



ЗДРАВСТВУЙТЕ!

Лекция 12. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ЕДИНИЦЫ И ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ.

1. Основные понятия и определения молекулярной физики и термодинамики.
2. Давление. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории.
3. Температура. Единицы измерения температуры.
4. Изопроцессы идеальных газов.
5. Уравнение состояния газа (уравнение Менделеева-Клапейрона).

1. Основные понятия и определения молекулярной физики и термодинамики

Статистический и термодинамический методы исследования. Молекулярная физика и термодинамика - разделы физики, в которых изучаются макроскопические процессы телах, связанные с огромным числом содержащихся в телах атомов и молекул. Для исследования этих процессов применяют два качественно различных и взаимно дополняющих друг друга метода: статистический (молекулярно-кинетический) и термодинамический. Первый лежит в основе молекулярной физики, второй — термодинамики.

Молекулярная физика – раздел физики, изучающий свойства тел в зависимости от характера движения и взаимодействия частиц, образующих тело.

Идея об атомном строении вещества высказана древнегреческим философом Демокритом (460 - 370 гг. до н. э.). Атомистика возрождается вновь лишь в XVII в. и развивается в работах М. В. Ломоносова, взгляды которого на строение вещества и тепловые явления были близки к современным. Строгое развитие молекулярной теории относится к середине XIX в. и связано с работами немецкого физика Р. Клаузиуса (1822 - 1888), английского физика Дж. Максвелла (1831-1879) и австрийского физика Л. Больцмана (1844-1906).

Процессы, изучаемые молекулярной физикой, являются результатом действия огромного числа молекул. Свойства большого числа молекул отличны от свойств каждой отдельной молекулы и подчиняются статистическим закономерностям. Они изучаются с помощью статистического метода. Этот метод основан на том, что свойства макроскопической системы в конечном счете определяются свойствами частиц системы, особенностями их движения и *усредненными* значениями динамических характеристик этих частиц (скорости, энергии и т. д.). Например, температура тела определяется скоростью беспорядочного движения его молекул, но так как в любой момент времени разные молекулы имеют различные скорости, то она может быть выражена только через среднее значение скорости движения молекул.

Нельзя говорить о температуре одной молекулы. Таким образом, макроскопические характеристики тел имеют физический смысл лишь в случае большого числа молекул.

Термодинамика - раздел физики, изучающий общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы 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.

Область применения термодинамики значительно шире, чем молекулярно-кинетической теории, ибо нет таких областей физики и химии, в которых нельзя было бы пользоваться термодинамическим методом. Однако, с другой стороны, термодинамический метод несколько ограничен: термодинамика ничего не говорит о микроскопическом строении вещества, о механизме явлений, а лишь устанавливает связи между макроскопическими свойствами вещества. Молекулярно-кинетическая теория и термодинамика взаимно дополняют друг друга, образуя единое целое, но отличаясь различными методами исследования.

Термодинамика анализирует условия и количественные соотношения превращения энергии.

Термодинамика имеет дело с термодинамической системой - совокупностью макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией как между собой, так и с другими телами (внешней средой). **Основа термодинамического метода** — определение состояния термодинамической системы.

Состояние системы задается термодинамическими параметрами (параметрами состояния) — совокупностью физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы.

Обычно в качестве параметров состояния выбирают температуру, давление и удельный объем.

Температура — одно из основных понятий, играющих важную роль не только в термодинамике, но и в физике в целом.

Температура тела - физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы. В соответствии с решением XI Генеральной конференции по мерам и весам (1960) в настоящее время можно применять только две температурные шкалы — термодинамическую и Международную практическую, - градуированные соответственно в Кельвинах (К) и в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$).

В Международной практической шкале температура замерзания и кипения воды при давлении $1,013^5$ Па принимается равной соответственно 0 и 100 °С (так называемые реперные точки).

Термодинамическая температурная шкала используется в физике с 1954 г. Эта шкала определяется по одной реперной точке, в качестве которой взята тройная точка воды (температура, при которой лед, вода и насыщающий пар при давлении 609 Па находятся в термодинамическом равновесии). Температура этой точки по термодинамической шкале равна 273,16 К (точно). Градус Цельсия равен кельвину. В термодинамической шкале температура замерзания воды 273,15 К (при том же давлении, что и в Международной практической шкале),

Поэтому, по определению, термодинамическая температура и температура по Международной практической шкале связаны соотношением $T = 273,15 + t$. Температура $T = 0$ называется нулем **кельвин**. Анализ различных процессов показывает, что нуль кельвин недостижим, хотя приближение к нему сколь угодно близко возможно.

