

Статистический и термодинамический методы

Идеальный газ

Молекулярная физика и термодинамика –
разделы физики, в которых изучаются
макроскопические процессы в телах.

Первый шаг в познании строения вещества –
установить из каких частей состоят тела, и как
они взаимодействуют между собой.

Два метода изучения макроскопических тел,
состоящих из **большого числа частиц**:

1. статистический (молекулярно-кинетический),
2. термодинамический.

Большое число частиц:

при нормальных условиях ($p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 273,15$ К) все газы содержат в единицы объёма одинаковое число молекул $N_L = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ – *число Лашмидта*.

При одинаковой температуре и давлении все газы содержат в единицы объёма одинаковое число молекул.

● ***Статистический метод***

В основе лежит модель, которая описывается уравнениями теории вероятности и математической статистики.

Основываясь на молекулярно-кинетических представлениях о веществе (все тела состоят из молекул, находящихся в непрерывном хаотическом движении), сформулированы *статистические распределения*.

Статистические распределения:

1. распределение молекул по объёму – $n = \text{const}$,
2. распределение молекул по скоростям – распределение Максвелла,
3. распределение молекул по потенциальным энергиям – распределение Больцмана,
4. закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.

Из этих распределений получают средние значения физических величин, которые характеризуют состояние системы.

- *Термодинамический метод*

В основе лежат опытные факты,
проверенные человеком.

Достоверность этого метода выше.

Метод изучает общие свойства
макроскопических систем, находящихся
в состоянии термодинамического
равновесия, и процессы перехода
между этими состояниями.

Основные законы термодинамики:

- I начало термодинамики – закон сохранения энергии тепловых процессов.

$$dQ = dU + dA,$$

dQ – тепло, подводимое к системе,

dU – внутренняя энергия системы,

dA – работа, совершаемая системой.

Основные законы термодинамики

- **II начало термодинамики** – характеризует направление протекания процессов, дополняет I начало термодинамики.

Формулировка Клаузиуса (1850 г.): тепло не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому.

Для кругового процесса: $A = \Delta Q,$

A – совершаемая работа,

ΔQ – количество тепла, отнятое от нагревателя.

Основные законы термодинамики

- III начало термодинамики: абсолютный нуль температуры недостижим – *теорема Нернста*.

$$T[K] = t^{\circ}C + 273,15.$$

Абсолютный нуль температуры – температура, при которой прекращается хаотическое движение молекул.

Термодинамическая система –

совокупность макроскопических тел, которые обмениваются энергией, как между собой, так и с внешними телами (внешней средой).

Одно макроскопическое тело это уже термодинамическая система.

Состояние термодинамической системы характеризуется (задаётся) совокупностью физических величин (параметров состояния), называемых *макроскопическими термодинамическими параметрами*:

p, T, V, ρ .

Если термодинамические параметры с течением времени не меняются, то говорят, что система находится в состоянии *термодинамического равновесия* – $p = const$, $T = const$.

Для анализа состояния системы
используется

уравнение состояния:

$p = f(V, T)$ – функциональная зависимость
равновесного давления от других
термодинамических параметров.

Единица количества вещества. Число Авогадро

1 моль – количество вещества, в котором содержится такое же число атомов, молекул и других структурных элементов, сколько атомов содержится в нуклиде ^{12}C массой 0,012 кг.

Число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль.

Нуклиды – общее название ядер, отличающихся числом нейтронов N и протонов Z .

Молярная масса – масса вещества, взятого в количестве одного моля:

$$M = m \cdot N_A \quad [\text{кг/моль}].$$

Молекулярно-кинетическая теория идеального газа.

Основные положения

1. Все тела состоят из атомов и молекул.
2. Атомы и молекулы находятся в непрерывном беспорядочном (хаотичном) движении.
Твёрдое тело сохраняет форму и объём.
Жидкость – объём.
Газ не сохраняет форму и объём.
3. Между атомами и молекулами действуют силы взаимодействия – силы притяжения и отталкивания.

