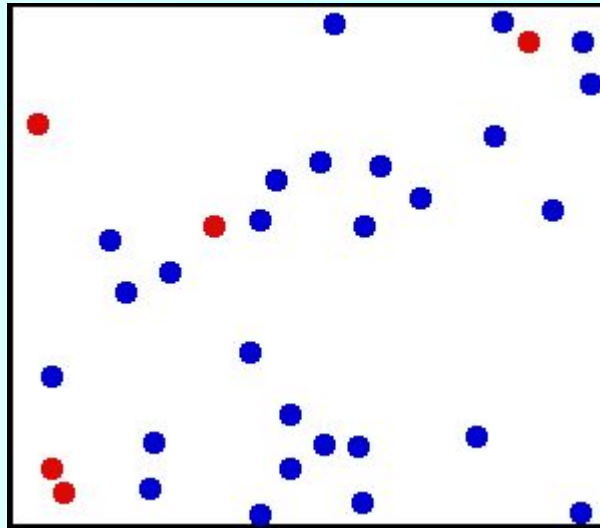


**ОСНОВЫ  
МОЛЕКУЛЯРНО-  
КИНЕТИЧЕСКОЙ  
ТЕОРИИ И  
ТЕРМОДИНАМИКИ**

# Особенности теплового движения молекул

1. **Хаотичность** – ни одно направление движения молекул не выделяется среди других направлений.
2. Существование **обмена энергий** между молекулами.



*Молекулы многоатомных газов нельзя рассматривать как материальные точки.*

***Необходимо учитывать вращательное движение молекул и число степеней свободы этих молекул.***

Для описания поступательного движения используются три независимых компоненты энергии:

$$E_{\text{пост}} = \frac{mV_x^2}{2} + \frac{mV_y^2}{2} + \frac{mV_z^2}{2}$$

Для описания вращательного движения используются три независимых компоненты энергии:

$$E_{\text{вращ}} = \frac{I\omega_x^2}{2} + \frac{I\omega_y^2}{2} + \frac{I\omega_z^2}{2}$$

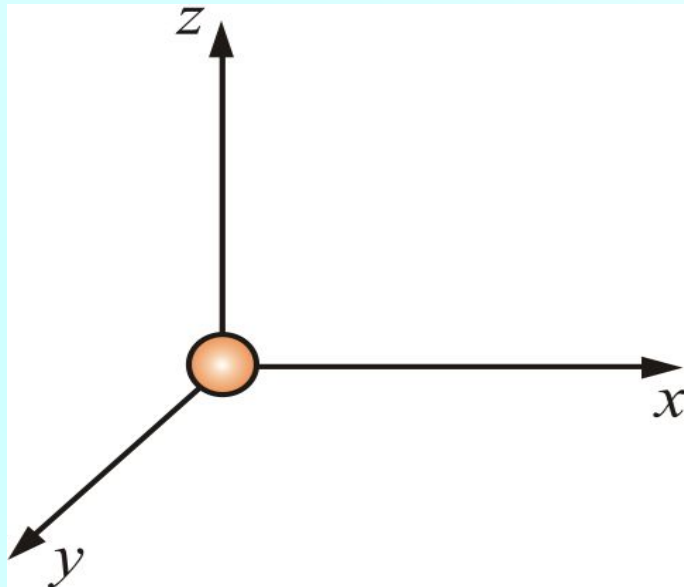
Для описания колебательного движения необходимо разделить это движение на простые колебания вдоль определенных направлений. Если каждое колебание гармоническое, то его можно описать при помощи формулы

$$x = x_0 \sin \omega t$$

Т.о. для описания отдельного прямолинейного колебания атомов необходимо задать две величины: частоту колебаний и амплитуду колебаний  $x_0$ . Эти две величины **независимы**.

