

Лекция 2

Молекулярная физика и Термодинамика.

Учебники:

Грабовский Р.И. Курс физики

Трофимова Т.И. Курс физики

Программа курса:

Методические указания к выполнению
контрольных работ .

Два подхода к изучению строения и свойств вещества

Молекулярно-статистический метод

Объясняет свойства макроскопических тел, изучая движение микроскопических частиц - атомов и молекул. **Средние величины**, характеризующие движение огромного числа молекул, связывает с параметрами состояния макроскопического тела - p, V, T, ρ .

Термодинамический метод

Изучает изменения макроскопических свойств тел (p, V, T, ρ), рассматривая превращения энергии, происходящие в системе.

Основные понятия молекулярной физики

Молекула - наименьшая устойчивая частица вещества, обладающая его химическими и физическими свойствами - состоит из атомов, химически связанных друг с другом.

Давлением P называется величина

$$p \equiv \frac{F}{S}, \quad [p] = \frac{Н}{м^2} = \text{Па, паскль}$$

F - сумма сил, приложенных перпендикулярно к участку поверхности,
S - площадь участка поверхности.

Плотность однородного тела (вещества) ρ :

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

где **m** - масса тела,
V - его **объем**.

Единица измерения плотности в системе СИ - 1 кг/м^3 .

За единицу **абсолютной температуры Т** в СИ принят Кельвин (К).
Температура в градусах Цельсия (t, °C) связана с Т (в К) равенством:

$$T = (t \text{ } ^\circ\text{C} + 273,15) \text{ К} \quad \text{и} \quad 1^\circ\text{C} = 1\text{К}.$$

Моль - единица количества вещества в системе СИ.

Число частиц в одном моле называют числом Авогадро - N_A .

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

Молярная масса - масса одного моля вещества, выраженная в кг/моль (в СИ).
Обозначается буквой **М** (или μ).

$$\nu \equiv \frac{m}{M}$$

- *число
молей
газа.*

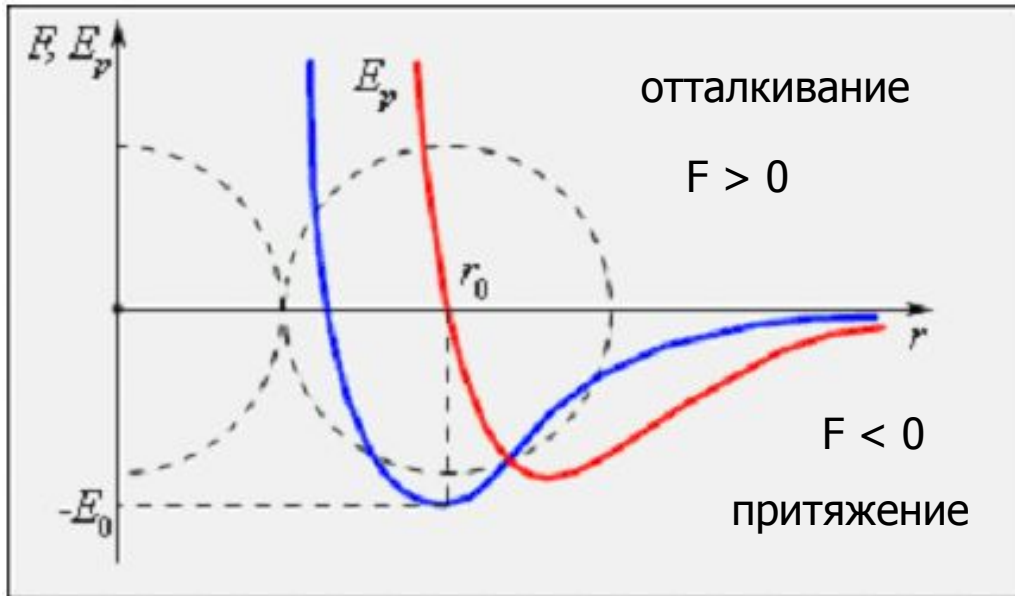
$$M = N_A m_{\text{молекулы}}$$

Основные положения молекулярно-кинетической теории

Три основных положения МКТ

- ❖ Все тела состоят из мельчайших частиц - атомов и молекул.
- ❖ Эти частицы находятся в непрерывном, хаотическом движении.
- ❖ Атомы и молекулы взаимодействуют друг с другом силами, имеющими электрическую природу.