Удельный объем v - величина, равная отношению объема V тела к его массе m . Когда тело однородно, т. е. его плотность $\rho = \text{const}$, то $v = V/m = 1/\rho$. **Так как при постоянной массе удельный объем пропорционален общему объему, то макроскопические свойства однородного тела можно характеризовать общим объёмом тела.**

Параметры состояния системы могут изменяться.

Любое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из ее термодинамических параметров, называется термодинамическим процессом.

Макроскопическая система находится в термодинамическом равновесии, если ее состояние с течением времени не меняется (предполагается, что внешние условия рассматриваемой системы при этом не меняются).

Термодинамическое равновесие существенно отличается от механического тем, что хотя параметры системы остаются неизменными, частицы, из которых состоит система, находятся в непрерывном движении.

Например, рассмотрим газ равномерно распределенный по всему объему. Но даже при большом числе молекул, некоторые области отклоняются от равномерного распределения.

Исторически раньше сложилась термодинамика, или общая теория теплоты. Термодинамика является феноменологической наукой. Она не вводит никаких конкретных представлений и специальных гипотез о строении вещества и физической природы теплоты. Ее выводы основаны на общих принципах или началах, являющихся обобщением опытных фактов.

Термодинамика — термин, не соответствующий сути. Точнее было бы название термостатика, так как ни в одно уравнение термодинамически равновесных процессов не входит время.

Молекулярная физика, напротив, исходят из представления об атомно-молекулярном строении вещества, рассматривает теплоту как беспорядочное движение атомов и молекул.

Молекулярная физика, называется **молекулярно – кинетической теорией строения вещества**. Эта теория базируется на законах классической механики. Однако число молекул в любом теле невероятно велико: в газах $\sim 10^{25}$ шт/м³, в жидкостях и твердых телах $\sim 10^{28}$ шт/м³.

Вот тут то на помощь приходит **статистический метод**. Он основан на законах вероятности и математической статистики. Дело в том, что в совокупном движении огромного числа частиц, координаты и скорости которых в любой момент случайны, появляются определенные (статистические) закономерности. **Молекулярная физика рассматривает поведение частиц в совокупности (статистически)**.

Термодинамика возникла в XIX веке как теоретическая основа начавшей развиваться теплотехники.

Её первоначальная задача — изучение закономерностей превращения тепла в работу (в тепловых машинах). Основным содержанием современной физической термодинамики является изучение закономерностей тепловой формы движущейся материи и связанных с ней физических явлений. **Тепловая форма движения материи** — это хаотическое движение атомов и молекул в макроскопических телах.

О тепловом движении можно говорить только в тех случаях, когда рассматриваемая система является макроскопической, то есть состоит из огромного числа атомов и молекул. Не имеет смысла говорить о тепловом движении, когда система состоит из одного или нескольких атомов.

Особое положение термодинамики связано с тем, что любая форма энергии при ее превращениях в конце концов переходит в тепловую форму движения материи: электрическая, механическая, химическая энергии становятся в конце концов тепловыми энергиями.

Время перехода — время релаксации. Если равновесие установилось, то система самопроизвольно не сможет выйти из него. Горячий камень опустили в воду. Наступит равновесное состояние: температуры одинаковы, и сколько не жди, температура не увеличится.

Атомная единица массы (а.е.м.) — $m_{\text{ед}}$ — единица массы, равная 1/12 массы изотопа углерода C^{12} .

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

Атомная масса химического элемента A — есть отношение массы атома этого элемента к 1/12 изотопа углерода C^{12} (**Атомная масса — безразмерная величина**).

$$m_0 = Am_{\text{ед}} \quad (12.1)$$

Количество вещества, в котором содержится число молекул, равное числу атомов в 12 г ^{12}C (изотопа углерода) называется **молем** (в 12 кг – киломолем).