**Число степени свободы** называется число независимых переменных, определяющих положение тела в пространстве и обозначается  $i$

$$i = 3$$



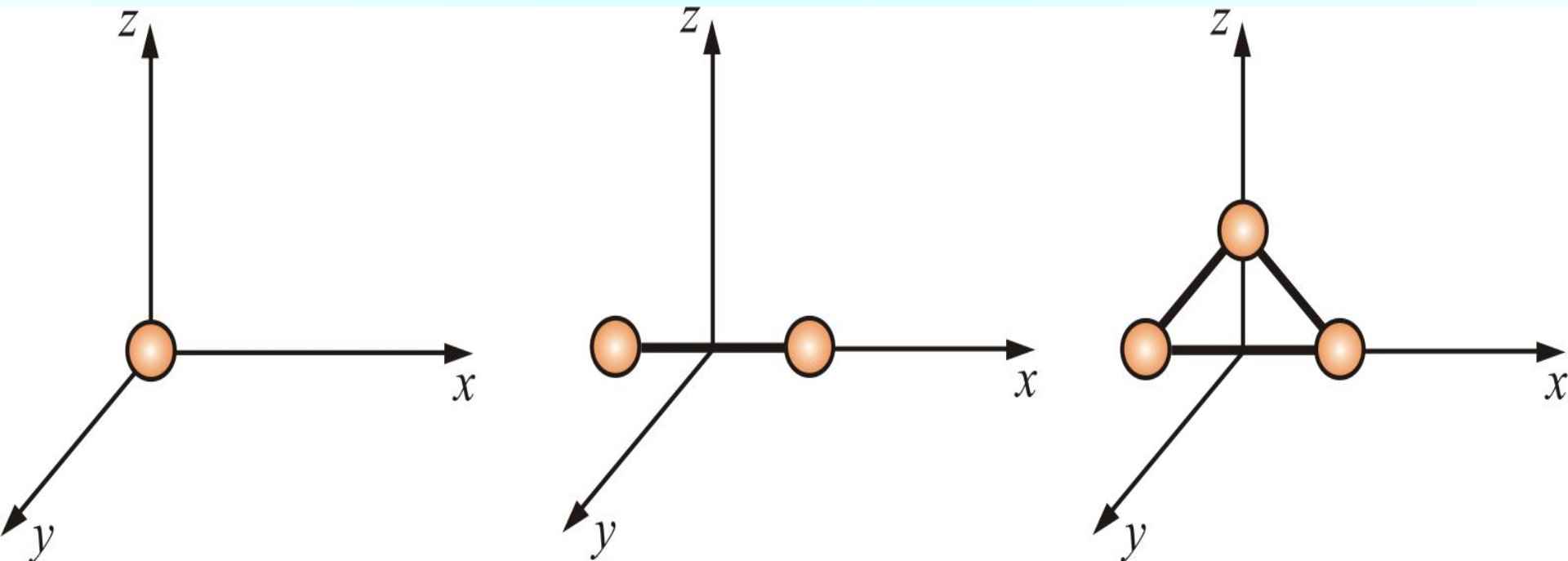
Как видно, **положение материальной точки (одноатомной молекулы) задаётся тремя координатами, ПОЭТОМУ она имеет три степени свободы:  $i = 3$**

У системы из  $N$  невзаимодействующих материальных точек имеется  $3N$  степеней свободы.

Если между 2-мя точками имеется жесткая связь, устанавливающая неизменное взаимное расположение точек, то число степеней свободы уменьшается на 1 и становится равным 5.

Если 2 точки связаны друг с другом упругими силами, то расстояние между ними может меняться, поэтому число степеней свободы снова будет равно 6. Расстояние между точками описывает колебания между точками около равновесного положения. Поэтому данную степень свободы называют колебательной.

*Многоатомная* молекула может ещё и вращаться. Например, у двухатомных молекул вращательное движение можно разложить на два независимых вращения, а любое вращение можно разложить на три вращательных движения вокруг взаимно перпендикулярных осей.