Сила взаимодействия F и потенциальная энергия взаимодействия E двух молекул.



При расстоянии между молекулами $r > r_0$ преобладают силы межмолекулярного притяжения. При $r < r_0$ преобладают силы отталкивания.

При расстоянии $r = r_0$ сила взаимодействия $F=0$. Это расстояние условно принимают за диаметр молекулы.

Соотношение между величиной E_0 и энергией kT хаотического (теплого) движения частиц определяет агрегатное состояние вещества (с данным E_0):

газ $|E_0| \ll kT$ **жидкость** $|E_0| \approx kT$ **твердое тело** $|E_0| \gg kT$

Хим. соединение в зависимости от T будет в разном агрегатном состоянии.

Газы.

Идеальный газ - это физическая модель, в которой:

- собственный размер молекул = 0;
- силы взаимодействия между молекулами = 0;
- столкновения молекул между собой и со стенками сосуда считают абсолютно упругими.

Многие газы при комнатной температуре и нормальном давлении можно считать идеальными. На опыте при изучении изопроецессов установлено

Уравнение состояния идеального газа Клапейрона-Менделеева

(связывает p , V , T)

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

p - давление газа; V - его объем; T - абсолютная температура; m - масса газа; M - молярная масса данного газа; R - **универсальная газовая постоянная**.

Уравнение преобразуется к другому виду (связывает p газа с n и T):

$$p = nkT$$

$$n \equiv \frac{N}{V}$$

Концентрация молекул

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

- **постоянная Больцмана**.

Идеальным газом будет и смесь простых идеальных газов.

$$n = \sum_i n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

- суммарная концентрация молекул смеси газов.

p_i - **парциальное давление газа**, если бы он один занимал весь объем.

$$p_i = n_i kT$$

$$p = \sum_i p_i = \left(\sum_i n_i \right) kT = nkT,$$



$$p = \sum_i p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

З-н Дальтона: Давление смеси идеальных газов равно сумме их парциальных давлений.

Критерий применимости уравнения М.-Кл. и закона Дальтона для реальных газов: Суммарная концентрация молекул газа (смеси газов) не должна быть слишком большой.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа :

(связывает давление газа со средней кинетической энергией поступательного движения молекул идеального газа)

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$$

Уравнение получено в результате рассмотрения упругих столкновений молекул со стенкой сосуда. Средний суммарный импульс, передаваемый стенке единичной площади = давлению газа на стенку.

$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$ - средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул. $\langle v^2 \rangle$ - среднеквадратичная скорость молекул, m_0 – масса молекулы, n – концентрация молекул.

Из уравнения состояния идеального газа и основного уравнения МКТ следует:

$$\left. \begin{array}{l} p = nkT \\ p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle \end{array} \right\}$$

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

T - величина, пропорциональная средней энергии поступательного движения одной молекулы.

Молекулярно-кинетический смысл температуры:

Температура - мера интенсивности теплового движения молекул.

Среднеквадратичную скорость молекул вычисляется по формуле:

$$v_{\text{ср. кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

Средняя арифметическая скорость молекул:

$$v_{\text{ср.}} = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

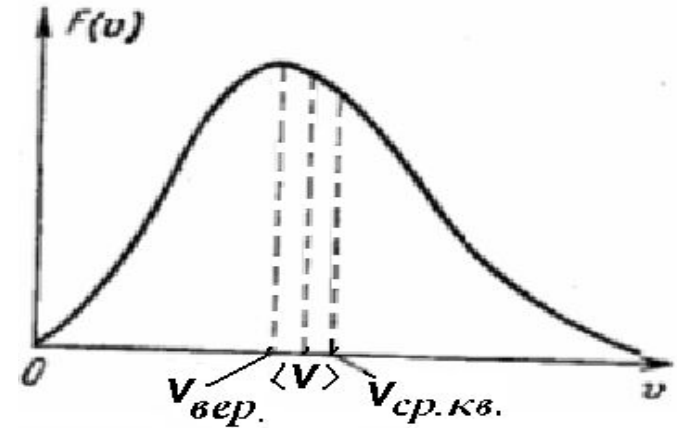
$v_0 = \sqrt{2kT/m_0} = \sqrt{2RT/\mu}$ - наиболее вероятная скорость молекул

В МКТ установлено, что, несмотря на хаотическое движение молекул, существует **стационарное распределение молекул по скоростям, называемое распределением Максвелла.**

Функция $f(v) = dN(v)/N$ дает относительное число молекул со скоростями от v до $v+dv$:

График $f(v)$ зависит от T и масс молекул m

$$v_0 < v_{cp.} < v_{cp.кв.}$$



Молекулы газа равномерно распределены по всему объему сосуда, если на них не действуют внешние силовые поля.