Число молекул в одном моле называется **числом Авогадро**

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}.$$

Молярная масса – масса одного моля (μ)

$$\mu = A m_{\text{ед}} N_A \quad (12.2)$$

При одинаковых температурах и давлениях все газы содержат в единице объёма одинаковое число молекул. Число молекул, содержащихся в 1 м^3 при нормальных условиях, называется **числом Лошмидта**:

$$N_L = p_0/kT_0 = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

Нормальные условия: $p_0 = 10^5 \text{ Па}$; $T_0 = 273 \text{ К}$; k – постоянная Больцмана равная $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$.

2. Давление. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

Рассмотрим подробнее, что представляет собой один из основных параметров состояния давление (p). Ещё в 18 веке Даниил Бернулли предположил, что давление газа – есть следствие столкновения газовых молекул со стенками сосуда. Именно давление чаще всего является единственным сигналом присутствия газа. Вообще давление определяется по формуле:

$$p = \frac{dF_n}{dS} \quad (12.3)$$

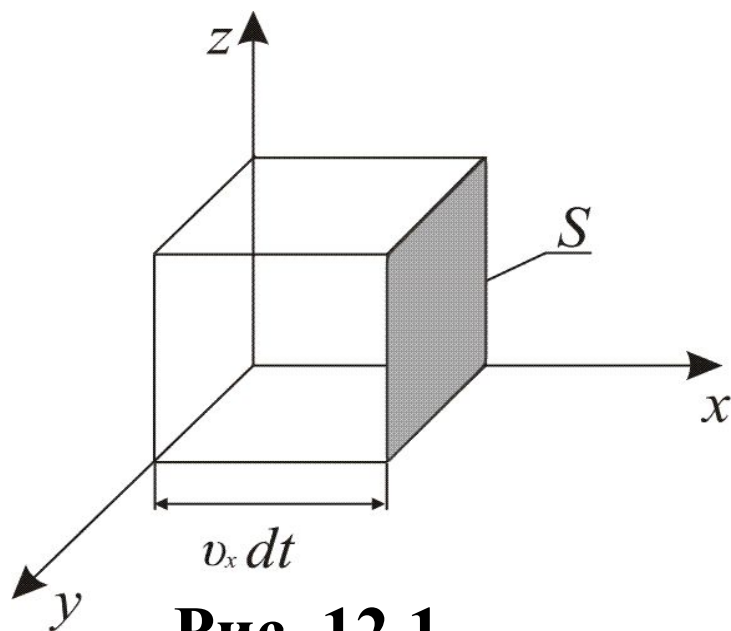


Рис. 12.1

Вычислим давление, оказываемое газом на одну из стенок сосуда (рис. 12.1). Рассуждения простейшие, но конечная формула верна. Обозначим n — концентрация молекул в сосуде; m_0 — масса одной молекулы.

Каждая молекула обладает импульсом $m_0 v_x$, но стенка получает импульс $2m_0 v_x$ (при абсолютно-упругом ударе $m_0 v_x - (-m_0 v_x) = 2m_0 v_x$). За время dt о стенку, площадью S , успеет удариться число молекул, которое заключено в объёме V .

$$n = S v_x dt. \quad (12.4)$$

Общий импульс, который получит стенка S :

$$F dt = \frac{1}{6} n 2 m_0 v_x v_x S dt = \frac{1}{3} m_0 n v_x^2 S dt. \quad (12.5)$$

Разделим обе части равенства на S и dt :

$$\frac{F}{S} = \frac{1}{3} n m_0 v_x^2 = p(\text{давление}) \quad (12.6)$$

то есть **определили давление, как силу, действующую в единицу времени на единицу площади:**

$$p = dF/dS.$$

Наивно полагать, что все молекулы подлетают к стенке S (Рис. 12.1) с одной и той же скоростью v_x .

На самом деле молекулы имеют разные скорости, направленные в разные стороны, то есть скорости газовых молекул – **случайная величина**.

Более точно **случайную величину** характеризует **среднеквадратичная величина**. Поэтому под скоростью v_x^2 понимаем среднеквадратичную скорость. Вектор скорости, направленный произвольно, можно разложить на три составляющие:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad (12.7)$$

Ни одной из этих проекций нельзя отдать предпочтение из-за хаотичного теплового движения молекул, т.е. $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$. Следовательно, на другие стенки будет точно такое же давление.

Тогда можно записать в общем случае:

$$p = \frac{1}{3} m_0 n v_{\text{KB}}^2 = \frac{2}{3} n \frac{m_0 v_{\text{KB}}^2}{2}, \quad (12.8)$$

т.е.

