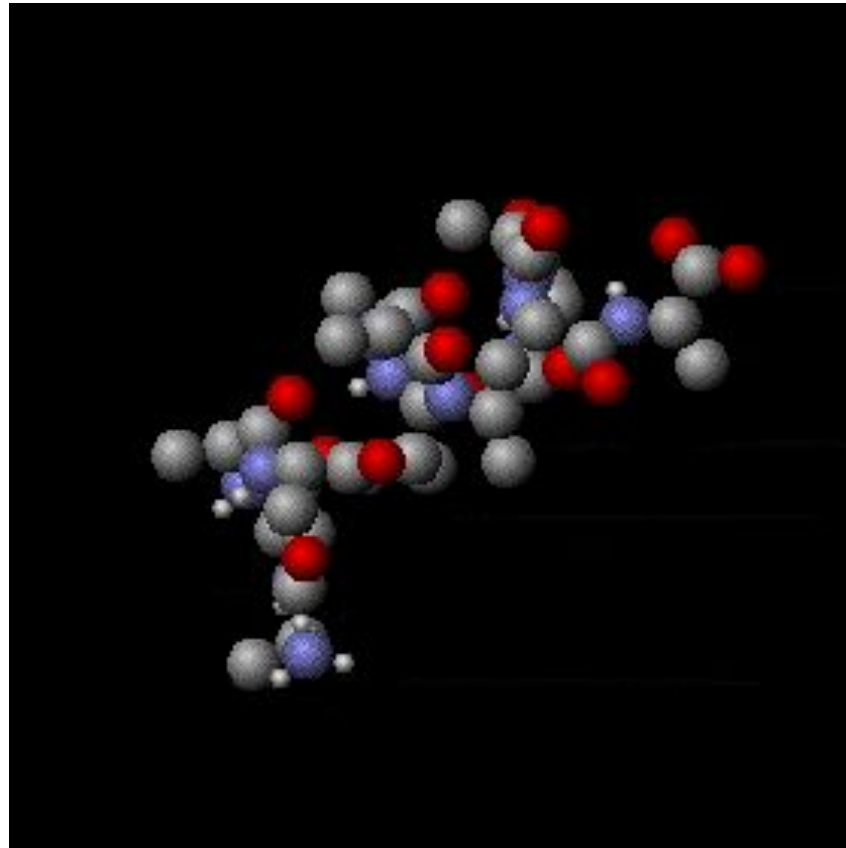


# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

---

## §1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ МКТ



# 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МКТ (I)

Любое тело состоит из большого числа весьма малых обособленных частиц – молекул. Молекула является мельчайшей частицей вещества, сохраняющей все его химические свойства. Простейшие молекулы (содержат только одно ядро), называются атомами.



**1** МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА  
**ДИСКРЕТНОЕ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА**

Демокрит

Атомы древних греков

Диффузия в жидкости

СВЯЗЬ ОЩУЩЕНИЯ ЗАПАХА С ФОРМОЙ МОЛЕКУЛ ВЕЩЕСТВА

КАМАРАНЫЙ МУСКОВЫЙ ЦВЕТОНЬИ МЯТНЫЙ ЭФИРНЫЙ ЕДИИ ПИЛОСТЫИ

Фотография атомов тория, полученная с помощью электронного микроскопа

Электронный микроскоп

ИЗИКА EDUSTRONG ВАРСОН

Департамент Инженерного образования и науки Российского Федерального Агентства по техническому образованию (Центр "Роснано" РАН) № 80.0003.081/16.146  
© 2017 "Издательство ЮИТЭИТ" (ИИТ) для всех материалов

# 2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МКТ (II)

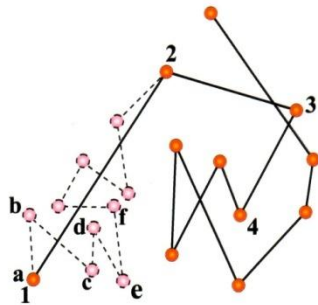
## Движение молекул

Атомы и молекулы находятся в состоянии непрерывного хаотического ТЕПЛООВОГО движения

Доказательством этого являются:

### БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

- движение взвешенных в жидкости или газе макроскопических частиц



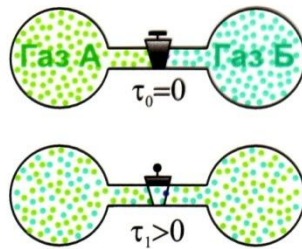
a-b-c-... - фиксация положения частицы производилась через  $\Delta t = 5$  с

1-2-3-... - через  $\Delta t = 50$  с

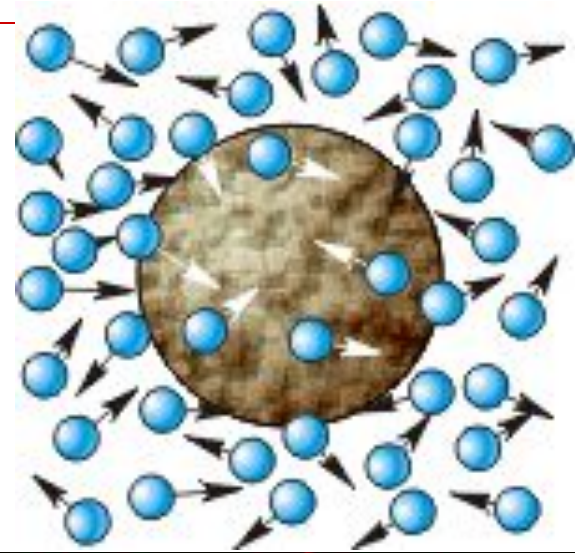
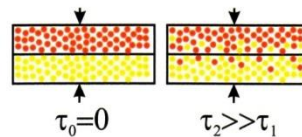
### ДИФфуЗИЯ

- проникновение различных веществ друг в друга, вследствие теплового движения молекул

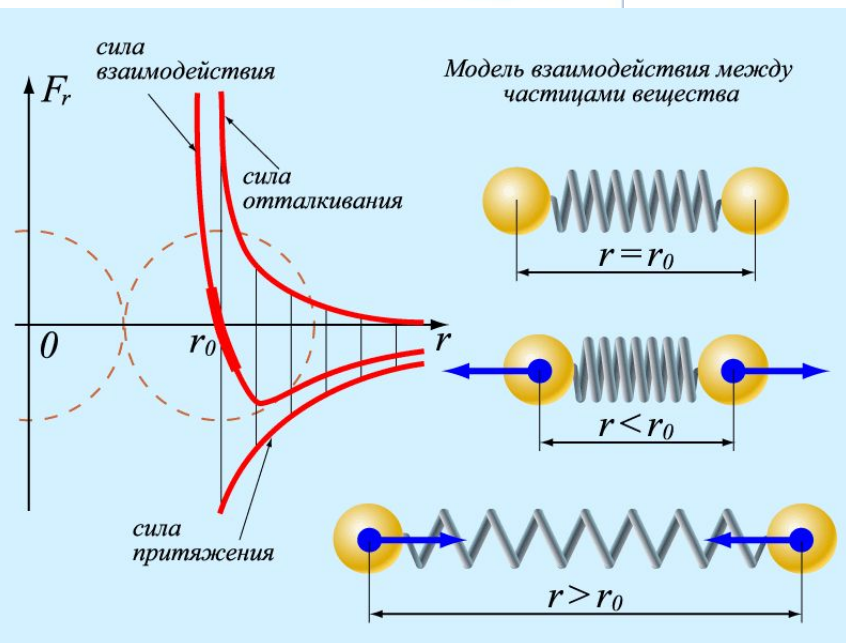
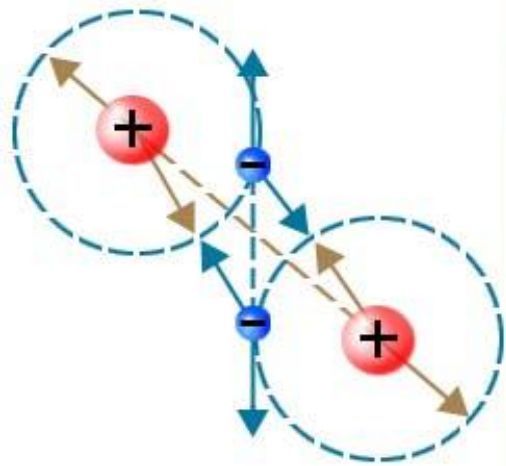
#### Диффузия в газах



