда

Давление газа на стенку сосуда:

$$P = \sum_i p_{ix} n_i v_{ix}$$

Введем среднее значение произведения:

$$\langle p_x v_x \rangle = \frac{1}{n} \sum_i p_{ix} n_i v_{ix}$$

$$P = n \langle p_x v_x \rangle$$

По определению скалярного произведения + хаотичность теплового движения:

$$(\vec{p}\vec{v}) = p_x v_x + p_y v_y + p_z v_z = \frac{1}{3} p_x v_x$$

$$P = \frac{1}{3} n \langle \vec{p}\vec{v} \rangle$$

Если объем сосуда –  $V$ ,  
полное число молекул –  $N$ :

$$PV = \frac{1}{3} N \langle \vec{p}\vec{v} \rangle$$

# Давление газа на стенки сосуда

## *Основное уравнение МКТ*

$$P = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle$$

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle$$

$$P = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{ном}} \rangle$$



## Давление газа на стенки сосуда

Иной подход:

Число молекул, имеющих  $x$ -компоненту скорости в интервале  $(v_x, v_x + dv_x)$ :

$$dN(v_x) = N\varphi(v_x)dv_x$$

Из них за время  $dt$  достигнут площадку  $\sigma$ :

$$dN(v_x, dV) = dN(v_x) \cdot \frac{dV}{V} \quad \frac{dV}{V} = \frac{\sigma v_x dt}{V}$$

Частота ударов (число ударов за единицу времени о площадку единичной площади):

$$dw(v_x) = \frac{dN(v_x, dV)}{\sigma dt} = dN(v_x) \cdot \frac{v_x}{V}$$

Давление, оказываемое на стенку молекулами со скоростями  $(v_x, v_x + dv_x)$  (импульс, передаваемый площадке единичной площади за единицу времени):

$$dP(v_x) = \Delta p_x \cdot dw(v_x) = 2mv_x \cdot dw(v_x)$$

# Давление газа на стенки сосуда

Иной подход:

Давление, оказываемое на стенку молекулами :

$$P = \int_0^{\infty} 2mv_x \cdot dw(v_x) = 2mn \int_0^{\infty} v_x^2 \cdot \varphi(v_x) dv_x$$

$$P = mn \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \cdot \varphi(v_x) dv_x$$

$$P = mn \langle v_x^2 \rangle = 2n \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle$$

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle$$

$$P = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{пост}} \rangle$$

# Основное уравнение МКТ

$$PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle$$

$$P = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{ном}} \rangle$$

$$PV = \frac{N}{N_A} RT$$

I.

$$PV = \frac{2}{3} N \langle E_{\text{ном}} \rangle$$

$$\frac{N}{N_A} RT = \frac{2}{3} N \langle E_{\text{ном}} \rangle$$

**Постоянная Больцмана**

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

$$\langle E_{\text{ном}} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

*Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул идеального газа прямо пропорциональна абсолютной температуре газа и зависит только от температуры*

**Температура газа есть мера интенсивности теплового движения молекул газа**

# Основное уравнение МКТ

II. *Средняя квадратичная скорость*

$$v_{кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}}$$

$$v_{кв} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$v_{кв} = \sqrt{\frac{3RT}{mN_A}}$$

$$v_{кв} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

III.

$$P = \frac{2}{3}n\langle E_{посм} \rangle$$

$$\langle E_{посм} \rangle = \frac{3}{2}kT$$

**Основное уравнение МКТ**

$$P = nkT$$

# **Термодинамика и молекулярная физика**

## **Законы идеальных газов**

***Изолированная система*** – система тел, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией

***Термодинамическое равновесие*** – состояние системы, при котором остаются неизменными по времени макроскопические параметры

В термодинамике *постулируется*, что **изолированная система постепенно приходит в состояние термодинамического равновесия, из которого самопроизвольно выйти не может** (общее или нулевое начало термодинамики)

***Уравнение состояния*** – уравнение, связывающее между собой макроскопические параметры системы в состоянии термодинамического равновесия

**Моль** – количество вещества, содержащее число частиц, равное  $N_A$

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A}$$

**Молярная масса** – масса одного моля вещества

$$\mu = \frac{m}{\nu} = N_A \cdot m_0$$

**Число Авогадро**

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

**Атомная единицы массы**

$$1 \text{ а. е. м} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

**Молярная масса смеси газов**

$$\mu_{\text{см}} = \frac{\sum m_i}{\sum \nu_i}$$

Универсальная газовая постоянная  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

При условии постоянства:

- массы газа
- молярной массы газа
- количества молей

**Уравнение состояния идеального газа**  
(Клапейрона-Менделеева):

$$PV = \nu RT$$

**Универсальная газовая**

**постоянная**  
**Закон Бойля-**

**Мариотта**  
**Закон Гей-Люссака**

**Закон Шарля**

**Закон Дальтона**

$$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$PV = \text{const} \quad T = \text{const}$$

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad P = \text{const}$$

$$\frac{P}{T} = \text{const} \quad V = \text{const}$$

$$V = \text{const} \quad T = \text{const} \quad P_1, P_2, P_3 \dots$$

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \dots$$

Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений этих газов.