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m_0 v_{\text{KB}}^2}{2} = \frac{2}{3} n \langle E_k \rangle, \quad (12.9)$$

где $\langle E_k \rangle$ – средняя энергия одной молекулы. Это и есть **основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.**

Итак, давление газов определяется средней кинетической энергией поступательного движения молекул.

Почему называется основное уравнение? Давление p – макроскопический параметр, связанный с макроскопическими параметрами: массой, скоростью молекул, – основные характеристики. Иногда за основное уравнение принимают $p = nkT$.

Единицы измерения давления:

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2; 1 \text{ ат.} = 9,8 \text{ Н/см}^2 = 98066 \text{ Па} \approx 10^5 \text{ Па}$$

$$1 \text{ мм.рт.ст.} = 1 \text{ Тор} = 1/760 \text{ ат.} = 133,3 \text{ Па}$$

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}; 1 \text{ ат.} = 0,98 \text{ бар.}$$

3. Температура. Единицы изменения температуры

Приведём в соприкосновение два тела: горячее и холодное, через некоторое время их температуры сравняются. Что перешло от одного тела к другому. Раньше, во времена Ломоносова и Лавуазье считали, что носителем тепла является некоторая жидкость – теплород. На самом деле – ничего не происходит, только изменяется средняя кинетическая энергия – энергия движения молекул, из которых состоят эти тела. **Именно средняя кинетическая энергия атомов и молекул есть температура!** И следовало бы температуру измерять в джоулях. Но мы по привычке измеряем температуру в градусах.

Модель: [Изменение температуры](#)

Чтобы связать единицу энергии с градусом, Больцман ввел коэффициент пропорциональности k который впоследствии был назван его именем: k – постоянная Больцмана равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹

$$\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (12.10)$$

Формула (12.10) – для расчета на одну молекулу идеального газа.

$$kN_A = R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}} = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмольК}} \quad (12.11)$$

где R – универсальная газовая постоянная. Тогда

$$\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} N_A = k \frac{3}{2} TN_A, \quad (12.12)$$

Следовательно

$$\frac{\mu \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} RT \quad (12.13)$$

это уже для молярной массы и газа.

Так как температура определяется средней энергией движения молекул, то она, как и давление, является **статистической** величиной, то есть параметром, проявляющимся в результате совокупного действия огромного числа молекул. Поэтому не говорят: «температура одной молекулы», лучше сказать: «**энергия** одной молекулы, но температура газа».

С учетом сказанного о температуре, основное уравнение молекулярно кинетической теории можно записать по другому:

$$p = \frac{2}{3} n W_{k_1}, \quad (12.14)$$

где $W_{k_1} = \frac{3}{2} kT$. Тогда

$$p = nkT \quad (12.15)$$

В таком виде основное уравнение молекулярно – кинетической теории употребляется чаще.

Единицы измерения температуры

Так как $\frac{mv^2}{2} > 0$ всегда, то и T не может быть отрицательной величиной. Поэтому в физике была введена **абсолютная шкала температур**. В настоящее время используются следующие шкалы:

1. Шкала Кельвина. 1К – одна из основных единиц системы СИ.

2. Шкала Фаренгейта (немецкий физик 1724 г.) – точка таяния льда 32°F , точка кипения 212°F .

3. Шкала Цельсия (шведский физик 1842г.) – точка таяния льда 0°C , точка кипения 100°C .

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

Своеобразие температуры заключается в том, что она не аддитивна (аддитивный – получаемый сложением).

Несколько терминов и понятий, широко используемых в термодинамике и молекулярной физике.

Параметры состояния не остаются строго постоянными, а испытывают небольшие колебания внутри своих равновесных состояний. Такие колебания называются **флуктуациями**.

Процесс – переход из одного равновесного состояния в другое.

Релаксация – возвращение системы в равновесное состояние. Если система выведена из состояния равновесия и предоставлена самой себе, т. е. не подвержена внешним воздействиям, то самопроизвольно происходит процесс перехода к равновесному состоянию.

Если мысленно разбить тело на части, то температура всего тела не равна сумме температур его частей (длина, объём, масса, сопротивление, и так далее – аддитивные величины). Поэтому температуру нельзя измерять, сравнивая её с эталоном. Для измерения температуры издавна пользуются тем, что при изменении температуры, тела изменяют свои свойства. Поэтому для измерения температуры выбирают какое-то термометрическое вещество (ртуть, спирт и так далее) и определяют величину, характеризующую свойство вещества – **термометрическую величину** (длина столба ртути).