Распределение Больцмана описывает изменение концентрации молекул во внешнем потенциальном поле.

$$n = n_0 \exp(-\Delta U/kT)$$

ΔU - изменение $E_{пот}$ молекулы во внешнем силовом поле.

Пример: Молекулы воздуха в атмосфере Земли находятся в поле силы тяжести, это приводит к убыванию атмосферного давления p с высотой h .

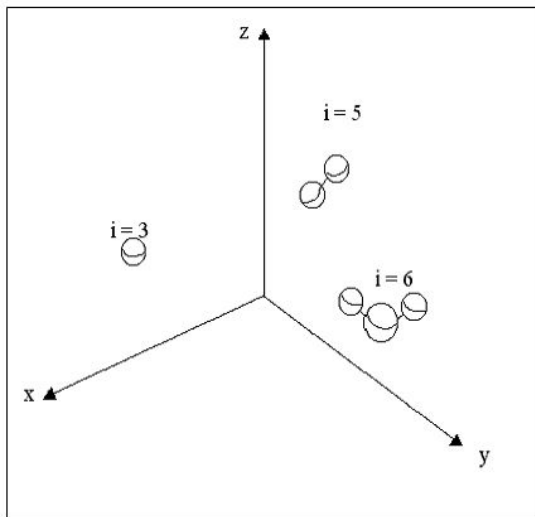
Учитывая: $p = nkT$ и считая что $T = const$

$$p = p_0 \exp(-mgh/kT) = p_0 \exp(-\mu gh/RT)$$

Барометрическая формула

p_0 – давление у поверхности Земли

Число степеней свободы механической системы - это минимальное число независимых координат, которые полностью определяют пространственное положение рассматриваемой системы.



Обозначается число степеней свободы буквой **i**
Число степеней свободы молекулы.

	Одно-атомная	Двухатомная жесткая связь	Двухатомная упругая связь	Многоатомная жесткие связи
	Ar, He	H ₂ , N ₂	H ₂ , N ₂ при высокой T	O ₃ , H ₂ O
Степени свободы молекул				
Поступательные	3	3	3	3
Вращательные	-	2	2	3
Колебательные	-	-	1	-
Всего i	3	5	6	6

Для материальной точки положение полностью определяется тремя координатами x, y, z.

Для идеального газа :

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

Три поступательных степени свободы равноправны между собой, следовательно на каждую степень свободы приходится в среднем одинаковая энергия:

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{\langle \epsilon_{\text{пост.}} \rangle}{3} = \frac{1}{2} kT$$

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы (Больцман) :

На каждую **вращательную и поступательную степень свободы** приходится в **среднем кинетическая энергия, равная $\frac{1}{2} kT$** , а на **колебательную степень свободы** – **kT** ($\frac{1}{2} kT$ – средняя кинетическая энергия, $\frac{1}{2} kT$ – средняя потенциальная энергия упругой деформации)

Эффективное число степеней свободы молекулы: $i_{\text{эфф}} = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{колеб}}$

Согласно закону равнораспределения энергии молекул по степеням свободы, **средняя энергия одной молекулы :**

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i_{\text{эфф}}}{2} kT = \frac{kT}{2} (i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{колеб}})$$


Внутренняя энергия тела U – вся энергия тела за исключением кинетической энергии тела как целого и его потенциальной энергии во внешнем поле.

Внутренняя энергия тела включает:

- Энергию хаотического теплового движения молекул;
- Потенциальную энергию взаимодействия молекул;
- Внутримолекулярную энергию.