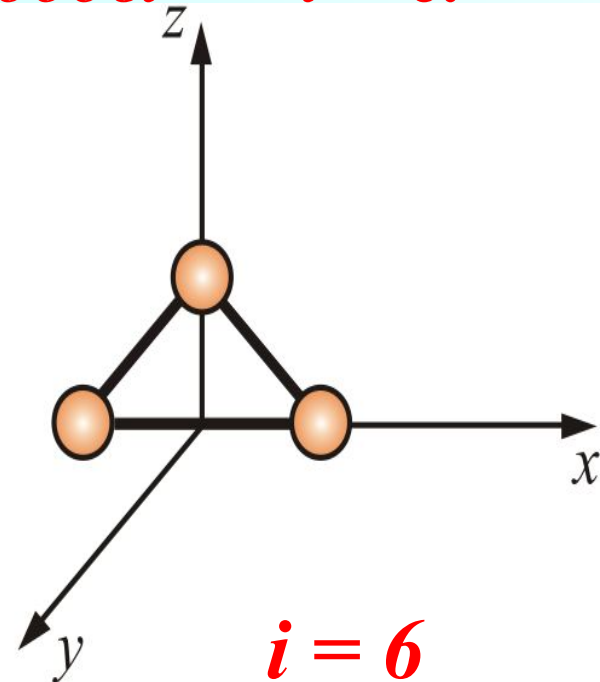
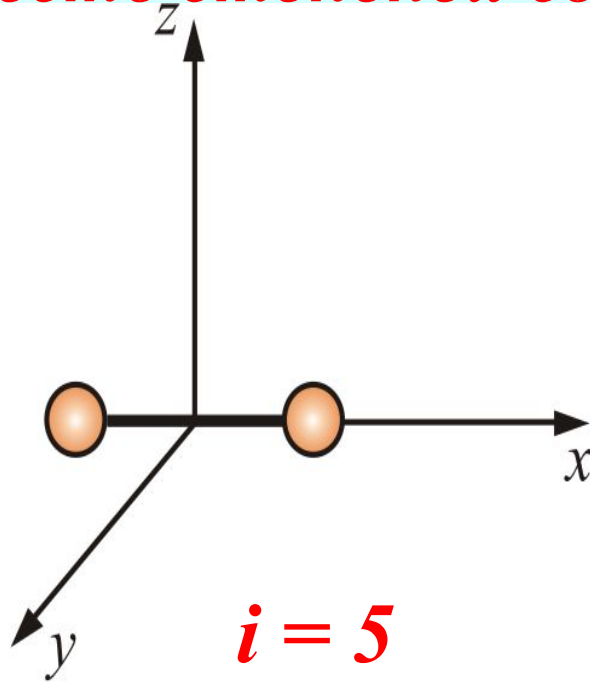
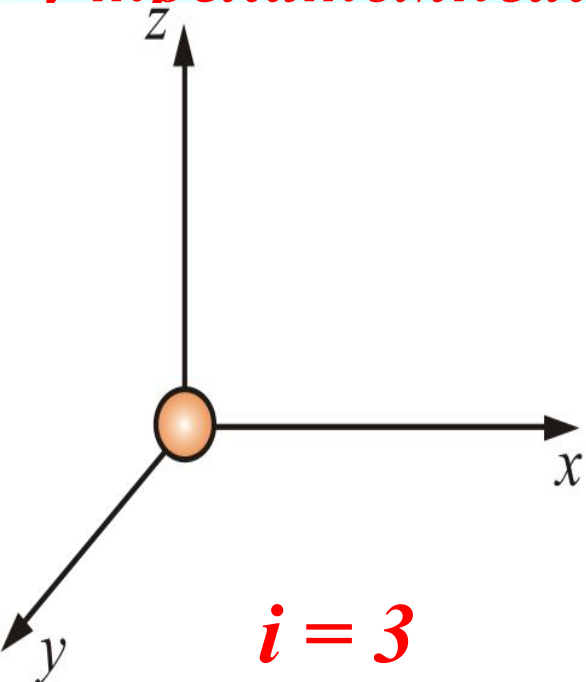
Но для двухатомных молекул вращение вокруг оси **x** не изменит её положение в пространстве, а момент инерции относительно этой оси равен нулю.



*У двухатомных молекул пять степеней свободы*

$$i = 5,$$

*в трёхатомных шесть степеней свободы  $i = 6$ .*



У системы из  $N$  упруго связанных точек имеется  $3N$  степеней свободы, из которых:

$3$  степени – отвечают движению центра масс,

$3$  степени – описывают вращение системы точек вокруг центра масс - это **вращательные степени свободы**,

оставшиеся  $3N-6$  степеней - описывают колебания точек около равновесных положений – это **колебательные степени свободы**.