Интервал изменения длины столбика ртути от температуры таяния льда до температуры кипения разбили на 100 частей и $1/100$ называли градусом.

Современная термометрия основана на шкале идеального газа, где в качестве термометрической величины используют давление. Шкала газового термометра – является абсолютной ($T = 0; p = 0$).

4. Изопрцессы идеальных газов

Изопрцессы идеального газа – прцессы, при которых один из параметров остаётся неизменным.

1. Изохорический прцесс. Закон Шарля. $V = \text{const}$.

Изохорическим прцессом называется прцесс, протекающий при постоянном объёме. Поведение газа при изохорическом прцессе подчиняется закону Шарля: $P/T = \text{const}$, который формулируется так: При постоянном объёме и неизменных значениях массы газа и его молярной массы, отношение давления газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным.

График изохорического прцесса на pT диаграмме называется **изохорой** (рис. 12.2). Полезно знать график изохорического прцесса на pT и VT диаграммах.

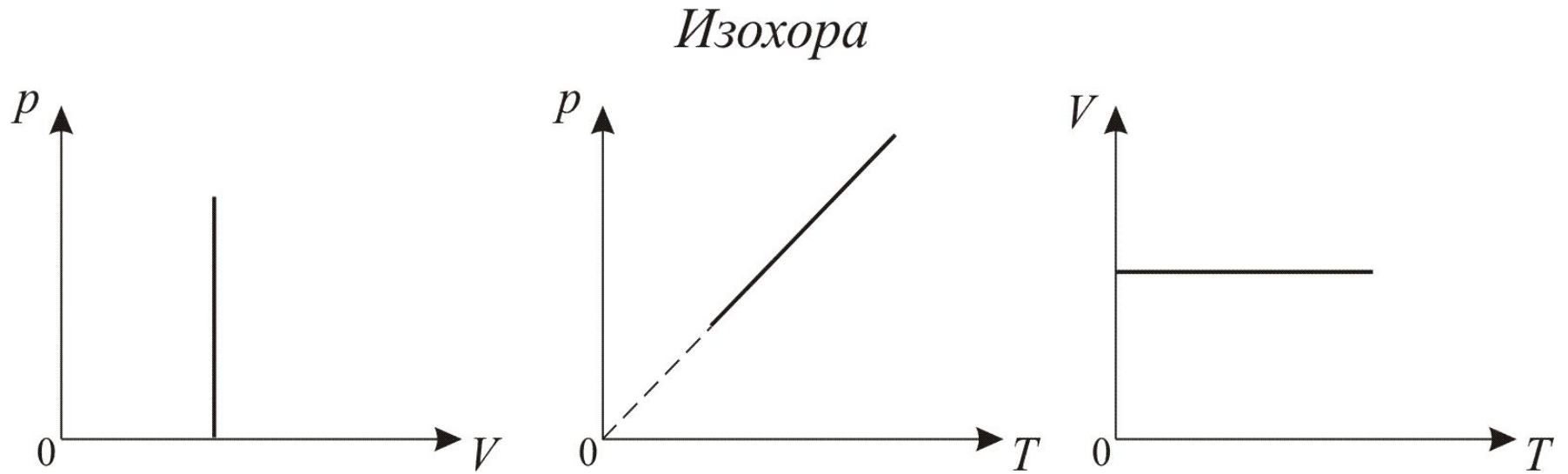


Рис. 12.2

Уравнение изохоры

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (12.16)$$

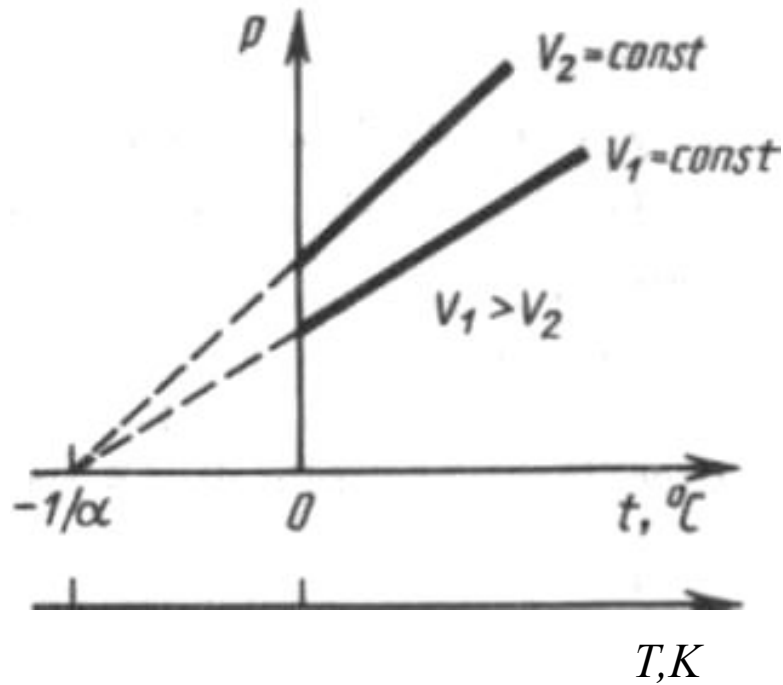


Рис. 12.3

Если температура газа выражена в градусах Цельсия, то уравнение изохорического процесса записывается в виде

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad (12.17)$$