#### Диффузия в твердых телах

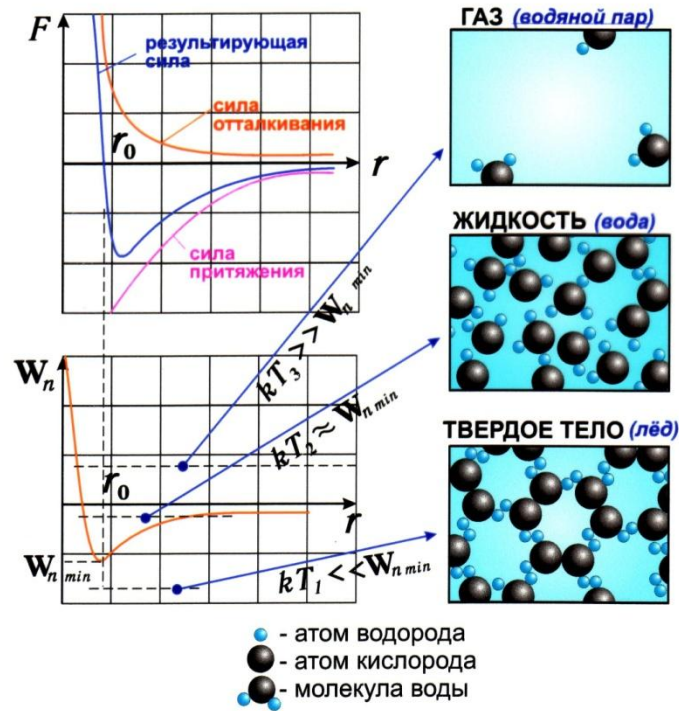


# 3. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МКТ (III)



## Взаимодействие молекул

Атомы и молекулы взаимодействуют друг с другом: на малых расстояниях  $r < r_0$  преобладают силы отталкивания, на больших  $r > r_0$  преобладают силы притяжения.





# 4. КОЛИЧЕСТВО ВЕЩЕСТВА

## Количество вещества

Атомная единица массы вещества (а.е.м.)

$$m_{\text{ед}} = \frac{\text{масса атома } C_{12}}{12} \approx 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Относительная молекулярная (атомная) масса вещества - отношение массы молекулы (атома)  $m_0$  к а.е.м.

$$M_r = \frac{m_0}{m_{\text{ед}}}$$

вещество	$M_r$
C	12
O	16
N	14
H	1

**Моль** - количество вещества, в котором содержится столько же молекул (атомов), сколько содержится в 0,012 кг углерода

Моль любого вещества содержит одно и тоже число молекул - **число Авогадро**

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг/моль}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

**Молярная масса** есть масса моля вещества

$$M = m_0 N_A = M_r m_{\text{ед}} N_A$$

$$M = M_r \cdot 10^{-3} \text{ (кг/моль)}$$

Количество вещества

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

## Закон Авогадро

Моль любого идеального газа при нормальных условиях занимает объем



$$p = 760 \text{ мм рт.ст.} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па,}$$

$$T = 273 \text{ К}$$

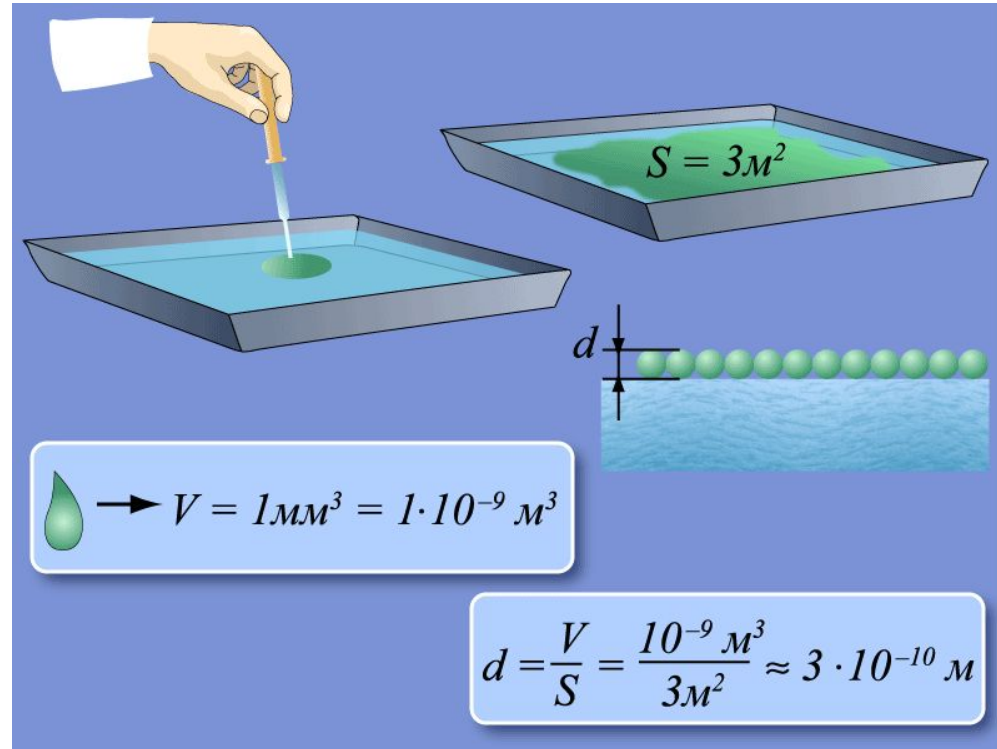
$$V = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$



Амедео Авогадро  
1776-1856  
Итальянский  
физик и химик

# 5. РАЗМЕР МОЛЕКУЛ

Естественно предположить, что в жидкостях и твердых телах молекулы расположены «вплотную» друг к другу. Объем молекулы можно оценить, разделив объем моля жидкости на число молекул в моле (число Авогадро). Известно, что 1 моль воды имеет массу 18 г и занимает объем 18 см<sup>3</sup>. Следовательно,



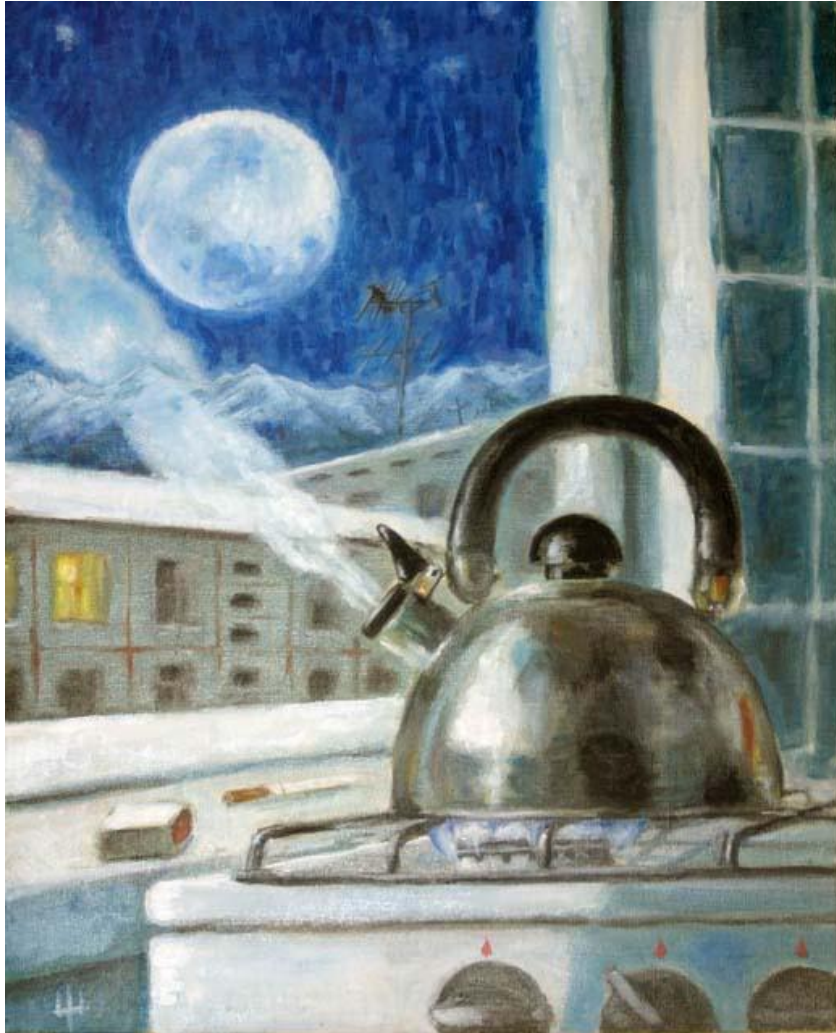
$$M^3 = \frac{18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} \approx 30 \cdot 10^{-30} \quad \Rightarrow \quad M \approx \sqrt[3]{30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

# 6. СТАТИСТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ

Существуют два способа описания процессов, происходящих в макроскопических телах (телах, состоящих из большого числа частиц) – **статистический и термодинамический**. **Статистический метод** изучает свойства макроскопических тел исходя из свойств образующих тело частиц и взаимодействий между ними. Свойства тел, наблюдаемые на опыте, объясняются как усредненный результат действия отдельных молекул. **Термодинамический метод** изучает свойства тел, не вдаваясь в их микроскопическую структуру, а опираясь на фундаментальные законы (начала термодинамики), установленные обобщением экспериментальных фактов.