Внутренняя энергия (U) идеального газа равна сумме кинетической энергии хаотического движения молекул (поступательного и вращательного) и энергии колебательного движения атомов в молекуле U определяется температурой

Если газ состоит из N молекул, то **U идеального газа :**

Так как $k = \frac{R}{N_A}$ и $\frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu}$ 

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

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

m – масса газа,
 μ – масса моля газа

U - важная функция состояния системы

Основные понятия термодинамики

Термодинамическая система - совокупность макроскопических тел (или одно тело), которые могут взаимодействовать между собой и с другими телами (внешней средой) – **обмениваться энергией и веществом**.

Состояние термодинамической системы характеризуют **макроскопические параметры состояния**: p, T, V, ρ и **функции состояния**, напр. U .

Равновесное состояние - такое состояние системы, в котором **параметры системы имеют определенные значения и не изменяются со временем**.

Термодинамическим процессом называется всякое **изменение во времени хотя бы одного из параметров состояния системы**.

Два способа изменения состояния системы (внутренней энергии).



Первый связан с **механической работой** ΔA системы по перемещению окружающих тел (или с работой $\Delta A'$ тел над системой).



Второй способ - **сообщение системе теплоты** ΔQ (или ее отвода) при неизменном расположении окружающих тел.

Теплота ΔQ – количество энергии, сообщенное телу за счет теплообмена – обмена энергиями между молекулами контактирующих тел.

Тепловой поток всегда направлен от горячего тела к холодному.

Первое начало термодинамики - закон сохранения энергии для систем, в которых существенную роль играют тепловые процессы

Первое начало термодинамики:

Количество тепла, сообщенное системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

Первое начало термодинамики для бесконечно малого изменения состояния:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Внутренняя энергия - функция состояния системы.

Теплота и работа не являются функциями состояния.

Значение функции состояния не зависит от процесса перехода системы в данное состояние, а определяется значением параметров состояния.

Механическая работа идеального газа :

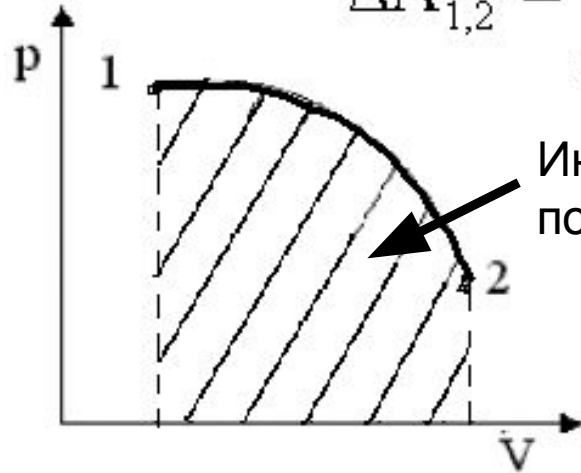
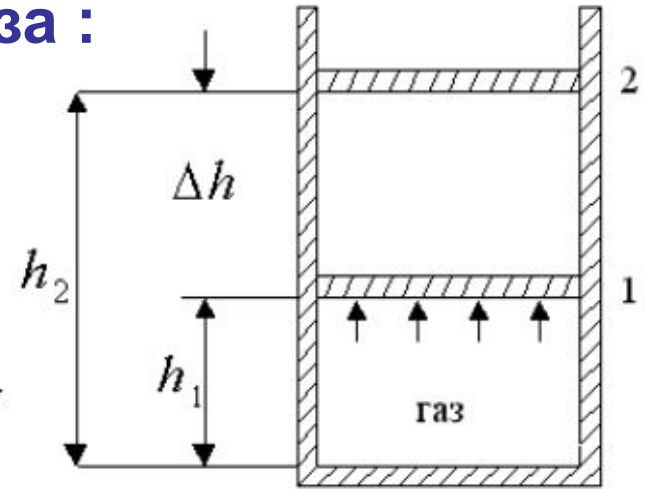
Газ расширяется в цилиндре под поршнем, который переходит из положения 1 в 2.