где V_0 – давление при 0°C по Цельсию; α – температурный коэффициент давления газа равен $1/273$ град $^{-1}$. График такой зависимости на pT диаграмме имеет вид, указанный на рис. 12.3.

2. Изобарический процесс. Закон Гей – Люссака.
 $p = \text{const}$. Изобарическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном давлении. Поведение газа при изобарическом процессе подчиняется закону Гей – Люссака: $V/T = \text{const}$, который формулируется так: при постоянном давлении и неизменных значениях массы газа и его молярной массы, отношение объёма газа к его абсолютной температуре остаётся постоянным.

График изобарического процесса на V/T диаграмме называется **изобарой** (рис. 12.4). Полезно знать графики изобарического процесса на pV и pT диаграммах.

Модель: Закон Гей-

Изобара

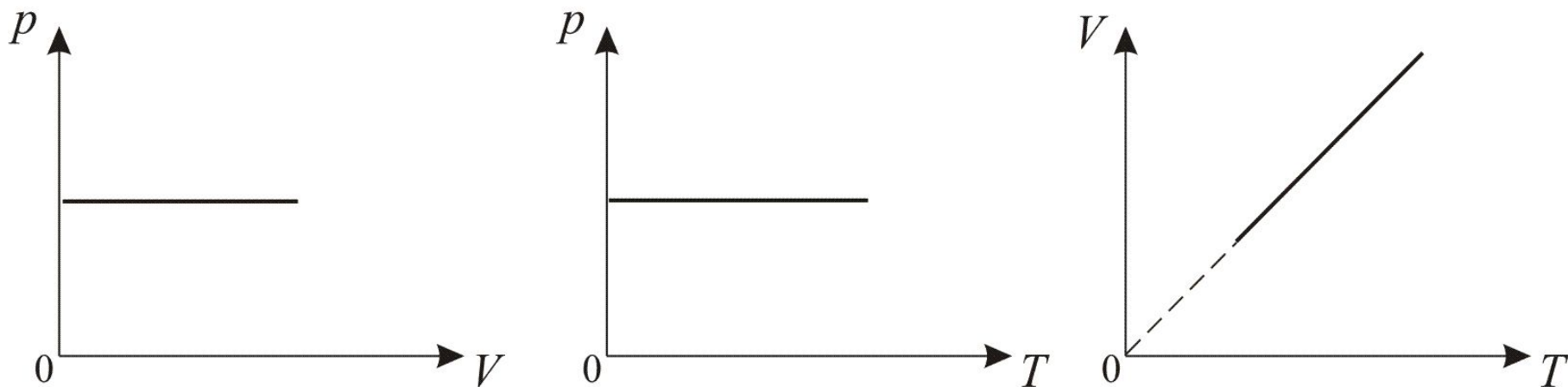


Рис. 12.4

Уравнение изобары

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

(12.18)

Модель: Тепловое расширение

ТОП

Если температура газа выражена в градусах Цельсия, то уравнение изобарического процесса записывается в виде

$$p = p_0(1 + \alpha t), \quad (12.19)$$

где p_0 – давление при 0°C по Цельсию; α – температурный коэффициент давления газа равен $1/273 \text{ град}^{-1}$. График такой зависимости на V/T диаграмме имеет вид, указанный на рисунке 12.5.