Макроскопические параметры	Микроскопические параметры
<i>Масса системы</i>	<i>Масса частицы</i>
<i>Объем системы</i>	<i>Объем частиц</i>
<i>Температура системы</i>	<i>Концентрация частиц</i>
<i>Количество вещества в системе</i>	<i>Количество частиц</i>
<i>Давление системы на внешние тела</i>	<i>Скорость частиц</i>
<i>Внутренняя энергия системы</i>	<i>Энергия частицы</i>

# 7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА. ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ



Термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и окружающей средой.

Термодинамическая система может находиться в различных состояниях, различающихся температурой, давлением, объемом, плотностью... Подобные величины, характеризующие состояние системы, называются **параметрами состояниями**.

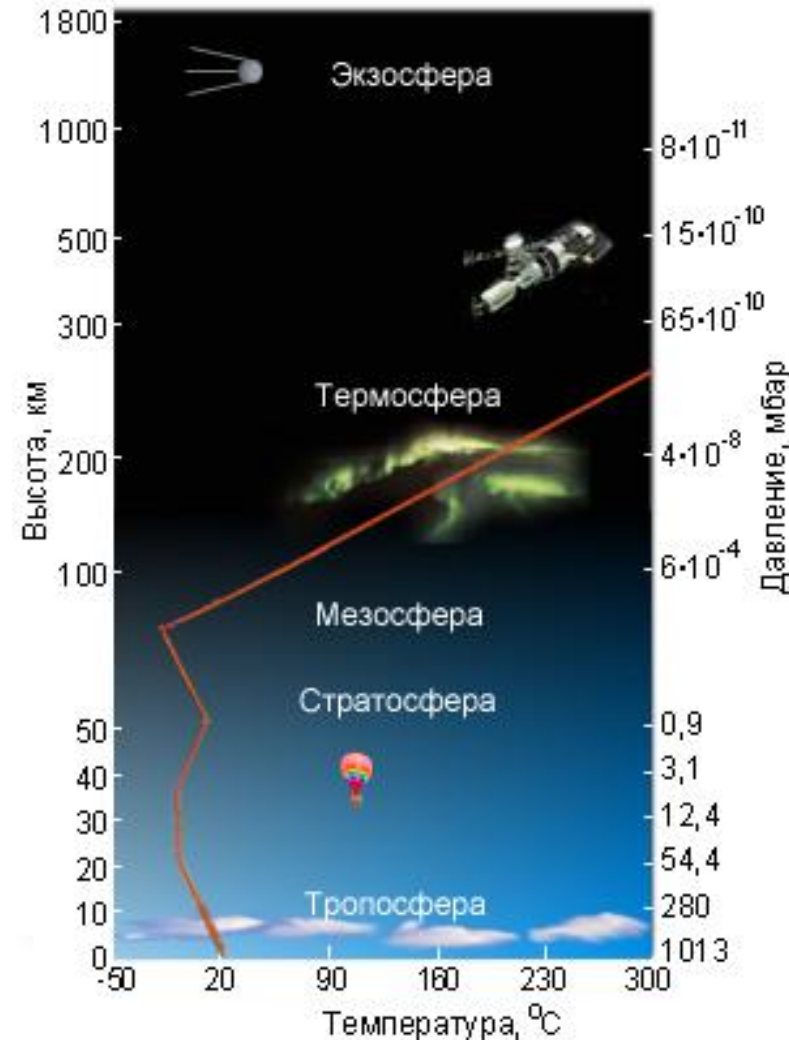
Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом называются **замкнутыми (изолированными)**.



# 8. РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

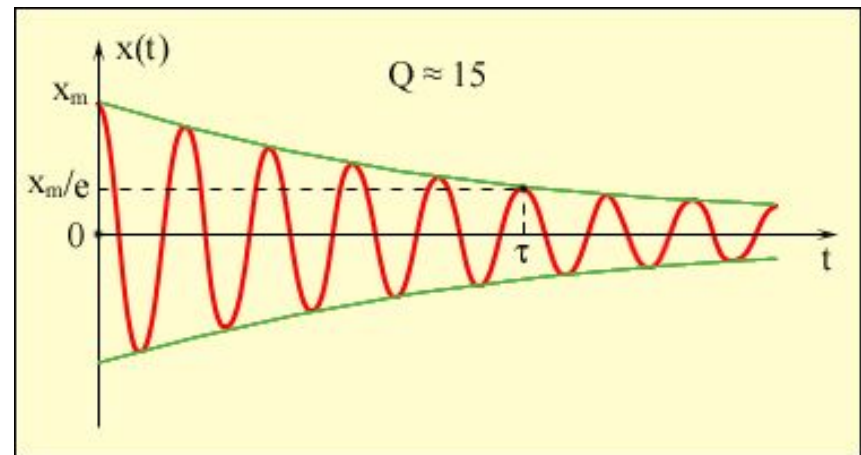
Параметры состояния не всегда имеют определенные значения (одинаковые во всех точках системы). Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется **неравновесным**.

Состояние термодинамической системы будет **равновесным**, если все параметры состояния имеют определенные значения, не изменяющиеся с течением времени.



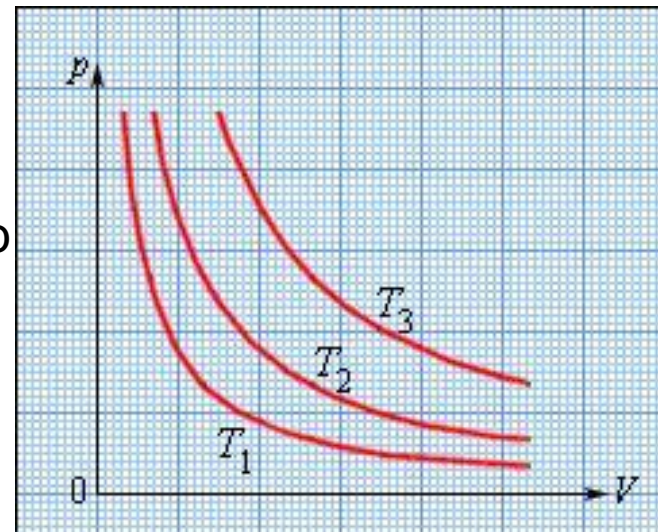
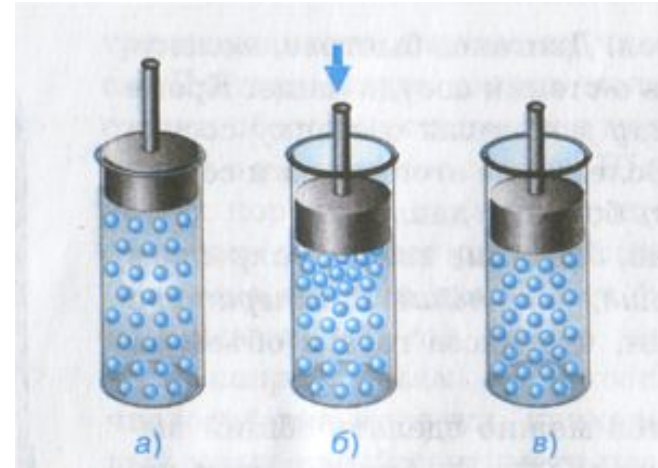
# 9. РЕЛАКСАЦИЯ. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ

Если систему, находящуюся в неравновесном состоянии изолировать от внешней среды, то есть предоставить самой себе, то она перейдет в равновесное состояние. Такой переход называется **процессом релаксации** или просто **релаксацией** (relaxatio – уменьшение напряжения, ослабление, расслабление). Время, за которое первоначальное отклонение какой-либо величины от равновесного значения уменьшается в  $e$  (2,718281828...) раз, называется **временем релаксации**.

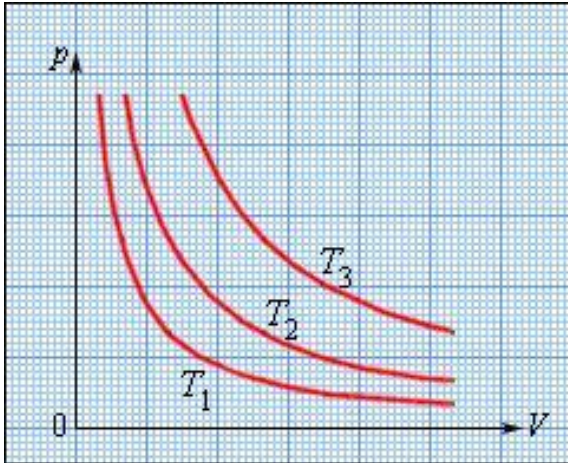


# 10. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

**Термодинамическим процессом** называется переход системы из одного состояния в другое. Такой переход всегда связан с нарушением равновесия системы. Например, при сжатии газа давление в первую очередь возрастет вблизи поршня – равновесие нарушится. Нарушение равновесия будет тем значительнее, чем быстрее перемещать поршень. Если двигать поршень очень медленно, то равновесие нарушается незначительно и давление в разных точках мало отличается от равновесного для данного объема газа. В пределе, при бесконечно медленном сжатии процесс окажется состоящим из последовательности равновесных состояний. Такой процесс называется **равновесным или квазистатическим**.