$$dA = Fdh$$

$$\Delta A_{1,2} = \int_{h_1}^{h_2} F(h) dh$$

$$p = \frac{F}{S}$$

$$\Delta A_{1,2} = \int_{h_1}^{h_2} p(h) S dh = \int_{V_1}^V p(V) dV$$



Интеграл равен площади криволинейной трапеции под кривой $p(V)$

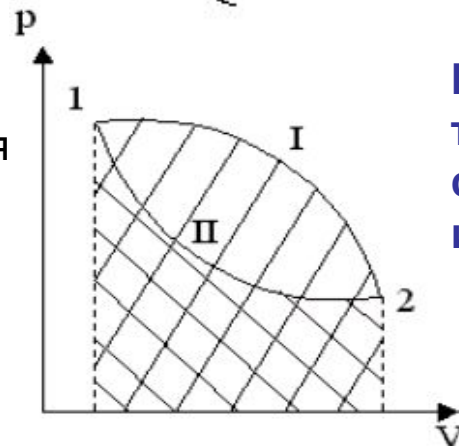
Бесконечно малая работа

$$\delta A = p dV$$

Первое начало термодинамики

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p dV$$

Переход из состояния 1 в состояние 2 осуществляется двумя способами – посредством двух различных процессов.



Величина $\Delta A_{1,2}$ определяется не только начальным и конечным состоянием тела, но и характером изменения $p(V)$ при расширения.

$$\Delta A_{12} (I) \neq \Delta A_{12} (II)$$

ΔA может быть положительной (из 1 через I в 2) или отрицательной (из 2 через I в 1).

Теплоемкость тела - это отношение тепла, сообщенного телу, к изменению температуры тела:

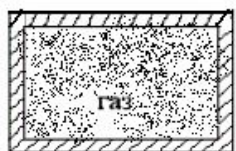
$$C_{\text{тела}} = \frac{\delta Q_{\text{тела}}}{\delta T}, \quad [C_{\text{тела}}] = \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

Удельная теплоемкость – теплоемкость 1кг вещества (количество теплоты необходимое для нагревания 1кг на 1°):

$$c = \frac{C_{\text{тела}}}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q_{\text{тела}}}{\delta T}, \quad [c] = \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

Молярная теплоемкость - это теплоемкость 1 моля вещества:

$$C = \frac{\delta Q_M}{\delta T} \quad \text{здесь } \delta Q_M \text{ - количество тепла, подведенное к одному молю вещества для нагревания его на } \delta T.$$

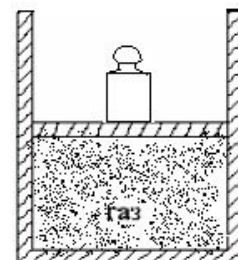


Молярная теплоемкость идеального газа

объеме:

при постоянном

давлении:



По I началу:

$$\delta Q_M = dU_M.$$

Используя:

$$U = \frac{m}{M} \cdot \frac{i}{2} RT \quad \text{и} \quad \frac{m}{M} = 1,$$

получим:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q_M}{\delta T} \right)_{V=\text{const}} = \frac{dU_M}{dT} = \frac{i}{2} R dT / dT$$

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

Внутренняя энергия идеального газа:

$$U = \frac{m}{M} C_V \cdot T$$

Из уравнения Клапейрона-Менделеева:

$$p V_M = RT \quad p \left(\frac{dV_M}{dT} \right)_{p=\text{const}} = R$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q_M}{\delta T} \right)_{p=\text{const}} = \frac{dU_M}{dT} + \left(\frac{pdV_M}{dT} \right)_{p=\text{const}} =$$

$$= C_V + p \left(\frac{dV_M}{dT} \right)_{p=\text{const}} = C_V + R \quad \text{Формула Майера}$$

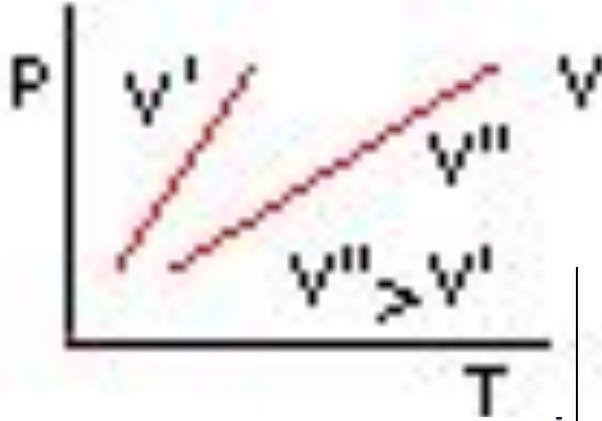
$$C_p = C_V + R = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

$C_p / C_V = \gamma$ Отношение теплоемкостей - коэффициент Пуассона. $\gamma = (i+2) / i$

**Диаграммы изопроцессов
идеального газа**

Изопроцессами называются равновесные процессы, при которых один из параметров состояния p , V или T остается постоянным.