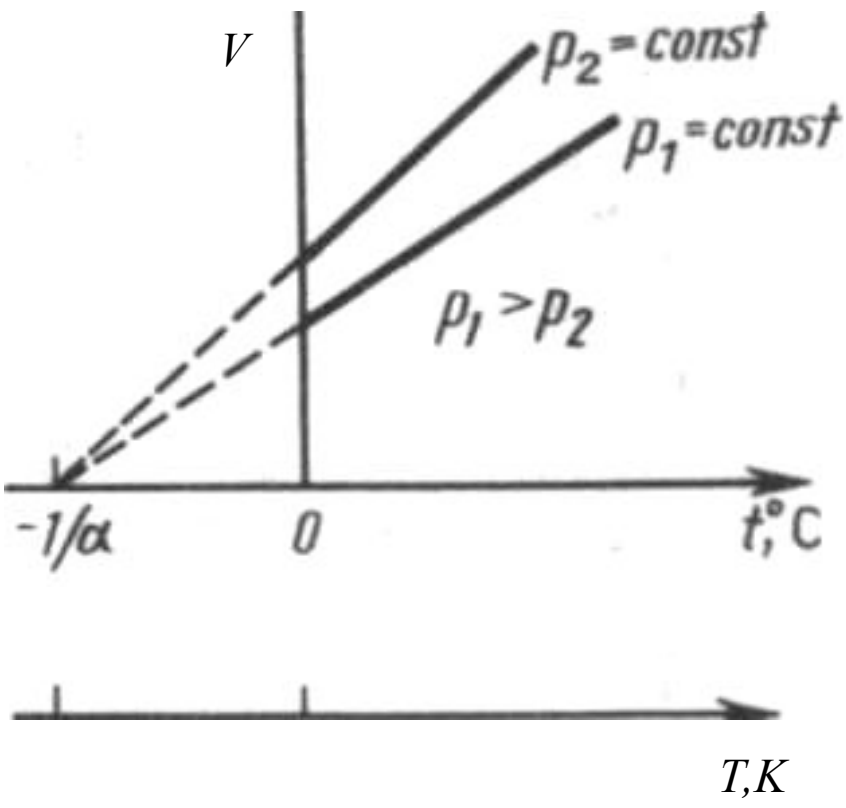


Рис. 12.5

3. Изотермический процесс. Закон Бойля-Мариотта. $T = \text{const}$.

Поведение идеального газа при изотермическом процессе подчиняется закону Бойля – Мариотта: $pV = \text{const}$, который формулируется так: при постоянной температуре и неизменных значениях массы газа и его молярной массы, произведение объёма газа на его давление остаётся постоянным. График изотермического процесса на pV -диаграмме называется **изотермой** (рис. 12.6).