# 11. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ



При изменении направления равновесного процесса (например, замене сжатия газа расширением) система будет проходить через те же равновесные состояния, что и при прямом ходе, но в обратной последовательности. Поэтому равновесные процессы называют также **обратимыми процессами**.

Равновесное состояние можно изобразить точкой на координатной (фазовой) плоскости, а равновесный процесс – кривой линией. Неравновесное состояние и процесс не могут быть изображенными таким способом.

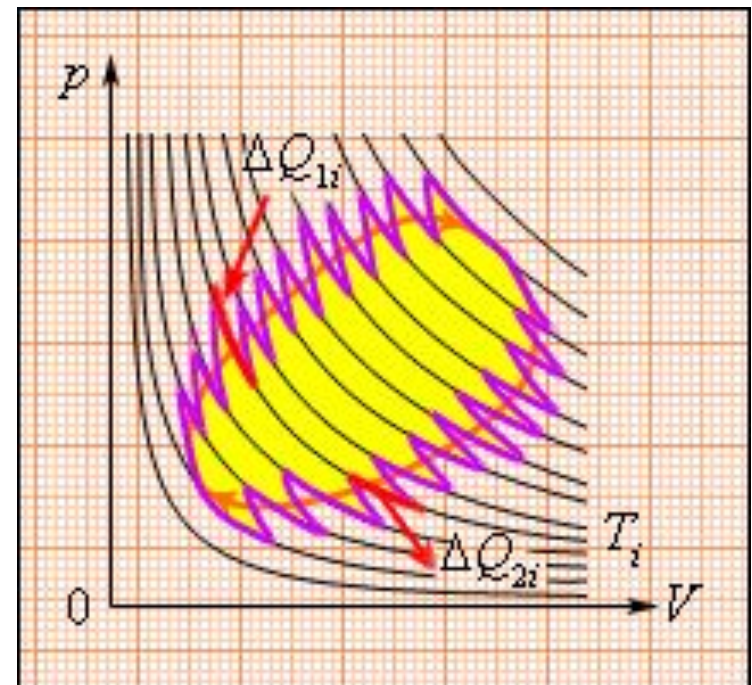
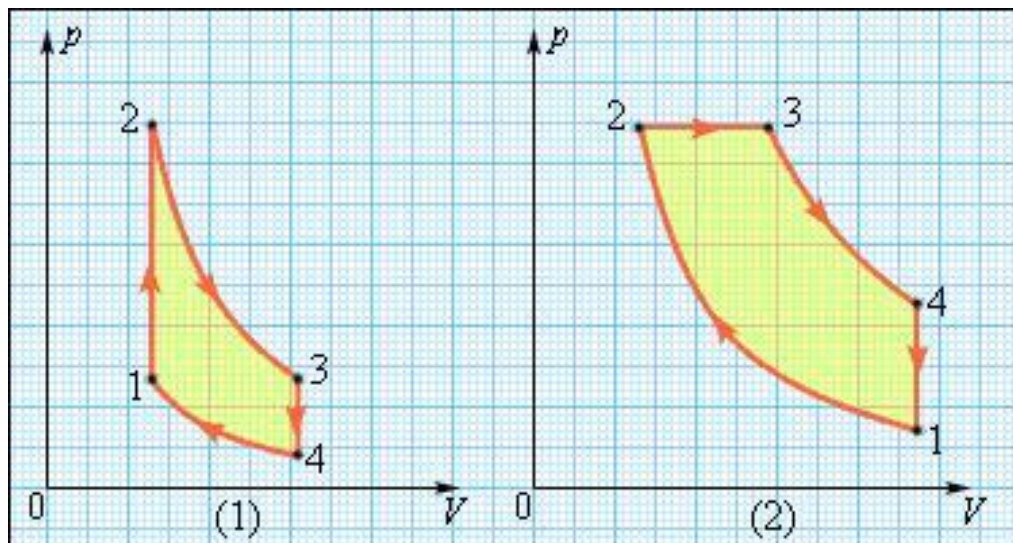
**Неравновесные процессы являются необратимыми процессами.**





# 12. КРУГОВЫЕ ПРОЦЕССЫ (ЦИКЛЫ)

Процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние, называется **круговым процессом** или **циклом**. Графически цикл изображается замкнутой кривой на фазовой диаграмме.



# 13. ТЕМПЕРАТУРА

Если два тела находятся в состоянии термодинамического равновесия, то есть не обмениваются энергией путем теплопередачи, то этим телам приписывается **одинаковая температура**.

Если между телами происходит направленный теплообмен, то телу отдающему энергию приписывают **большую температуру** по сравнению с телом, получающим тепловую энергию.

Ряд свойств тел – объем, давление, электрическое сопротивление – зависит от температуры. Любое из этих свойств можно использовать для количественного определения температуры.



# 14. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

6

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

$$pV = \nu N_A kT$$

$R$ -молярная газовая постоянная

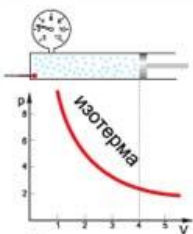
$$pV = \frac{m}{M} RT$$

$$R = kN_A$$

$$R = 8,31 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

### ИЗОПРОЦЕССЫ

Изотермический процесс

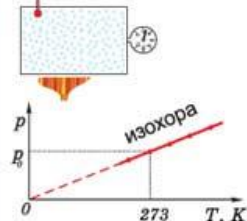


$$T = const$$

$$pV = const$$

- закон Бойля-  
Мариотта

Изохорный процесс



$$V = const$$

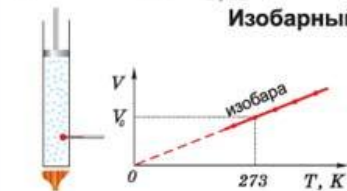
$$\frac{p}{T} = const$$

$$p = p_0 \alpha T$$

-закон Шарля

$$\alpha = 1/273,15 \text{ К}^{-1}$$

Изобарный процесс



$$p = const$$

$$\frac{V}{T} = const$$

$$V = V_0 \alpha T$$

-закон  
Гей-Люссака

$$\alpha = 1/273,15 \text{ К}^{-1}$$

Параметры состояния термодинамической системы закономерно связаны между собой. Соотношение, определяющее связь между параметрами состояния системы, называется **уравнением состояния**.

Газ, взаимодействием между молекулами которого можно пренебречь, называется **идеальным газом**.

Опытным путем было установлено, что при обычных условиях (комнатная температура, атмосферное давление) газы подчиняются уравнению

$$\frac{pV}{T} = const \sim N.$$



# 15. ЗАКОН ШАРЛЯ

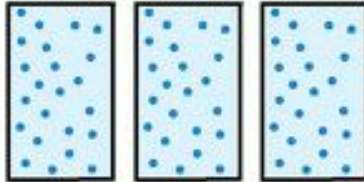
## Закон Шарля (изохорический процесс)

Для газа данной массы при постоянном объеме отношение давления газа к абсолютной температуре есть величина постоянная

$$\frac{P}{T} = \text{const} \text{ при } V = \text{const}, m = \text{const}$$

Процесс, происходящий при постоянном объеме, называется **изохорическим**

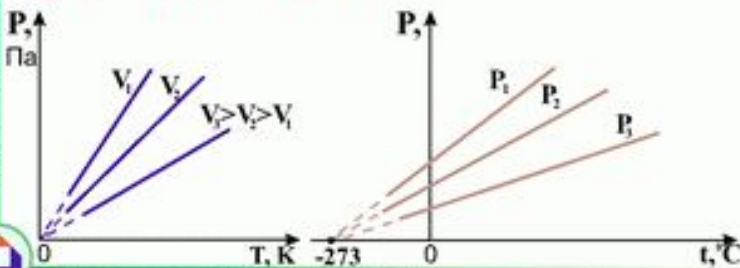
$P_1 = 1 \text{ атм}$     $P_2 = 2 \text{ атм}$     $P_3 = 4 \text{ атм}$   
 $T_1 = 300 \text{ К}$     $T_2 = 600 \text{ К}$     $T_3 = 1200 \text{ К}$



$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P_3}{T_3}$$
$$P = P_0 (1 + \alpha t),$$