- Понятие об идеальном газе

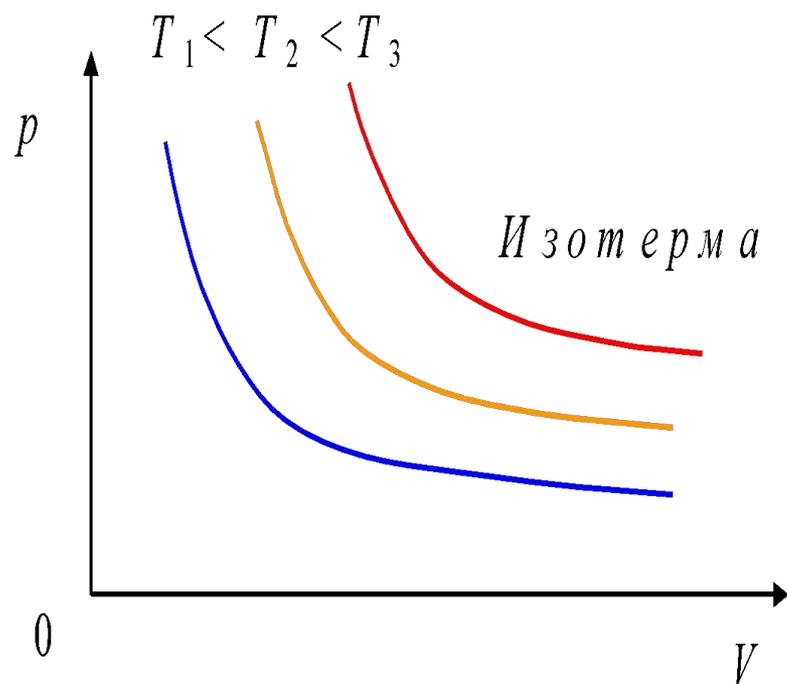
Идеальный газ – *модель*.

1. Собственный объём молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объёмом сосуда. → Молекула – *материальная точка*.
2. Между молекулами газа *отсутствуют силы взаимодействия*.
3. Столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда *абсолютно упругие*.

Следовательно, идеальный газ – система независимых материальных точек.

Законы идеального газа

1. Закон Бойля-Мариотта.



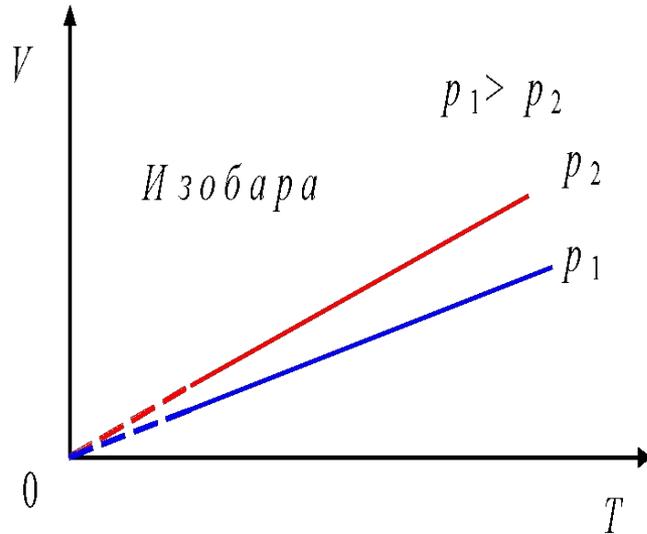
$$pV = \text{const}$$

$$m = \text{const}, \quad T = \text{const}.$$

Изотермический
процесс.