изохорического
 $V = const$



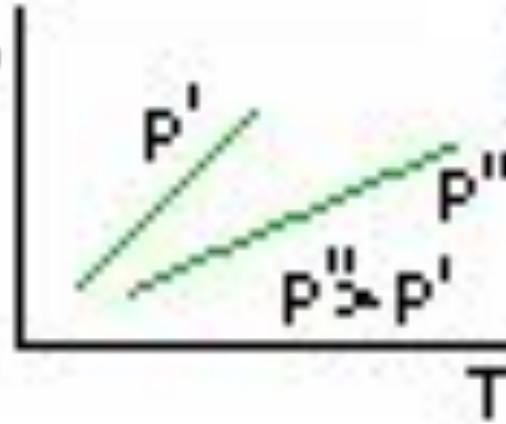
$$\frac{p}{T} = \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = const$$

$$\delta A = 0$$

$$\delta Q = dU$$

$$\Delta U = \frac{m}{\mu} C_v \Delta T$$

изобарического
 $p = const$



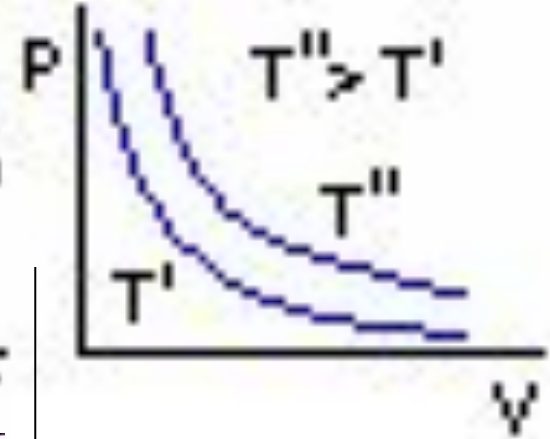
$$\frac{V}{T} = \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = const$$

$$\Delta A_{12} = p \Delta V$$

$$\Delta Q = \frac{m}{M} C_p \Delta T$$

$$\Delta U = \frac{m}{M} C_v \Delta T$$

изотермического
 $T = const$



$$pV = p_1 V_1 = p_2 V_2 = const$$

$$\Delta U = 0$$

$$\delta Q = \delta A$$

$$\Delta Q = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Адиабатический процесс

- процесс, идущий без теплообмена с окружающей средой.



$$\begin{aligned}\delta Q &= 0 \\ \delta A &= -dU \\ p dV &= -dU \\ \Delta U &= \frac{m}{M} C_v \Delta T\end{aligned}$$

2 способа исключить теплообмен

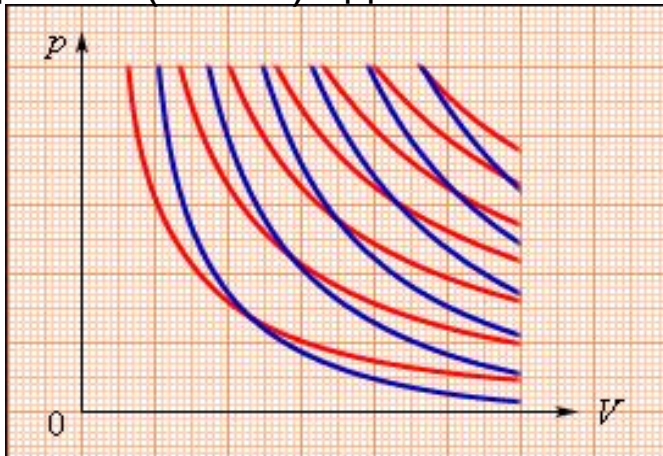
Хорошая теплоизоляция системы

Быстрое протекание процесса

Уравнение адиабаты в координатах p, V или уравнение Пуассона:

$$pV^\gamma = \text{const}$$

Семейства изотерм (красн.) и адиабат (синие) идеального газа.



$\gamma = C_p / C_v$ – показатель адиабаты, коэффициент Пуассона,

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1,67; \quad \text{для одноатомного газа}$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,4; \quad \text{для двухатомного газа}$$

$$\gamma = 1,33. \quad \text{для многоатомного газа}$$

Адиабатический процесс

можно отнести к **изопроцессам**.