При условии постоянства:

- массы газа
- молярной массы газа
- количества молей

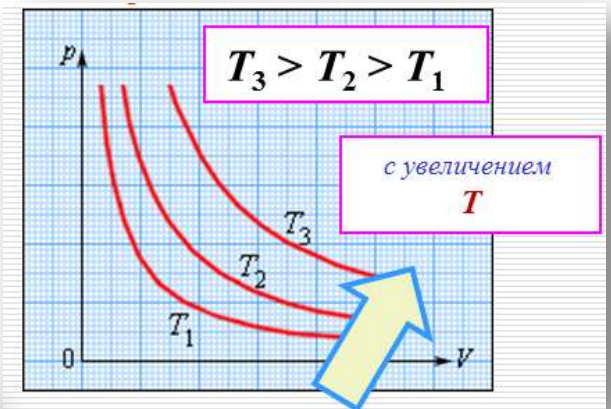
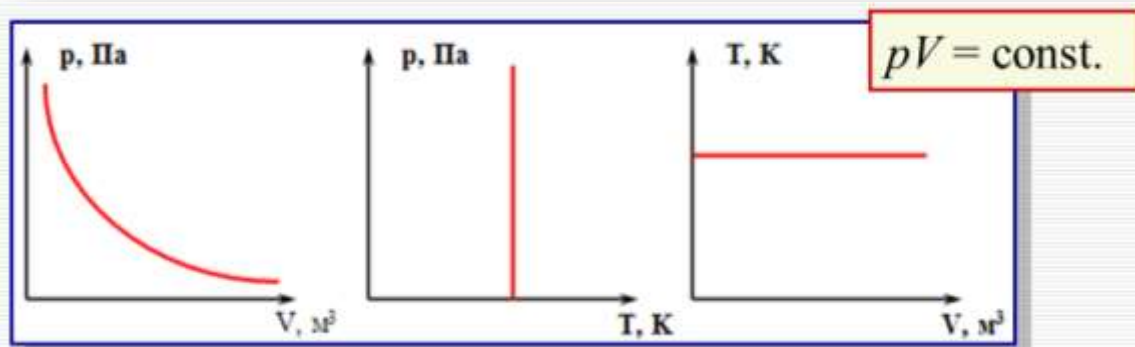
**Уравнение состояния идеального газа  
(Клапейрона-Менделеева):**

$$PV = \nu RT$$

**Изотермический процесс**  $T = const$

*Закон Бойля-Мариотта*  $PV = const$

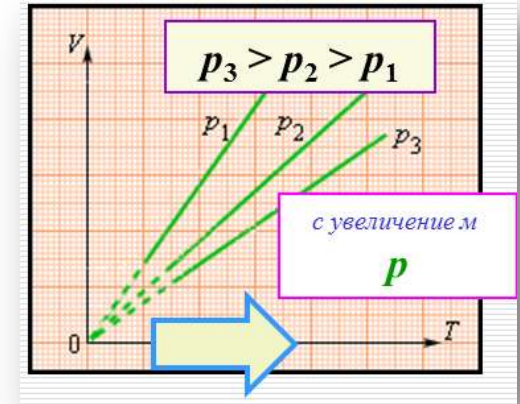
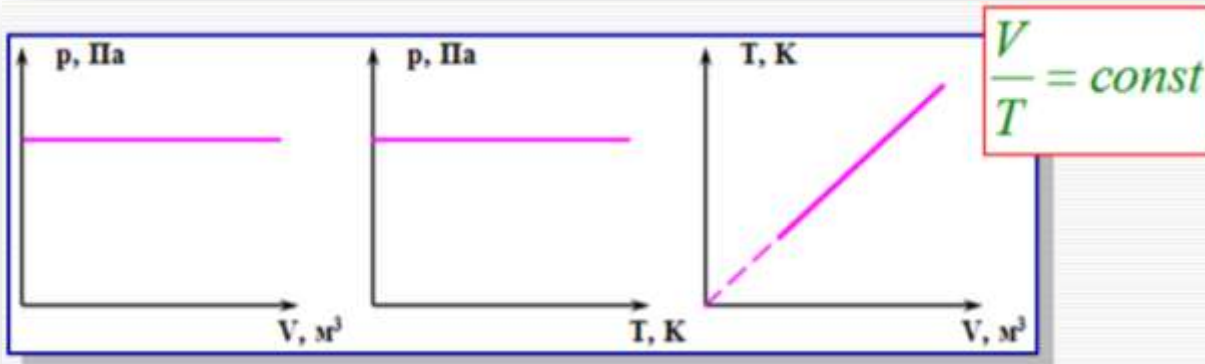
**Изотермы:**