Законы идеального газа

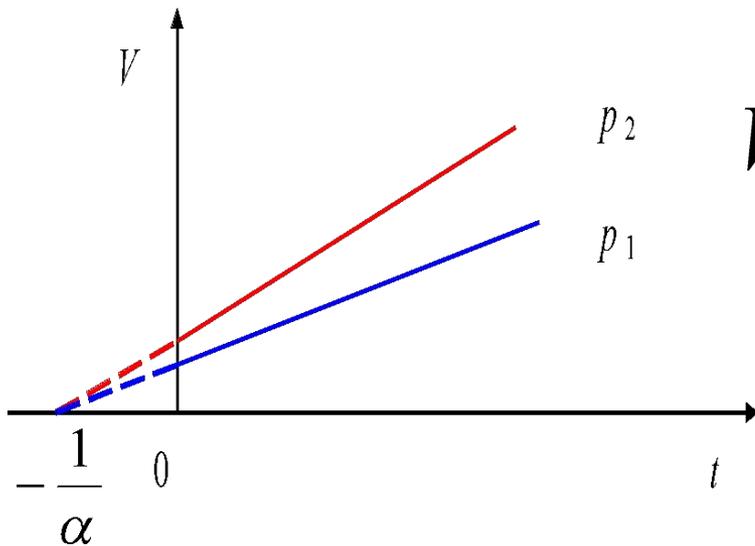
2. Закон Гей-Люсака.



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

$$m = \text{const}, \quad p = \text{const}.$$

Изобарный процесс.

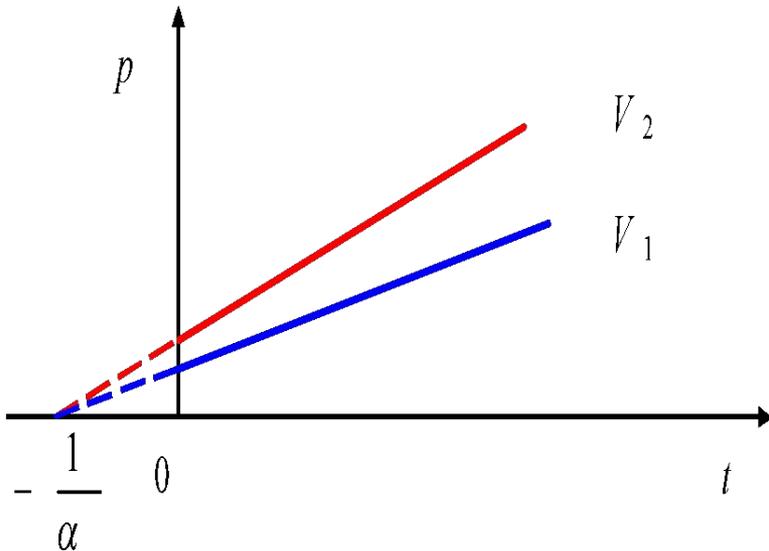
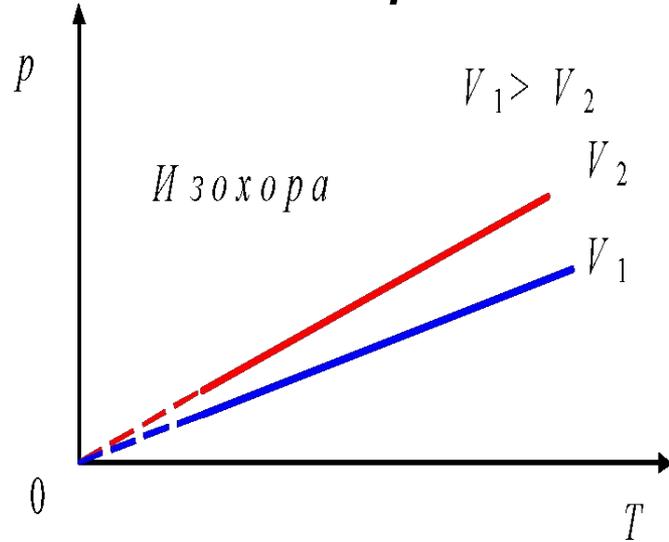


$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad V_0 \text{ при } 0^\circ \text{C},$$

$$\alpha = \frac{1}{273} \text{град}^{-1}.$$

Законы идеального газа

3. Закон Шарля.



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

$$m = \text{const}, \quad V = \text{const}.$$

Изохорный процесс.

$$p = p_0(1 + \alpha t),$$

$$p_0 \text{ при } 0^\circ \text{C},$$

$$\alpha = \frac{1}{273} \text{град}^{-1}.$$

Законы идеального газа

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

5. *Закон Авогадро* – моли любых газов при одинаковой температуре и давлении занимают одинаковые объёмы.