где  $\alpha = \frac{1}{273} \frac{1}{\text{К}}$ ,

$P_0$  - давление газа при  $0^\circ\text{C}$



Жан Александр Шарль  
1746-1823  
французский физик и  
изобретатель





# 16. ЗАКОН БОЙЛЯ-МАРИОТТА



Роберт Бойль  
1627-1691  
английский химик,  
физик и теолог



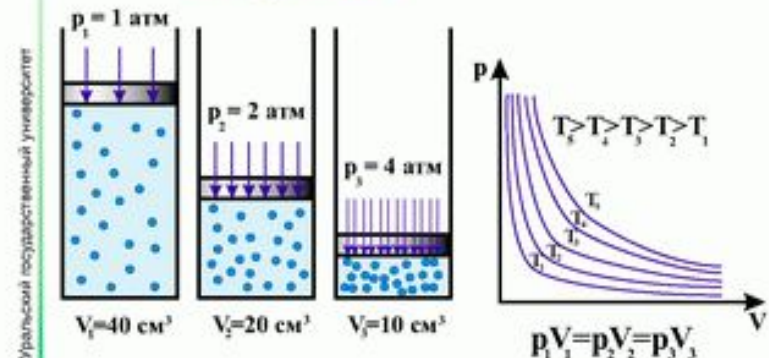
Эдм Мариотт  
1620-1684  
французский  
физик

## Закон Бойля-Мариотта (изотермический процесс)

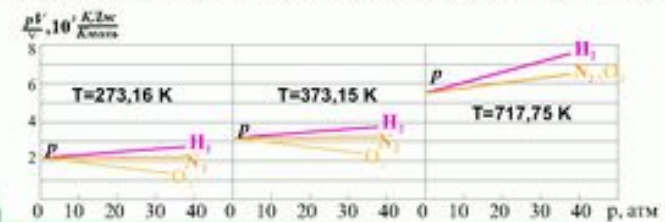
Для газа данной массы при неизменной температуре произведение давления на объем есть величина постоянная

$$pV = \text{const, при } T = \text{const, } m = \text{const}$$

Процесс, происходящий при постоянной температуре, называется **изотермическим**



Отклонение от закона Бойля-Мариотта для реальных газов



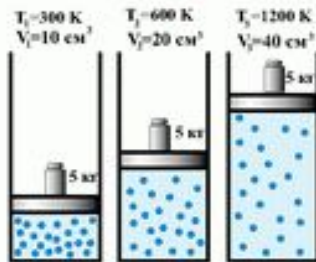
# 17. ЗАКОН ГЕЙ-ЛЮССАКА

## Закон Гей-Люссака (изобарический процесс)

Для газа данной массы при постоянном давлении отношение объема газа к абсолютной температуре есть величина постоянная

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

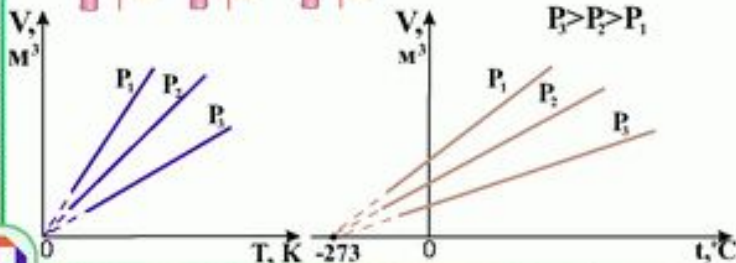
Процесс, происходящий при постоянном давлении, называется **изобарическим**



$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3}$$

$$V = V_0 (1 + \alpha t),$$

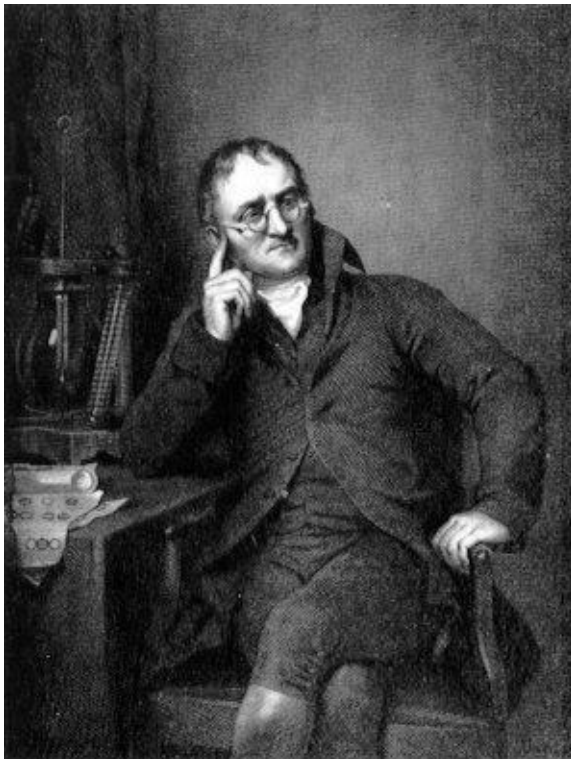
где  $\alpha = \frac{1}{273} \frac{1}{\text{K}}$ ,  
 $V_0$  - объем газа при  $0^\circ\text{C}$



Жозеф Луи Гей-Люссак  
1778-1850  
французский химик и  
физик



# 18. ЗАКОН ДАЛЬТОНА







Джон Дальтон  
1766-1844  
английский физик

## Смесь газов

Давление идеального газа при  $T = \text{const}$  зависит от концентрации молекул и не зависит от их строения

$$P = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \frac{Nm_0 RT}{N_0 m_0 V}$$

$M_1$		$V, T, N_1, m_1$	$P_1 = \frac{m_1}{M_1} \frac{RT}{V} = \frac{N_1}{V} kT$
$M_2$		$V, T, N_2, m_2$	$P_2 = \frac{m_2}{M_2} \frac{RT}{V} = \frac{N_2}{V} kT$
$M_3$		$V, T, N_3, m_3$	$P_3 = \frac{m_3}{M_3} \frac{RT}{V} = \frac{N_3}{V} kT$
$M$		$V, T, (N_1+N_2+N_3)$ $(m_1+m_2+m_3)$	$P = \frac{N_1+N_2+N_3}{V} kT$

## Закон Дальтона

Давление смеси газов равно сумме парциальных давлений компонент смеси

$$P = P_1 + P_2 + P_3$$

$$\frac{m_1+m_2+m_3}{MV} RT = \frac{m_1}{M_1 V} RT + \frac{m_2}{M_2 V} RT + \frac{m_3}{M_3 V} RT$$

Молярная масса смеси газов

$$M = \frac{m_1+m_2+m_3}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \frac{m_3}{M_3}}$$

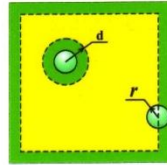
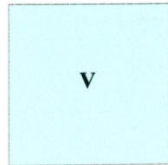
Уравнение Менделеева-Клапейрона для смеси газов

$$PV = \left( \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \frac{m_3}{M_3} \right) RT$$

# 19. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

## Уравнение Ван-дер-Ваальса

### 1. Учет сил отталкивания между молекулами



$b$  - поправка на объем, занимаемый молекулами

$$b = \frac{16}{3} \pi r^3 N$$

$N$  - число молекул  
 $d$  и  $r$  - радиус и диаметр молекулы

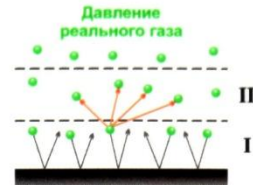
$V$  - объем идеального газа     $(V-b)$  - доступный объем для центра молекулы

$(V-b)$  - объем реального газа     $b$  - недоступный объем

### 2. Учет сил притяжения между молекулами



$$P \sim n \sim \frac{N}{V}$$



$(P - P')$  - давление реального газа

$$P' \sim n^2 \sim \frac{N^2}{V^2}$$

$P'$  - поправка на внутреннее давление

$$P' = \frac{a}{V^2}$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса

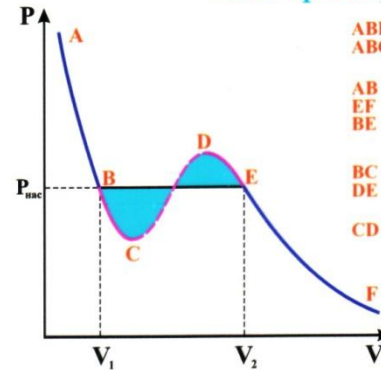
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \frac{m}{M} RT$$

$$a = a_m v^2 \quad b = b_m v$$

$v$  - число молей

$a_m, b_m$  - константы Ван-дер-Ваальса для одного моля

## Теоретические и экспериментальные изотермы реального газа



ABEF - экспериментальная изотерма  
ABCDEF - теоретическая изотерма

AB - жидкое состояние  
EF - ненасыщенный пар  
BE - жидкость+насыщенный пар } стабильное состояние