Теперь рассмотрим **молекулы**. При определении числа степеней свободы молекулы входящие в нее атомы надо рассматривать как материальные точки.

Гелий He, неон Ne, аргон Ar – одноатомные газы.

У **двухатомной молекулы** с жесткой связью между атомами имеется **5** степеней свободы.

Из них :

**3 степени – поступательные** - они определяют положение центра масс

и **2 степени – вращательные** - они задают направление в пространстве линии, проходящей через два атома, и характеризуют вращение молекулы вокруг двух взаимно перпендикулярных осей, ортогональных к указанной линии.

Молекулами с жесткой связью являются  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , воздух.

Если два атома в двухатомной молекуле связаны не жестко, а упруго, то расстояние между атомами может меняться и тогда степеней свободы будет **6**.

**6** - ая степень свободы описывает колебания двух атомов около их равновесного положения, поэтому ее называют колебательной степенью.

У **трехатомной молекулы** с жесткими связями имеется **6** степеней свободы, как у твердого тела (**3** – **поступательные степени** и **3** – **вращательные степени**).

Пример – вода  $\text{H}_2\text{O}$ .

**6** степеней свободы имеет и **любая многоатомная молекула** с жесткими связями.

Пример – аммиак  $\text{NH}_3$ .



При взаимных столкновениях молекул возможен обмен их энергиями и превращение энергии вращательного движения в энергию поступательного движения и обратно. Таким путём установили равновесие между значениями средних энергий поступательного и вращательного движения молекул.

# Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы

*Больцман доказал, что, средняя энергия*  
 $\langle K \rangle$

*приходящаяся на одну степень*

*свободы равна*  $\frac{1}{2}kT.$

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2}kT.$$

*У одноатомной молекулы*  $i = 3$ , тогда

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (4.4.2)$$

*для двухатомных молекул*  $i = 5$

$$\langle K \rangle = \frac{5}{2} kT, \quad (4.4.3)$$

*для трёхатомных молекул*  $i = 6$

$$\langle K \rangle = \frac{6}{2} kT. \quad (4.4.4)$$



*На среднюю кинетическую энергию молекулы, имеющей  $i$ -степеней свободы приходится*

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

(4.4.5)

*Это и есть закон Больцмана о равномерном распределении средней кинетической энергии по степеням свободы.*

Здесь  $i = i_{\text{п}} + i_{\text{вр}} + i_{\text{кол}}$  (4.4.6)

# Взаимодействие молекул, энергия связи молекул

Характер и величина силы взаимодействия между молекулами зависят от расстояния между ними. Установлено, что на малых расстояниях молекулы **отталкиваются** друг от друга, а на больших — **притягиваются**.