При нормальных условиях

$$(p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}, T_0 = 273,15 \text{ К})$$

он равен

$$V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Законы идеального газа

6. Закон Дальтона: $p = \sum p_i$ –

давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений входящих в неё газов.

Парциальное давление – давление, которое бы производил газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал весь объём, в котором находится смесь.

Законы идеального газа

Уравнение Клайперона-Менделеева –
уравнение состояния для газа массы m :

$$pV = \frac{m}{M}RT = \nu RT, (1)$$

$\nu = \frac{m}{M}$ – количество вещества,

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_m}.$$

$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – молярная универсальная
газовая константа.

$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ – постоянная Больцмана.

$$pV = \frac{m}{M}RT = \nu RT, (1)$$

Запишем уравнение (1) для 1 моля газа:

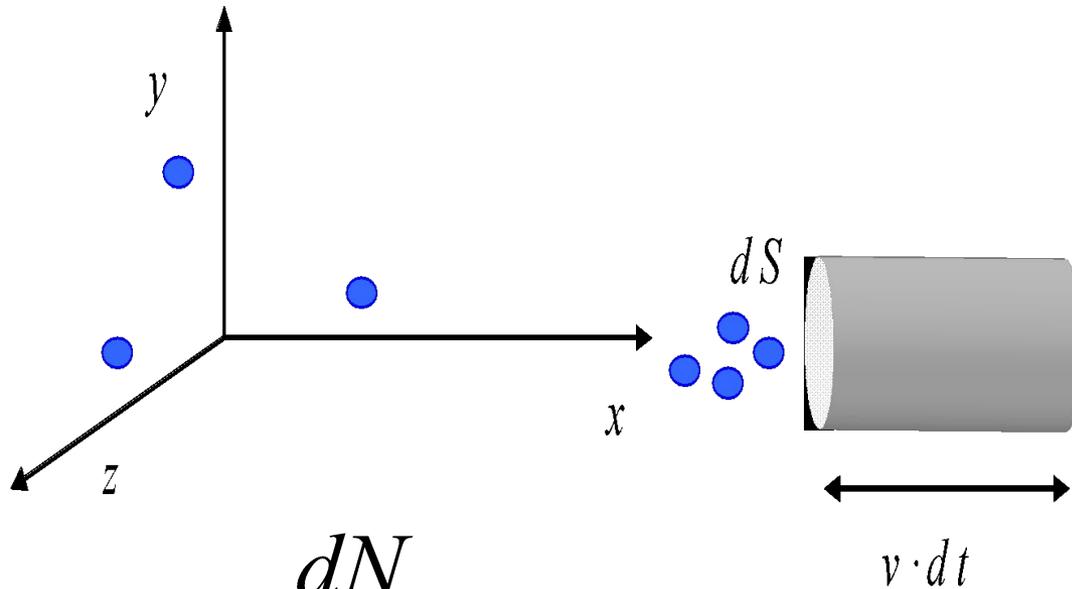
$$pV_m = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V_m} = \frac{kN_A \cdot T}{V_m} = nkT, (2)$$

$$n = \frac{N_A}{V_m} \left[\frac{1}{M^3} \right], (3) \text{ концентрация молекул.}$$

ρ – плотность вещества:

$$V_m = \frac{M}{\rho}, \rightarrow (3) \Rightarrow n = \frac{N_A \cdot \rho}{M}.$$

Поток молекул

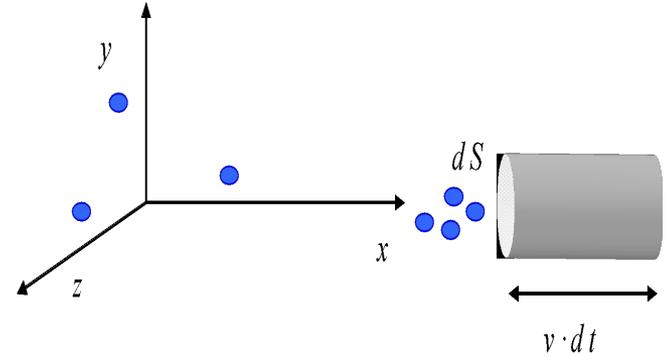


Для упрощения хаотичное движение молекул заменяют движением по 3-м осям x, y, z .

$$j = \frac{dN}{dS \cdot dt}, (1) -$$

плотность потока молекул – число молекул, прошедших через единичную площадку, расположенную перпендикулярно направлению движения молекул, за единицу времени.