Изотерма

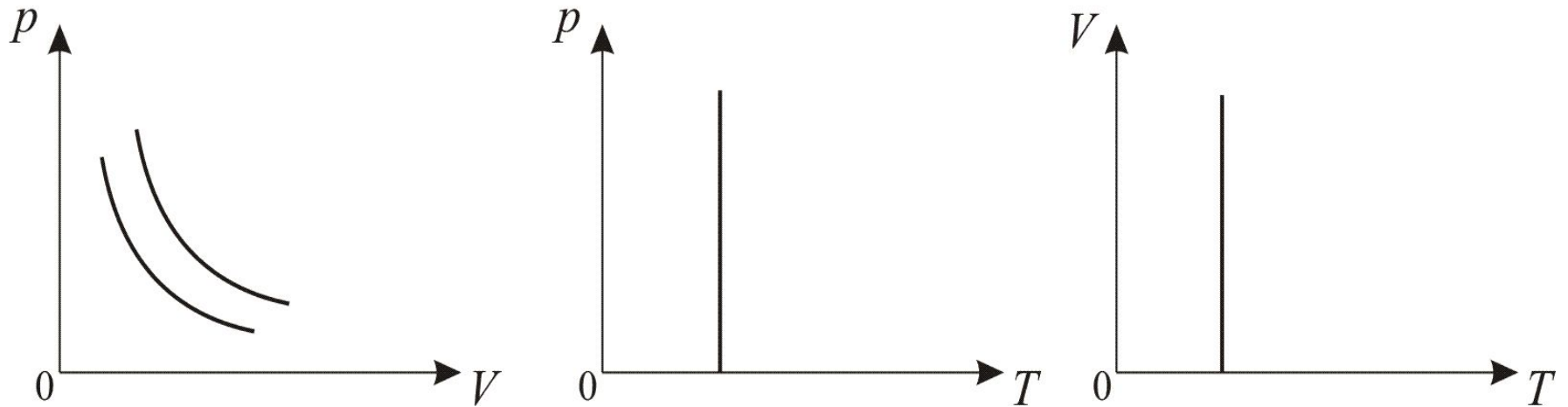


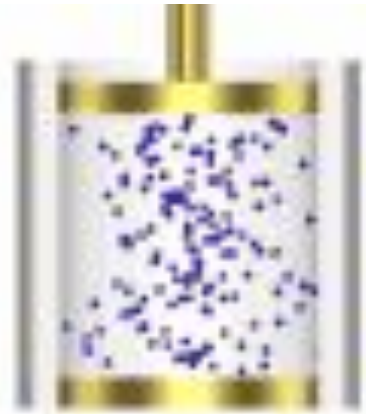
Рис. 12.6

Полезно знать графики изотермического процесса на pV и pT диаграммах. Уравнение изотермы

$$p_1 V_1 = p_2 V_2. \quad (12.20)$$

4. Адиабатический процесс (изоэнтропийный).

Адиабатический процесс – термодинамический процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой.



5. Политропический процесс.

Политропический процесс – общий случай всех перечисленных выше процессов. Процесс, при котором теплоёмкость газа остаётся постоянной.

6. Закон Авогадро.

При одинаковых давлениях и одинаковых температурах, в равных объёмах различных идеальных газов содержится одинаковое число молекул. **В одном моле различных веществ** содержится

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул (число Авогадро).}$$

7. Закон Дальтона.

Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений p , входящих в неё газов

$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$ (p_1 – давление, которое оказывал бы определённый газ из смеси, если бы он занимал весь объём).

8. Объединённый газовый закон (Закон Клапейрона).

В соответствии с законами Бойля – Мариотта (12.20) и Гей – Люссака (12.18) можно сделать заключение, что для данной массы газа

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \text{ или } \frac{pV}{T} = \text{const.} \quad (12.22)$$

5. Уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона)

В молекулярно-кинетической теории пользуются моделью **идеального газа**, удовлетворяющей следующим условиям:

- 1) собственный объём молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объёмом сосуда;
- 2) **между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;**
- 3) 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. Кроме того, внося поправки, учитывающие собственный объем молекул газа и действующие молекулярные силы, можно перейти к теории реальных газов.

Уравнение, связывающее основные параметры состояния идеального газа вывел великий русский ученый Д.И. Менделеев. Он объединил известные вам законы Бойля-Мариотта, Гей – Люсака и Шарля с законом Авогадро.

Уравнение, связывающее все эти законы, называется **уравнением Менделеева–Клапейрона** и записывается так:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \quad (12.23)$$

где m – масса газа; μ – молярная масса газа; R – универсальная газовая постоянная; V – объём газа; $\frac{m}{\mu}$ – число молей. Для одного моля можно записать $pV_{\mu} = RT$, или если обозначим $\frac{m}{V} = \rho$ – плотность газа, то

$$p = \frac{m}{\mu V} RT = \frac{\rho}{\mu} RT. \quad (12.24)$$

Если рассматривать смесь газов, находящихся в объёме V при температуре T , то они имеют молярные массы и массы газов, заполняющие объём (μ_1, m_1, μ_2, m_2). Мы вводим понятие – парциальное давление. Давление, которое оказывал бы данный газ, если бы он один занимал весь объём. Тогда:

$$p_1 = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V}; \quad p_2 = \frac{m_2 RT}{\mu_2 V} \quad (12.25)$$

и так далее.

Согласно закону Дальтона: полное давление газа равно сумме парциальных давлений всех газов, входящих в смесь $p=p_1+p_2+\dots+p_n$. Отсюда, с учетом вышеизложенного, можно записать

$$pV = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_n}{\mu_n} \right) RT \quad (12.26)$$

– это уравнение Менделеева–Клапейрона для смеси газов.