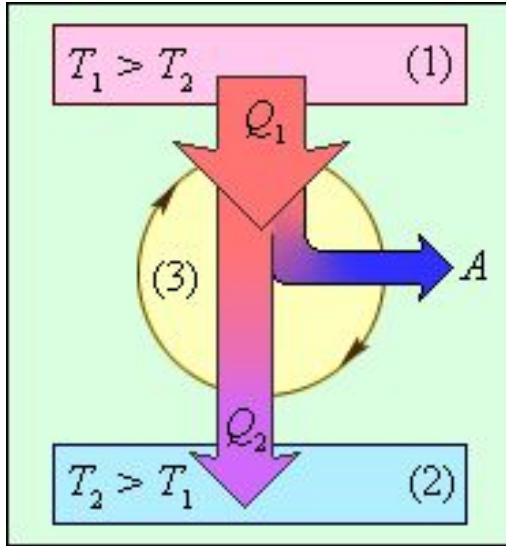
В термодинамике вводится **функция состояния**, называемая **энтропией (S)**.

Изменение энтропии в равновесном процессе = **приведенному теплу $\Delta Q / T$** , полученному системой. В адиабатическом процессе **$\Delta Q = 0$** , значит и **$\Delta S = 0$** .

Адиабатический процесс – изоэнтропийный процесс.

Тепловые двигатели. КПД тепловой машины.

Тепловая машина - устройство, способное превращать полученное количество теплоты в механическую работу.



Энергетическая схема тепловой машины.

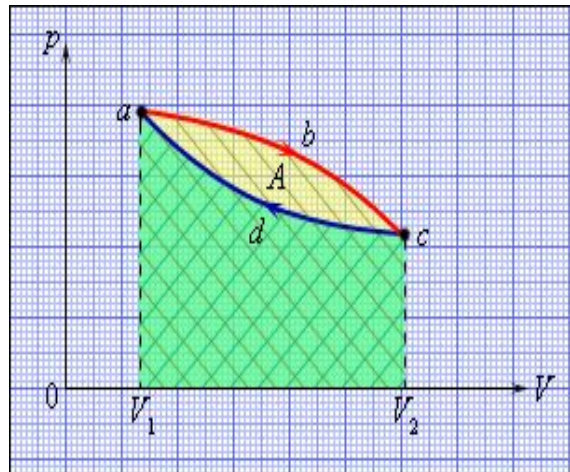
Термостаты с большим запасом внутренней энергии:
(1) – нагреватель с T_1 ; (2) – холодильник с T_2 ; $T_1 > T_2$.
(3) – рабочее тело (пары воды или бензина)

Рабочее тело получает тепловую энергию от нагревателя $Q_1 > 0$; в процессе расширения превращает теплоту в механическую работу $A > 0$, завершая круговой процесс. отдает холодильнику $Q_2 < 0$;

Круговой процесс (цикл) на графике p, V .

abc – кривая расширения,
cda – кривая сжатия.

Работа A в круговом процессе = площади abcd.



Полное количество Q , полученное рабочим телом за цикл:

$$Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$$

В круговом процессе $\Delta U = 0$.

$$\Delta U = Q - A = 0$$

Отсюда **работа за цикл**:

$$A = Q = Q_1 - |Q_2|.$$

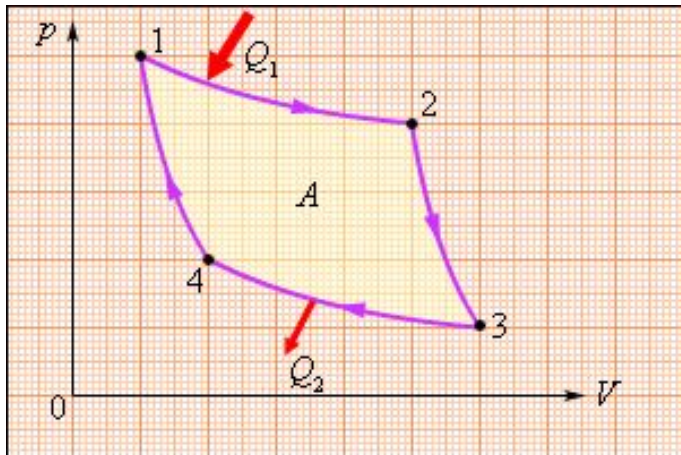
Отношение работы A к количеству теплоты Q_1 , полученному рабочим телом за цикл от нагревателя, называется **коэффициентом полезного действия η** тепловой машины:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$

КПД указывает, какая часть тепла, полученного от нагревателя, превратилась в полезную работу. $(1 - \eta)Q_1$ «бесполезно» передается холодильнику.

$$\eta < 1$$

Цикл Карно - круговой процесс, состоит из двух изотерм и двух адиабат.