Поток молекул

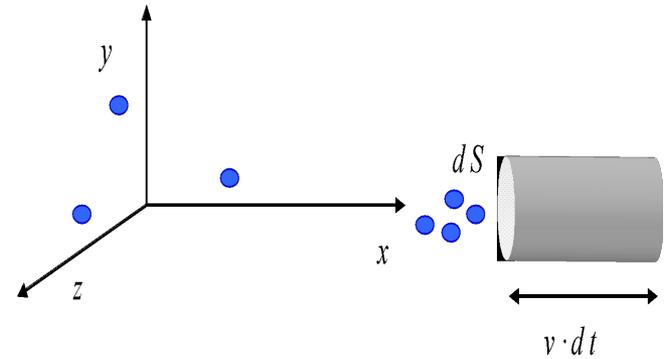


Примем

1. все молекулы имеют одинаковую скорость v ,
2. молекулы движутся только вдоль координатных осей x , y , z .

Т.к. пространство изотропно, то вдоль каждой из осей могут двигаться $1/3$ всех молекул, находящихся в объёме. При этом половина этого числа может двигаться в положительном направлении оси, другая половина – в отрицательном направлении.

Поток молекул



n – концентрация молекул.

$$dN = nvdtdS \quad (2) \quad \text{число молекул в объёме } dV.$$

$$dN = \frac{1}{6} nvdSdt \quad (3) \quad \text{число молекул, движущихся в положительном направлении одной из осей.}$$

Уравнению (3) подставляем в (1): $j = \frac{1}{6} nv$ (4) – плотность потока молекул.

$$\vec{j} = \frac{1}{6} n\vec{v} \quad (5) \quad \text{– в векторном виде.}$$

Поток молекул

Если ввести понятие средней скорости, и всё учесть, то

$$j = \frac{1}{4} n \bar{v}.$$

Уравнение Клаузиуса – основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

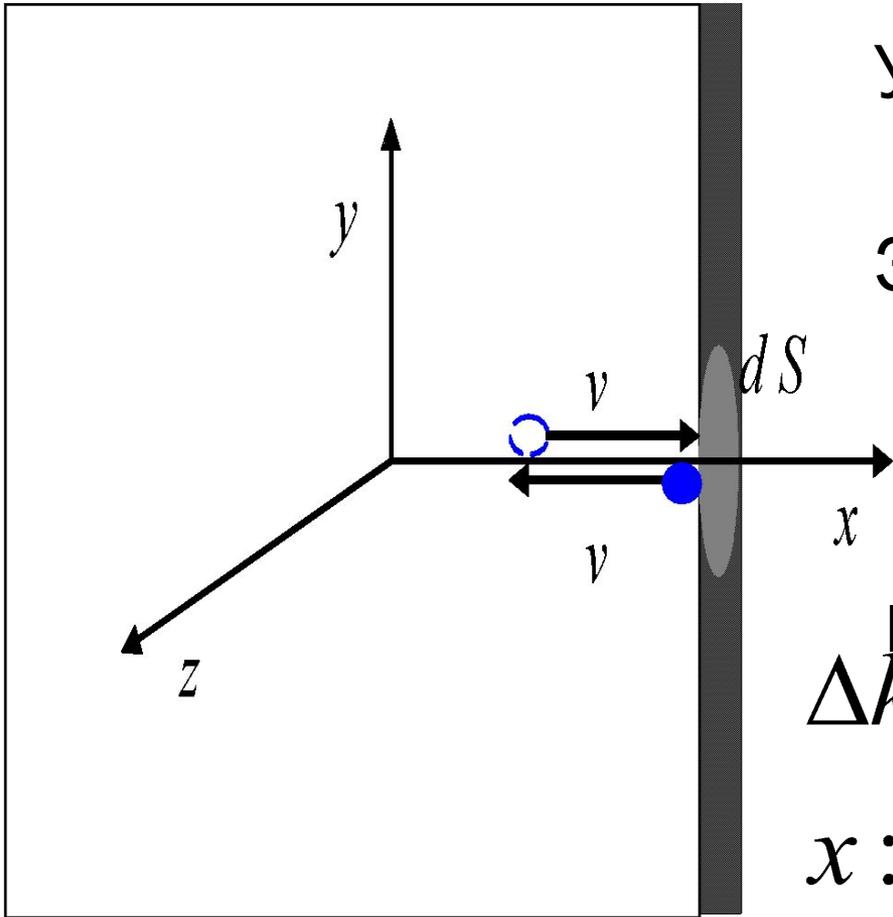
$$p = \frac{1}{3} m n v^2 \quad \text{– давление газа на стенку.}$$