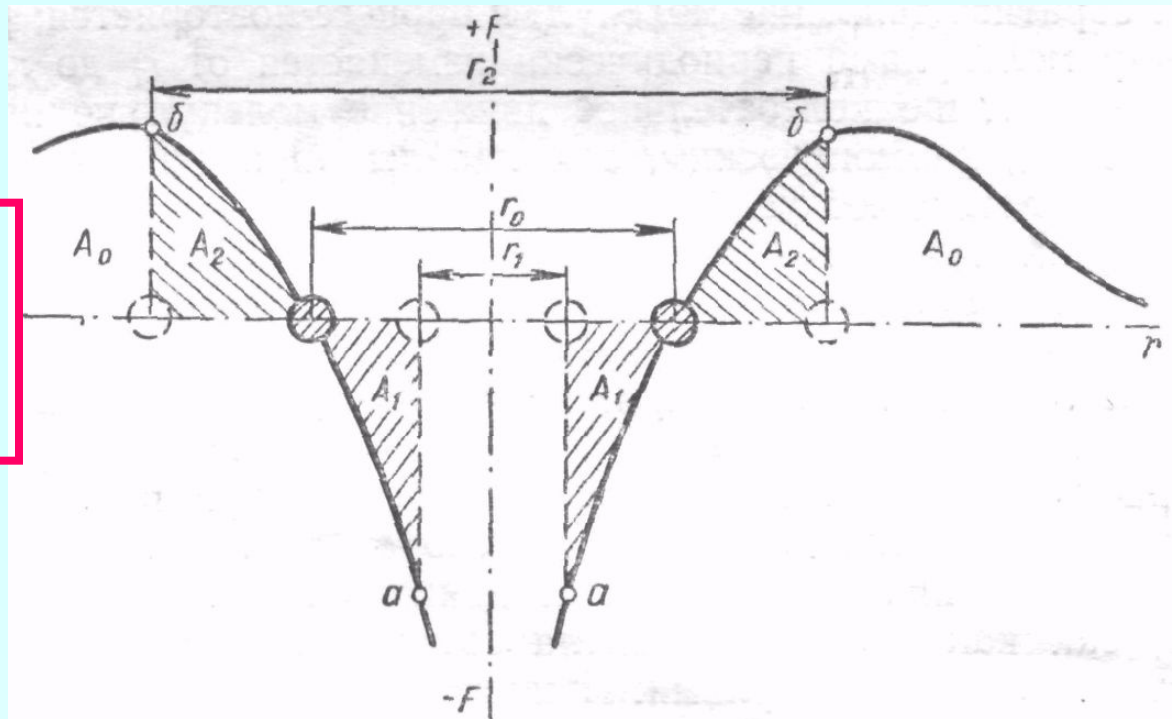


Рис.1 Зависимость силы  $F$  взаимодействия  $2^x$  молекул от расстояния  $r$  между ними

- $r = r_0$  — силы притяжения и отталкивания равны
- $r < r_0$  — преобладают силы **отталкивания**
- $r > r_0$  — преобладают силы **притяжения**

колебательное движение молекул не является, вообще говоря, гармоническим, так как действующие на молекулы силы не удовлетворяют условию линейности  $F = -kx$

Лишь при малых амплитудах колебаний колебания будут близки к гармоническим.

Действительная картина колебательных движений в веществе гораздо сложнее, так как каждая молекула одновременно взаимодействует со многими другими молекулами. При этом, в конечном счете, движение молекул является беспорядочным, т. е. направления колебательных движений различных молекул равномерно распределены в пространстве, а одной молекулы — изменяется с течением времени совершенно беспорядочно.

Для характеристики различных состояний вещества важно установить, насколько прочно связана между собой каждая пара взаимодействующих друг с другом молекул. Эту связь можно оценить по величине работы, которую необходимо затратить, чтобы «оторвать» молекулы друг от друга, или, как говорят, удалить их на бесконечно большие расстояния друг от друга ( $A_0$  на рис.1).

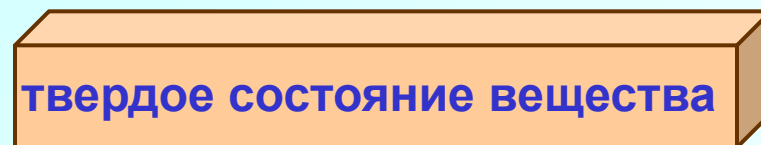
Работа, необходимая для отрыва молекул друг от друга, может быть сообщена им различными способами; в частности, связь между парой взаимодействующих молекул может быть разрушена тепловым столкновением с другими молекулами.

$E_{\text{ср кин}}$  **теплового движения пропорциональна  $T$ -ре,**

при очень высоких температурах тепловые столкновения разрушают всякую связь между молекулами;



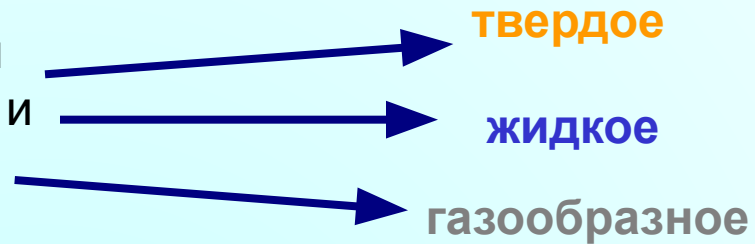
При низких температурах, когда работа отрыва молекул друг от друга значительно больше  $E_{\text{ср кин}}$  теплового движения, вероятность разрушения связи между молекулами очень мала и эта связь может сохраняться долго:



**Жидкое состояние вещества** является промежуточным.

# Агрегатные состояния и фазовые переходы. Равновесные и неравновесные состояния и процессы

агрегатные состояния определяются соотношением величин энергии связи и собственной энергии частиц



Физические величины, характеризующие то или иное состояние вещества, называют **параметрами состояния**.



Если между параметрами состояния существует какое-нибудь определенное однозначное соотношение, которое сохраняется при переходе из одного состояния в другое, то это соотношение называется **уравнением состояния**.

$$pV/T = \text{const}$$

для разреженных газов соблюдается уравнение связывающее между собой значения **объема, давления и температуры** для различных состояний данной массы газообразного вещества

## Выделяют два вида переходов вещества из одного состояния в другое

1) переходы, при которых меняются только численные значения параметров, характеризующих состояние вещества (объема, давления, температуры и др.), но состав, строение вещества, его агрегатное состояние не изменяются. Такими переходами являются сжатие, расширение, нагревание газов, а также твердых и жидких тел при условии, что эти тела остаются твердыми, жидкими или газообразными, и, кроме того, в них не происходит заметных изменений в составе, структуре и физических свойствах;

2) переходы, при которых происходит изменение или агрегатного состояния вещества или существенные изменения в составе, строении и физических свойствах вещества. Такие переходы называются фазовыми переходами; к ним относятся испарение и конденсация, плавление и отвердевание, кристаллизация и перекристаллизация, переходы металлов в сверхпроводящее состояние и т. д.

# Термодинамическая система

**Термодинамической системой** называется всякая физическая система, состоящая из большого числа частиц — атомов и молекул, которые совершают беспорядочное тепловое движение и, взаимодействуя между собой, обмениваются энергиями.

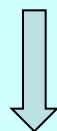
Параметры состояния – 1) **температура** 2) **объем**, который занимает система, и 3) **внешнее давление** (или внешние силы, действующими на систему).

Важное свойство термодинамических систем - существование у них **равновесных состояний**, в которых они могут пребывать сколь угодно долго.

Состояния изолированных термодинамических систем, в которых они, несмотря на отсутствие внешних воздействий, не могут пребывать в течение конечных промежутков времени, называются **неравновесными**

Время перехода из неравновесного состояния в равновесное называется **временем релаксации**.

Для некоторых систем существуют такие состояния, называемые **метастабильными**, в которых эти системы могут находиться относительно долгое время, но как только на систему будет оказано внешнее воздействие определенного характера, происходит самопроизвольный скачкообразный переход к равновесному состоянию.



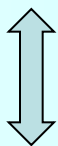
метастабильное состояние характеризуется тем, что при выводе из этого состояния система не только не возвращается к ней, но, наоборот, еще более отходит от нее, скачком переходя в существующее для этой системы равновесное состояние.



**Процесс** - переход физической системы из одного («начального») состояния и другое («конечное») через какую-то последовательность промежуточных состояний.

Если начальное и конечное состояния системы, а также все промежуточные состояния являются равновесными, то такой процесс называется **равновесным процессом**

Если же при переходе системы из одного состояния в другое все промежуточные состояния или хотя бы некоторые из них являются неравновесными, то весь процесс перехода называется **неравновесным процессом**.



**Обратимы**, т. е. их можно провести в обратном направлении (от «конечного» состояния в «начальное») в точности через те же промежуточные состояния, через которые проходила система от начального к конечному состоянию



**Необратимы**, т.е их нельзя провести в обратном направлении через те же промежуточные состояния

## Основные условия, необходимые для того, чтобы процесс был обратимым

- 1) процесс должен протекать настолько медленно, чтобы каждое промежуточное состояние системы было бы равновесным;
- 2) в системе должно отсутствовать внутреннее трение, т.е. одностороннее превращение механической энергии в тепловую;
- 3) в системе не должны происходить односторонние химические реакции, например горение;
- 4) разность температур между соприкасающимися телами внутри системы, а также между системой и окружающими телами должна быть бесконечно малой.