BC - перегретая жидкость  
DE - пересыщенный пар } метастабильное состояние

CD - абсолютно неустойчивое состояние

$V_1$  - объем жидкости  
 $V_2$  - объем насыщенного пара

### Камера Вильсона

Действие камеры основано на конденсации пересыщенного пара на ионах с образованием капелек воды вдоль следа частицы - трека

### Пузырьковая камера

Для обнаружения треков используется перегретая жидкость

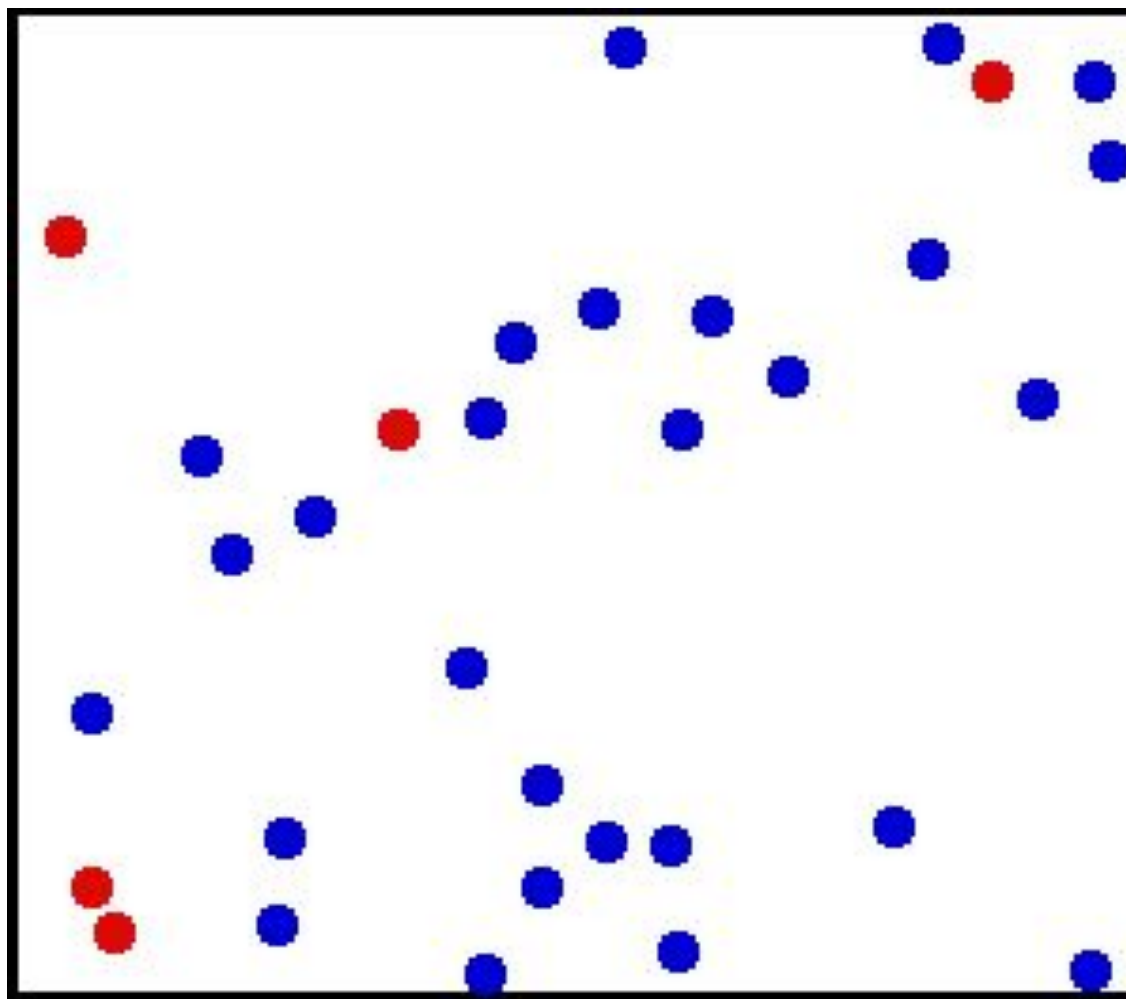


Треки заряженных частиц в пузырьковой камере



# §2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

---

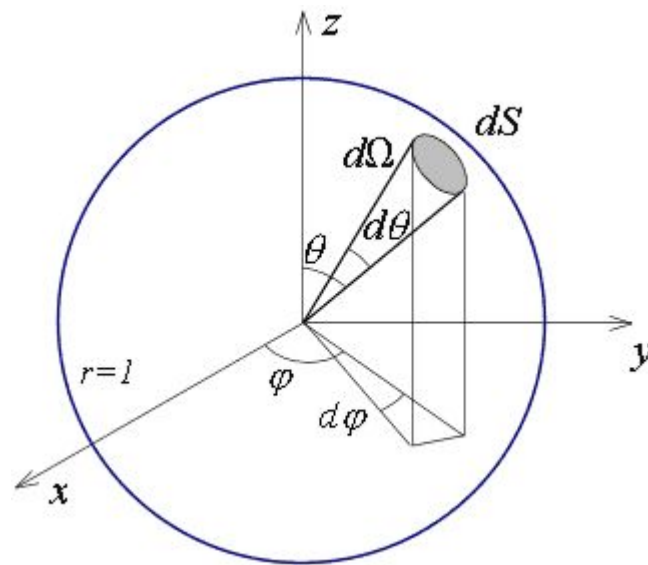
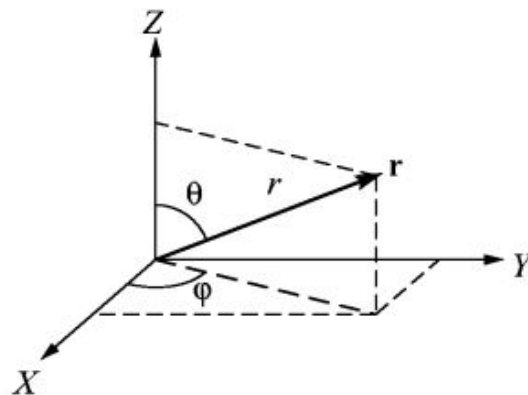
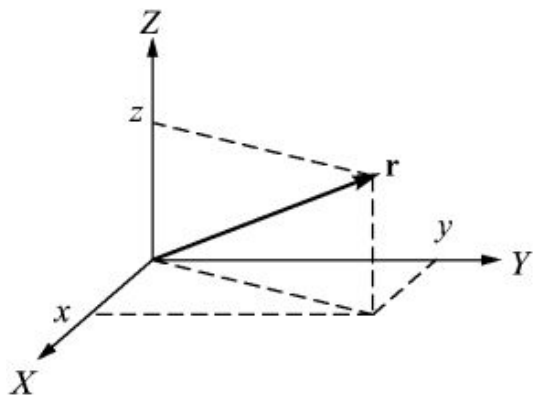


# 1. ЧИСЛО МОЛЕКУЛ, ДВИЖУЩИХСЯ В ЗАДАННОМ НАПРАВЛЕНИИ

Хаотичность движения молекул приводит к тому, что распределение молекул по направлениям является равномерным. Тогда, количество молекул, движущихся в пределах бесконечно малого телесного угла

$$dN = \frac{N}{4\pi} d\Omega; \quad d\Omega = \frac{dS}{r^2}; \quad dS = r d\theta \cdot r \sin\theta d\varphi = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi \Rightarrow$$

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi \Rightarrow dN = \frac{N}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi.$$



# 2. ЧИСЛО УДАРОВ МОЛЕКУЛ О СТЕНКУ (I)

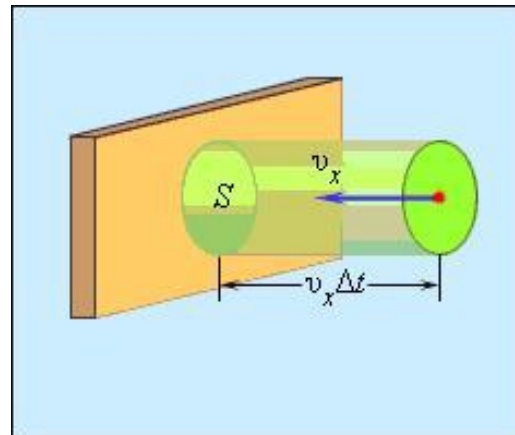
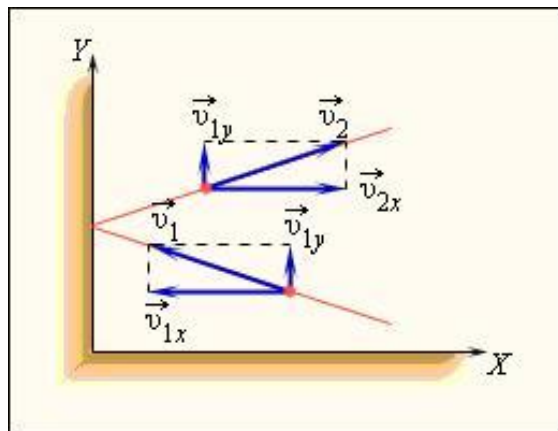
Выделим из  $N$  молекул, заключенных в сосуде, те  $dN_V$  молекул, модуль скорости которых лежит в пределах от  $V$  до  $V+dV$ . Из числа этих молекул направления движения, заключенные