Изобарический процесс  $P = const$

Закон Гей-Люссака  $\frac{V}{T} = const$

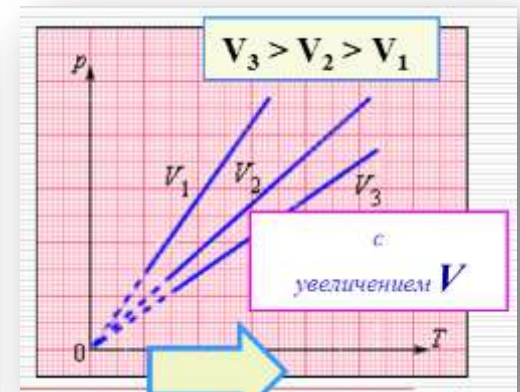
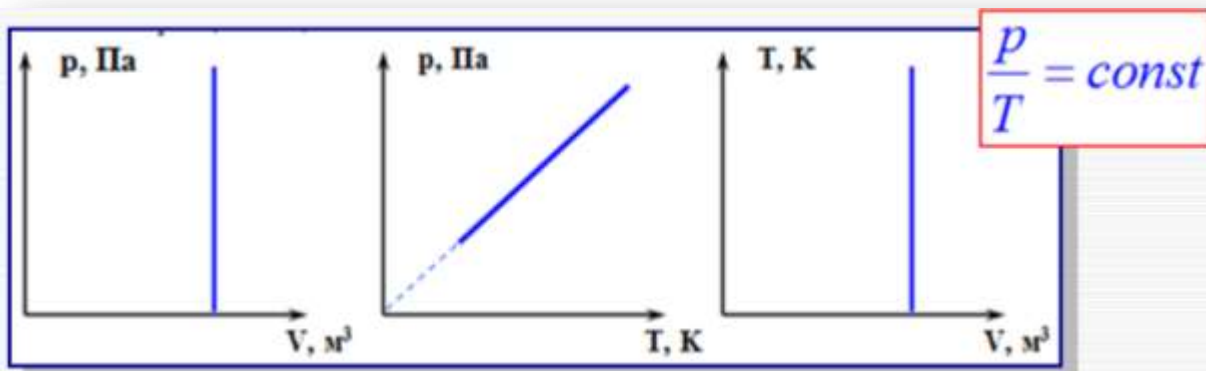
Изобары:



Изохорический процесс  $V = const$

Закон Шарля  $\frac{P}{T} = const$

Изохоры:



# **Молекулярно-кинетическая теория**

**Распределение энергии  
по степеням свободы**

**Число степеней свободы** – количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы в пространстве

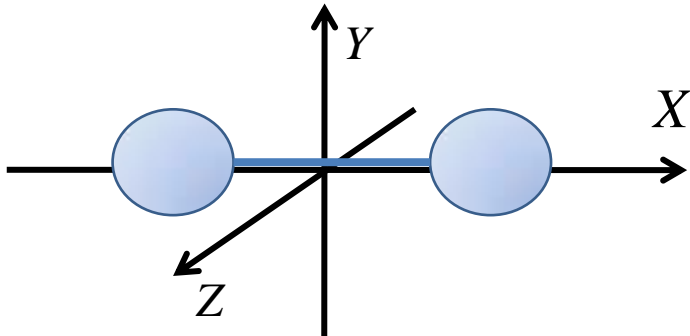
**Материальная точка**  $i = 3$

**АТТ**  $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 6$

**Система  $N$**

**материальных точек**  $i = 3N$   
**без жестких связей**

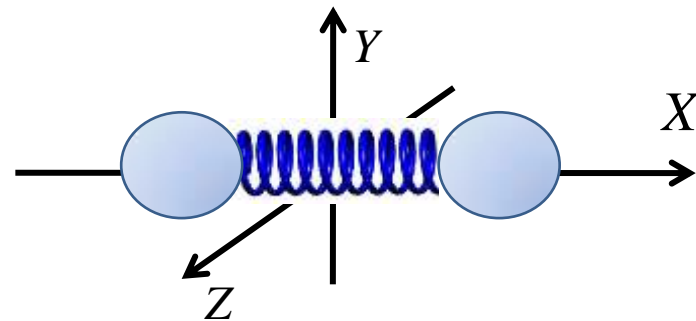
**Двухатомная молекула с жесткой связью**



$$i = 3N - 1 = 5$$

$$i_{\text{пост}} = 3 \quad i_{\text{вращ}} = 2$$

**Двухатомная молекула с нежесткой связью**



нелинейная молекула  $i_{\text{колеб}} = 3N - 6$

линейная молекула  $i_{\text{колеб}} = 3N - 5$

# Распределение энергии по степеням свободы

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

**Гипотеза о равном распределении  
средней энергии по степеням  
свободы:**

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{i}{2} kT$$

*на каждую степень свободы (поступательную, вращательную и колебательную) в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная  $kT/2$*

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT$$

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$$