В частности, если система получает теплоту из окружающей среды, то температура источника тепла должна быть больше температуры системы также на бесконечно малую величину. Благодаря этому процесс теплопередачи протекает бесконечно медленно и поэтому будет равновесным процессом.

# Внутренняя энергия термодинамической системы

**Внутренней энергией** любого тела называется энергия этого тела за вычетом кинетической энергии тела как целого и потенциальной энергии тела во внешнем поле сил.

Энергия, связанная с внутренними движениями частиц системы и их взаимодействиями между собой, называется *внутренней*.

Величина внутренней энергии складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул и потенциальной энергии их взаимного расположения:

$$U = E_{\text{кин}} + E_{\text{вз}}$$

Для идеального газа, состоящего из  $N$  молекул:

$$U = N \frac{i}{2} kT$$

Внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния, т. е. в каждом определенном состоянии система обладает вполне определенным значением внутренней энергии.

Обратное утверждение было бы неверным: при данной внутренней энергии система может находиться в различных состояниях.

Допустим, что система переходит из состояния с энергией  $U_1$  в состояние с энергией  $U_2$ . Изменение внутренней энергии системы может произойти, если:

- 1) система получает извне или отдает окружающим телам некоторую энергию  $\Delta E$  в какой-нибудь форме или
- 2) система совершает работу  $A$  против действующих на нее внешних сил (или внешние силы, изменяя относительное расположение составных частей системы, совершают некоторую работу  $A$ ).

**Внешняя работа** - работа, которую совершают силы, приложенные системой к окружающим телам.

Понятно, что в общем случае термодинамическая система может обладать как внутренней, так и механической энергией и разные системы могут обмениваться этими видами энергии.

### *Обмен*

*механической энергией* характеризуется *совершённой работой  $A$* , а *обмен внутренней энергией* – *количеством переданного тепла  $Q$* .

Способ передачи энергии, связанный с изменением внешних макропараметров системы, называется работой;

без изменения внешних макропараметров, но связанный с изменением нового термодинамического параметра (энтропии), называется теплообменом.

Затрачиваемая работа ( $A$ ) может пойти на увеличение любого вида энергии; количество теплоты ( $Q$ ) может пойти непосредственно только на увеличение внутренней энергии системы.

$A$  и  $Q$  – имеют размерность энергии – Джоуль; не являются видами энергии, а представляют собой два различных способа передачи энергии и характеризуют процесс энергообмена между системами.

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида процесса перехода и равно на основании закона сохранения энергии:

$$U_2 - U_1 = \Delta Q - (\pm A)$$

Внутренняя энергия системы уменьшается ( $U_2 < U_1$ ), если система **отдает** в окружающую среду энергию  $\Delta U$ , а также если система совершает положительную работу  $A$ .