внутри телесного угла  $d\Omega$ , будет иметь количество молекул

$$dN'_V(\theta, \varphi) = dN_V \frac{d\Omega(\theta, \varphi)}{4\pi}.$$

Из выделенных молекул долетят за время  $dt$  до площадки  $dS$  и ударятся о нее молекулы, заключенные в цилиндре с основанием  $dS$  и высотой  $V \cos\theta dt$ . Число этих молекул равно

$$dN(V, \theta, \varphi) = dN_V \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi} \frac{dSV \cos\theta dt}{V_0}.$$



$$0 \leq V \leq V_{\max};$$

$$0 \leq \theta \leq \pi/2;$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

# 3. ЧИСЛО УДАРОВ МОЛЕКУЛ О СТЕНКУ (II)

$$dN(V, \theta, \varphi) = dN_V \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} \frac{dSV \cos \theta dt}{V_0} \Rightarrow$$

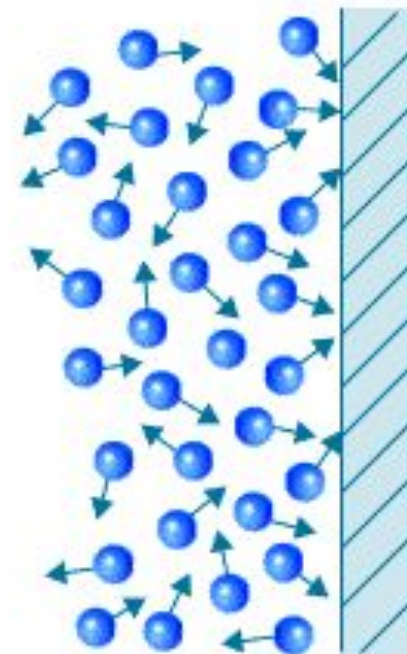
$$dN = \frac{dSdt}{4\pi V_0} \int_0^{V_{\max}} V dN_V \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \Rightarrow$$

$$dN = \frac{dSdt}{4\pi} \frac{N}{V_0} \int_0^{V_{\max}} V \frac{dN_V}{N} \int_0^{\pi/2} \sin \theta d(\sin \theta) \cdot 2\pi \Rightarrow$$

$$\frac{dN}{dSdt} = \frac{1}{2} \frac{N}{V_0} \int_0^{V_{\max}} V dP_V \left( \frac{\sin^2 \theta}{2} \right)_0^{\pi/2} = \frac{1}{4} \frac{N}{V_0} \int_0^{V_{\max}} V dP_V.$$

$$\frac{dN}{dSdt} \equiv v; \quad \frac{N}{V_0} \equiv n; \quad \int_0^{V_{\max}} V dP_V \equiv V \Rightarrow$$

$$v = \frac{1}{4} n V_{cp}.$$



Как возникает давление газа  
на стенки сосуда?



# 4. ДАВЛЕНИЕ ГАЗА НА СТЕНКУ (I)

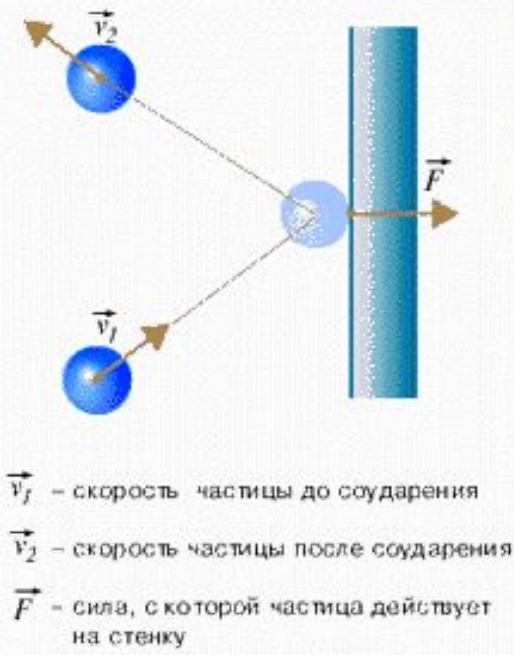
Стенки сосуда, в котором заключен газ, подвергаются непрерывной бомбардировке молекулами. Если предположить, что молекулы отскакивают от стенки по закону зеркального отражения и модуль скорости молекулы не изменяется, то импульс, сообщаемый стенке молекулой при ударе равен  $2m_0V \cos\theta$ . Импульс, передаваемый поверхности  $dS$

за время  $dt$ , молекулами движущимися в пределах телесного угла  $d\Omega(\theta, \varphi) = \sin\theta d\theta d\varphi$  со скоростью в интервале от  $V$  до  $V+dV$ , будет равен

$$dK(V, \theta, \varphi) = 2m_0V \cos\theta dN_V \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi} \frac{V \cos\theta dt dS}{V_0} \Rightarrow$$

$$\frac{dK(V, \theta, \varphi)}{dt dS} = \frac{m_0 V^2 dN_V}{2\pi V_0} \cos^2\theta \sin\theta d\theta d\varphi;$$

$$0 \leq V \leq V_m; \quad 0 \leq \theta \leq \pi/2; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$



# 5. ДАВЛЕНИЕ ГАЗА НА СТЕНКУ (II)

Проинтегрируем выражение для импульса по всем возможным скоростям и направлениям движения молекул:

$$\frac{dK}{dt dS} = \frac{m_0}{2\pi V_0} \int_0^{V_m} V^2 dN_V \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \Rightarrow$$

$$\frac{dF}{dS} = \frac{m_0}{2\pi} \frac{N}{V_0} \int_0^{V_m} V^2 \frac{dN_V}{N} \int_0^{\pi/2} -\cos^2 \theta d(\cos \theta) \cdot 2\pi \Rightarrow$$

$$p = m_0 n \int_0^{V_m} V^2 dP_V \left( -\frac{\cos^3 \theta}{3} \right)_0^{\pi/2} ;$$

$$\int_0^{V_m} V^2 dP_V \equiv (V^2)_{cp} \Rightarrow p = \frac{1}{3} m_0 n (V^2)_{cp} .$$

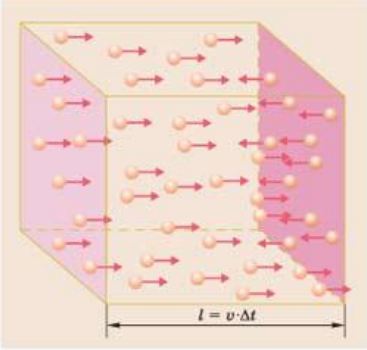
5

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

## ДАВЛЕНИЕ ГАЗА

---

**ДАВЛЕНИЕ ПОТОКА ЧАСТИЦ**



$$F \Delta t = N m \Delta v$$

$$N = n S v \Delta t$$

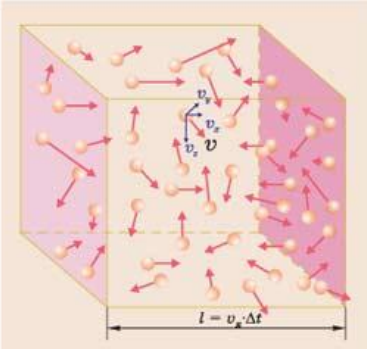
$$\Delta v = 2v$$

$$F = 2 n m S v^2$$

$$p = \frac{F}{S} = 2 n m v^2$$

---

**ДАВЛЕНИЕ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА**



$$N = \frac{1}{2} n S v_x \Delta t$$

$$p = n m v_x^2$$


$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z$$


$$3 \bar{v}_x^2 = \bar{v}^2, \bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

$$p = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2$$

$$\bar{E} = \frac{m \bar{v}^2}{2}$$

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E}$$



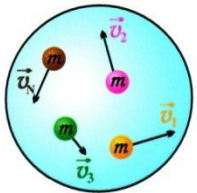


Физика Молекулярная физика и термодинамика

© 2017 Издательство "КAPAZ" (ООО) г. Москва

# 6. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МКТ

## Основное уравнение молекулярно-кинетической теории



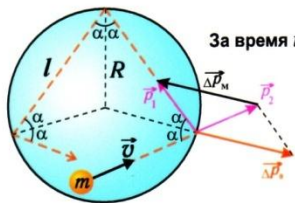
$S = 4\pi R^2$  - площадь поверхности сосуда