Участок (1-2) – газ **изотермически** расширяется при T_1

Участок (2-3) – газ адиабатически расширяется ($\Delta Q=0$),

Участок (3-4) – газ **изотермически** сжимается при T_2

Участок (4-1) – газ адиабатически сжимается ($\Delta Q=0$),

Полная работа газа за цикл A : $A = A_{12} + A_{34}$

КПД цикла Карно, выраженный через температуры T_1 нагревателя и T_2 холодильника :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Теорема Карно: Цикл Карно – наиболее эффективный круговой процесс из всех возможных при заданных температурах нагревателя и холодильника. Его КПД не зависит от рода рабочего тела.

$$\eta_{\text{Карно}} = \eta_{\text{max}}$$

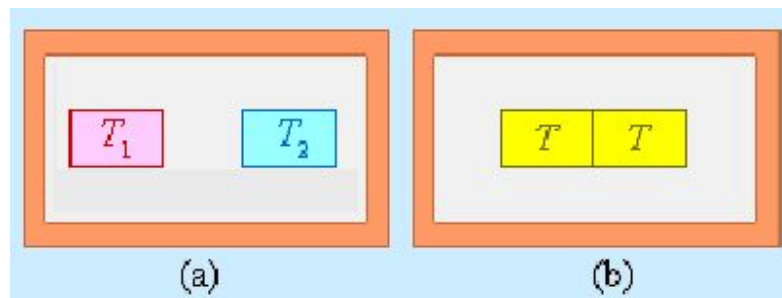
Второе начало термодинамики.

Опыт показывает, что **многие тепловые процессы могут протекать только в одном направлении.**

Примеры

необратимых процессов :

Теплообмен при конечной разности температур



II начало термодинамики указывает направление самопроизвольно протекающих процессов.

Кельвин (1851): В циклически действующей тепловой машине невозможен процесс, единственным результатом которого было бы преобразование в работу всего количества теплоты, полученного от единственного теплового резервуара.

Клаузиус: Невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача энергии путем теплообмена от тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой.

Закон возрастания энтропии: При любых процессах, протекающих в термодинамических изолированных системах, энтропия либо остается неизменной (обратимые), либо увеличивается (необратимые процессы).

Явления переноса - необратимые процессы, возникающие в неравновесных системах.

Энергии

Теплопроводность - процесс выравнивания средних кинетических энергий молекул – **выравнивание температур.**

$$j_E = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

λ — коэффициент теплопроводности

Пространственный перенос

Массы

Диффузия - процесс самопроизвольного проникновения и перемешивания частиц вещества – **выравнивание плотности.**

$$j_m = -D \frac{d\rho}{dx}$$

D — коэффициент диффузии

Импульса

Внутреннее трение (вязкость) - процесс трения между слоями газа или жидкости, движущимися с разными скоростями – **выравнивание импульсов (скоростей) слоев газа или жидкости.**

$$j_p = -\eta \frac{dv}{dx}$$

η — коэффициент вязкости

В основе явлений лежит **общий молекулярный механизм** перемешивания молекул в процессе их хаотического движения и столкновений .

Закономерности всех явлений переноса сходны между собой.

Между λ , D и η существуют простые зависимости :

Коэффициенты переноса связаны с характеристиками теплового движения молекул и выводятся из молекулярно-кинетической теории .

$$\begin{cases} \eta = \rho D, \\ \lambda / (\eta c_v) = 1. \end{cases}$$

Свойства жидкостей и твердых тел самостоятельно изучить

Грабовский Р.И. «Курс физики»

1. Реальный газ, уравнение Ван-дер-Ваальса

2. Глава IX . Жидкости и твердые тела.

3. Глава X. Изменение агрегатного состояния вещества

Трофимова Т.И. «Курс физики» Выучить формулы в конце учебника.

Разделы «Механика», «Молекулярная физика»