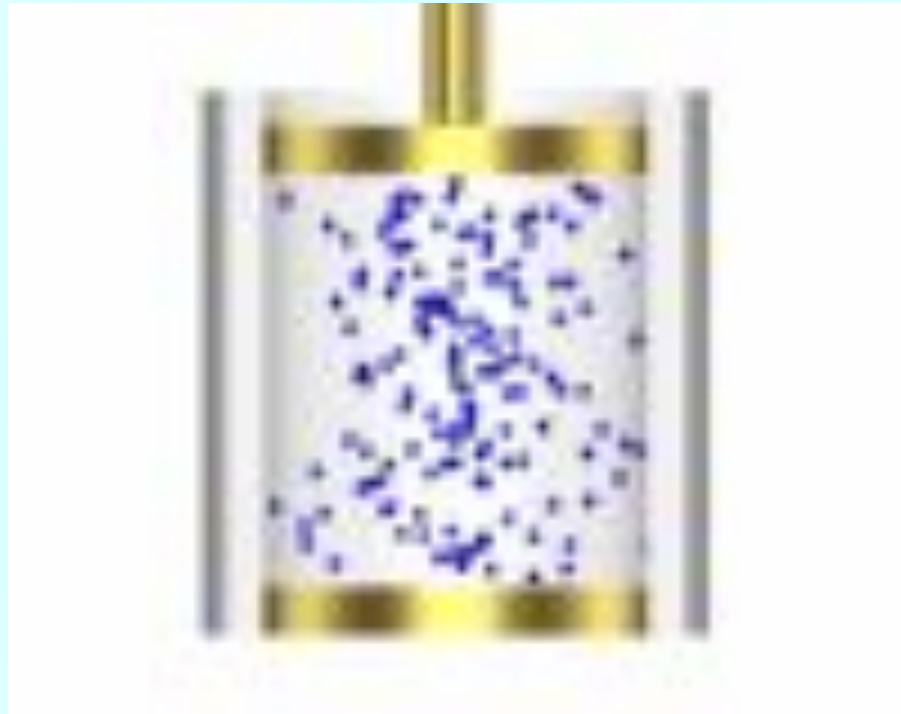
Внутренняя энергия системы увеличивается, если она **получает** энергию извне и если положительную работу совершают внешние силы, действующие на систему.

Закон сохранения энергии для систем, в которых существенную роль играют тепловые процессы, называется *первым началом термодинамики*:

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

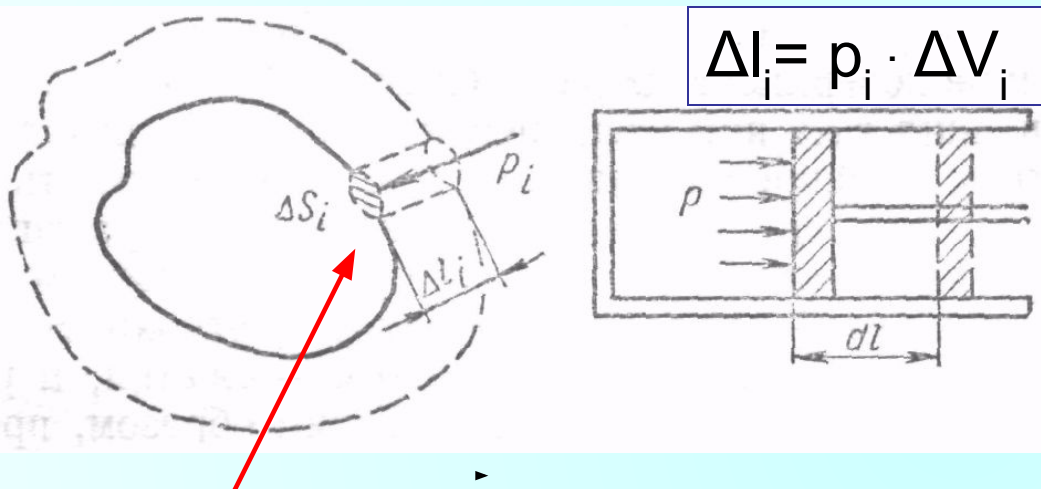
$$\delta Q = dU + \delta A$$





# Внешняя работа системы

Первый закон термодинамики связывает между собой: 1) изменение внутренней энергии системы, 2) количество поступающей в систему или отводимой от нее теплоты и 3) совершаемую внешнюю работу.



$$\Delta l_i = p_i \cdot \Delta V_i$$

для разреженных газов  
выражение для внутренней энергии для 1 моля:

$$U = N \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT$$

работа в месте расположения  
площадки  $\Delta S_i$

$$\Delta A_i = p_i \cdot \Delta S_i$$

$$\Delta V_i = \Delta l_i \cdot \Delta S_i$$

работа расширения системы

$$\Delta A = \sum p_i \cdot \Delta V_i$$

$p = \text{const}$

$$dA = F dl = p \cdot S dl = p dV$$

$$S dl = dV$$

изменение объема системы

$$A = p(V_2 - V_1)$$

$$A = \sum_{V_1}^{V_2} p_i \Delta V_i \quad \text{или}$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$