$V = \frac{4}{3}\pi R^3$  - объем сосуда

$N$  - число молекул в сосуде

$\frac{N}{V} = n$  - концентрация молекул

При упругом взаимодействии со стенкой молекула передает импульс:



$$\Delta P_n = 2m v \cos \alpha$$

За время  $t$  молекула  $k$  раз сталкивается со стенкой:

$$k = \frac{vt}{l} = \frac{vt}{2R \cos \alpha}$$

и передает импульс

$$\Delta p_1 = \Delta p k = \frac{m v^2 t}{R}$$

$N$  молекул за время  $t$  передают стенке импульс:

$$\Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_3 + \dots + \Delta p_N = \frac{m t N}{R} \frac{\sum v_i^2}{N} = \frac{m t N}{R} \langle v^2 \rangle$$

и действуют на стенку с силой:  $F = \frac{\Delta p}{t} = \frac{m N}{R} \langle v^2 \rangle$

$\langle v^2 \rangle$  - среднее значение квадрата скорости

Давление газа на стенку:  $p = \frac{F}{S} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{3} \frac{N}{\frac{4}{3}\pi R^3}$

$$p = \frac{1}{3} m n \langle v^2 \rangle$$

$$p = \frac{1}{3} m_0 n (V^2)_{cp}; \quad m_0 n = \rho \Rightarrow$$

$$p = \frac{1}{3} \rho (V^2)_{cp}.$$

$$p = \frac{1}{3} n m_0 (V^2)_{cp} \Rightarrow p = \frac{2}{3} n \left( \frac{m_0 V^2}{2} \right)_{cp};$$

$$\left( \frac{m_0 V^2}{2} \right)_{cp} \equiv E_{ncp} \Rightarrow p = \frac{2}{3} n E_{ncp}.$$

# 7. СРЕДНЯЯ ЭНЕРГИЯ ПОСТУПАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ

---

$$pV = \frac{m}{M}RT; \quad \frac{m}{M} = \nu \Rightarrow \quad pV = \nu N_A kT;$$

$$\nu N_A = N \Rightarrow \quad pV = NkT \Rightarrow \quad p = \frac{N}{V}kT;$$

$$\frac{N}{V} = n \Rightarrow \quad p = nkT.$$

$$p = \frac{2}{3}nE_{\text{нсп}} \Rightarrow \quad \frac{2}{3}nE_{\text{нсп}} = nkT \Rightarrow \quad E_{\text{нсп}} = \frac{3}{2}kT.$$

Температура есть величина, пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения молекул. Отметим, что эта энергия не зависит от массы молекул.



# 8. СРЕДНЯЯ КВАДРАТИЧНАЯ СКОРОСТЬ

---

$$E_{ncp} = \frac{3}{2}kT; \quad k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}; \quad E_{ncp} = \frac{m_0}{2}(V^2)_{cp} \Rightarrow$$

$$\frac{m_0}{2}(V^2)_{cp} = \frac{3}{2}kT \Rightarrow (V^2)_{cp} = \frac{3kT}{m_0} = \frac{3kN_A T}{m_0 N_A} = \frac{3RT}{M}.$$

$$\sqrt{(V^2)_{cp}} \equiv V_{кв} \Rightarrow V_{кв} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

# 9. ЗАКОН РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ

---

$$E_{ncp} = \frac{m_0}{2} (V^2)_{cp}; \quad V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2 \Rightarrow (V^2)_{cp} = (V_x^2)_{cp} + (V_y^2)_{cp} + (V_z^2)_{cp};$$

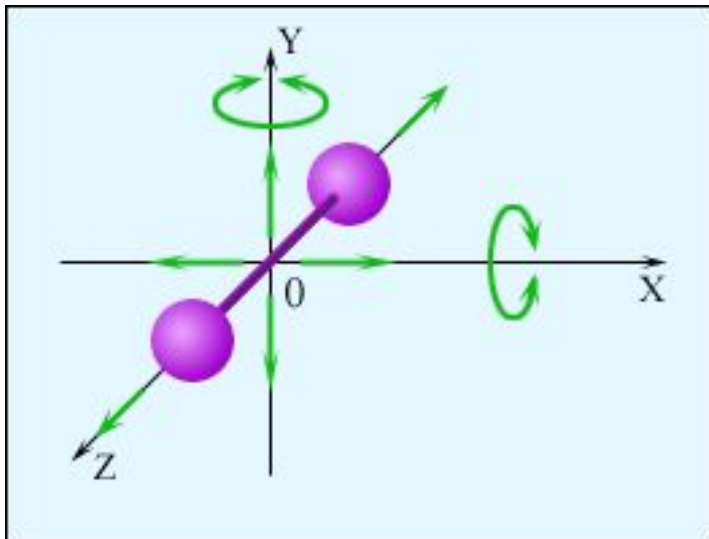
$$(V_x^2)_{cp} = (V_y^2)_{cp} = (V_z^2)_{cp} \Rightarrow (V^2)_{cp} = 3(V_x^2)_{cp} \Rightarrow E_{ncp} = \frac{3}{2} m_0 (V_x^2)_{cp}.$$

$$E_{ncp} = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \frac{3}{2} kT = 3 \frac{m_0 (V_x^2)_{cp}}{2} \Rightarrow \frac{m_0 (V_x^2)_{cp}}{2} = \frac{kT}{2}.$$

В классической статистической физике вводится **закон равнораспределения энергии по степеням свободы**, согласно которому в состоянии термодинамического равновесия на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем энергия, равная  $kT/2$ .

# 10. ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

$$E_{cp} = \frac{i}{2} kT.$$

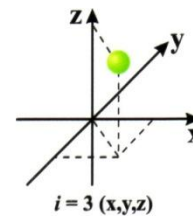


$$E_n = \frac{3}{2} kT; \quad E_{вр} = \frac{2}{2} kT;$$

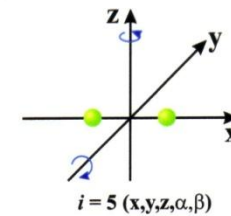
## Число степеней свободы молекулы

Число степеней свободы молекулы  $i$  - число независимых координат, определяющих положение молекулы в пространстве

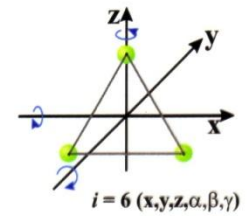
Одноатомная молекула



Двухатомная молекула



Трёхатомная молекула



$x, y, z$  - координаты центра масс молекулы,

$\alpha, \beta, \gamma$  - углы поворота молекулы относительно трех взаимно-перпендикулярных осей

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

МОЛЕКУЛА	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			$i$
		поступательное движение	вращательное движение	колебательное движение	
Одноатомная		3			3
Двухатомная	жесткая	3	2		5
Двухатомная	упругая	3	2	1	7
С числом атомов три и выше	жесткая	3	3		6

# 11. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

## Внутренняя энергия идеального одноатомного газа

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ  
ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА  $U$

суммарная кинетическая  
энергия теплового  
движения молекул



$$E_p = mgh \quad E_k = \frac{mv^2}{2}$$

Потенциальная энергия газа во внешних полях

Кинетическая энергия движения газа как целого

Не входят в состав внутренней энергии

$$U = N \langle \epsilon \rangle,$$

$N = \nu N_A$  - число молекул

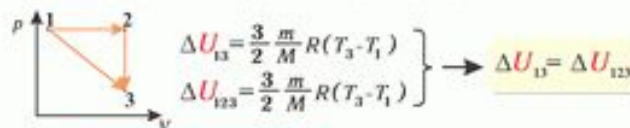
$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$  - средняя кинетическая энергия одной молекулы

$$U = \frac{3}{2} \nu RT$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} \nu R \Delta T$$

### ЗАДАНИЕ:

Сравните приращение внутренней энергии при переходах 1→3 и 1→2→3



**ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ** - функция состояния системы, ее приращение не зависит от вида процесса, происходящего в системе

Для газов с более сложными молекулами

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{i}{2} kT \quad U = \frac{i}{2} \nu RT \quad i - \text{число степеней свободы}$$





# 12. МОЛЯРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

### Молярная теплоемкость

Молярная теплоемкость  $C$  есть величина, равна количеству тепла, необходимого для нагревания одного моля на 1 Кельвин

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

Молярная теплоемкость зависит от строения молекулы и вида процесса

Первое начало термодинамики для одного моля:

$$CdT = dU + PdV$$

При постоянном объеме

$$PdV = 0 \rightarrow C_V = \frac{dU}{dT}$$

При постоянном давлении

$$PdV = RdT \rightarrow C_P = \frac{dU}{dT} + R$$

$$C_P = C_V + R$$

формула Майера

Для одного моля идеального газа, согласно закону равнораспределения энергии по степеням свободы:

$$U = N_A \left( \frac{i}{2} kT \right) = \frac{i}{2} RT \rightarrow C_V = \frac{i}{2} R, \quad C_P = \frac{i+2}{2} R$$

### Задание

Объясните температурную зависимость молярной теплоемкости водорода