Если газ состоит из N молекул, движущихся со скоростями $v_1, v_2 \dots v_N$, то вводится понятие средней квадратичной скорости:

$$\langle v_{кв} \rangle^2 = \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N} \Rightarrow p = \frac{1}{3} m n \langle v_{кв} \rangle^2.$$

Уравнение Клаузиуса связывает характеристики макромира (p) с характеристиками микромира (v).

Вывод уравнения Клаузиуса



Удар о стенку –
абсолютно упругий.

За счёт действия силы
реакции опоры импульс
меняется на
противоположный:

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1;$$

$$x: \quad mv - (-mv) = 2mv -$$

изменение импульса молекулы при ударе о стенку.

Уравнение Клаузиуса

По закону сохранения импульса молекула при ударе о стенку передаёт стенке импульс

$$2mv. \Rightarrow$$

Импульс, переданный площадке dS за время dt :

$$\Delta k = 2mv \cdot \frac{1}{6} nvdSdt. (1)$$

По 2 закону Ньютона: $dF = \frac{dp}{dt} = \frac{dk}{dt} \Rightarrow dk = dFdt. (2)$

Уравнение (2)=(1):

$$dFdt = \frac{1}{3} mnv^2 dSdt. (3)$$

$$dF = pdS.$$

$$p = \frac{1}{3} mnv^2. (4)$$

Уравнение Клаузиуса

Если молекулы движутся с разными скоростями, то переходят к $\langle v_{кв} \rangle^2$:

$$p = \frac{1}{3} m n \langle v_{кв} \rangle^2. (5)$$

Средняя кинетическая энергия молекул

$$\bar{E}_к = \frac{m \langle v_{кв} \rangle^2}{2}, (6) \quad \langle v_{кв} \rangle^2 = \frac{2E_к}{m}.$$

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E}_к.$$

Следствия из уравнения Клаузиуса

1. *Внутренняя энергия идеального газа.*

В сосуде N молекул, каждая обладает энергией \bar{E}_k .

Внутренняя энергия: $U = N\bar{E}_k$.

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{2}{3} n \bar{E}_k \\ n &= \frac{N}{V} \end{aligned} \right\}$$

$$\left. p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{E}_k \right\}$$

$$U = \frac{3}{2} pV.$$

Следствия из уравнения Клаузиуса

2. Абсолютная температура – мера интенсивности хаотического движения атомов и молекул.

$$\bar{E}_k = \frac{U}{N}.(1)$$

$$U = \frac{3}{2} pV.(2)$$

$$pV = \frac{m}{M} RT.(3)$$

$$U = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT.(4)$$

$$N = N_A \nu = N_A \frac{m}{M}.(5)$$

Подставляем в (1):

Подставляем в (1):

$$\bar{E}_k = \frac{\frac{3}{2} \frac{m}{M} RT}{N_A \frac{m}{M}} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \Rightarrow \bar{E}_k = \frac{3}{2} kT.$$

Абсолютная температура – мера энергии хаотического движения (мера интенсивности хаотического движения).

Следствия из уравнения Клаузиуса

3. Другой вид уравнения.

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{2}{3} n \bar{E}_k. \\ \bar{E}_k &= \frac{3}{2} kT. \end{aligned} \right\} p = nkT.$$