Молекулярная физика

и

термодинамика

2015б

ФТШ – 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

В данной брошюре приведены конспекты лекций, читаемых А. М. Минарским в десятых классах. В составлении и подборе конспектов принимали участие ученики 2015б: Н. Сторожилова, А. Яценко, Е. Смирнова, А. Шалагин и др.

Компьютерный вариант сборника подготовлен И. Цюцюрупой и А. Шалагиным.

Содержание

1 Микро- и макрохарактеристики. Соотношения между ними

Молекулярная физика — раздел физики, изучающий микроскопическое движение молекул и эффекты, с этим связанные.

Макрохарактеристики — параметры тела, не требующие знаний о молекулярном строении вещества для своего описания. Например, M – масса тела, V – его объем.

Микрохарактеристики — параметры тела, существенно использующие молекулярную структуру для своего описания.

Основные постулаты молекулярно-кинетической теории (МКТ):

Постулат 1 *В большинстве случаев вещество состоит из огромного числа микроскопических структурных частиц — молекул или атомов (в условиях, не сильно отличающихся от нормальных).*

Постулат 2 *Все частицы находятся в непрерывном хаотическом движении.*

Таблица 1: Соотношения между макро- и микрохарактеристиками

Макро-	Микро-	Соотношения
масса тела M	масса частицы m_1	$M = m_1 N$
объем V	число частиц N	$n = \dfrac{N}{V}$
плотность ρ	концентрация n	$\rho = \dfrac{M}{V} = \dfrac{m_1 N}{V} = m_1 n$
кол-во вещества ν		$\nu = \dfrac{N}{N_A} = \dfrac{m}{\mu}$
молярная масса μ		$\mu = m_1 N_A$
температура $T_{\text{макро}}$	температура $T_{\text{микро}}$	$\dfrac{3}{2} k T_{\text{микро}} = \bar{E}_1$
	ср. кин. энергия частицы $\bar{E}_1$	$\bar{E}_1 = \dfrac{m_1 \bar{v}^2}{2}$
	длина св. пробега λ	
	время св. пробега τ	
	радиус частицы r_0	

Величина $k = 1,38 \times 10^{-23}$ Дж$/K$ называется постоянной Больцмана, $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$ — постоянной Авогадро. Их произведение

$R = kN_A = 8,31\,\text{Дж}/(\text{моль}\cdot K)$ называется универсальной газовой постоянной.

Нагретость — свойство тела создавать тепло.

Макроскопическая температура $T_{\text{макро}}$ — мера нагретости тела.

Микроскопическая температура $T_{\text{микро}}$ — мера средней кинетической энергии поступательного движения молекул. Можно считать, что макроскопическая температура — однозначная функция микроскопической.

2 Термодинамическое равновесие

В механике состояние системы в момент времени определяется заданием координат и импульсов всех входящих в нее частиц. Понимаемое в таком смысле состояние мы будем называть *микроскопическим состоянием* системы или ее *микросостоянием.* Наряду с ним можно рассматривать *макроскопическое состояние* или *макросостояние*, характеризуемое заданием только макроскопических параметров. Одному и тому же макросостоянию системы может соответствовать множество ее различных микросостояний. В термодинамике рассматриваются только макроскопические состояния, которые в дальнейшем будем называть просто состояниями.

Состояние называется стационарным, если все макроскопические параметры системы не меняются со временем. Стационарное состояние может поддерживаться внешними по отношению к системе процессами. Например, неизменный во времени перепад температур между концами стержня можно создать, нагревая все время один его конец и охлаждая другой.

Если стационарность состояния не обусловлена внешними процессами, то состояние называется равновесным или состоянием термодинамического равновесия. Когда макроскопическая система находится в состоянии термодинамического равновесия, то все макроскопические части, на которые можно мысленно или реально разбить эту систему, также находятся в равновесии как сами по себе, так и друг с другом.

Изолированная система — система, не обменивающаяся энергией и веществом с внешними телами.

Постулат 3 (на основе опытных фактов) *Любая изолированная система рано или поздно приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно из него выйти не может.*

Опыт показывает, что в состоянии равновесия не все макроскопические параметры, которые можно использовать для описания системы, являются независимыми. Независимы только внешние параметры. Например, если некоторое количество газа находится в сосуде определенного объема при некоторой температуре, то его давление имеет вполне определенное значение, которое однозначно выражается через объем и температуру газа. Другими словами, для определенного количества газа давление является функцией объема и температуры.

3 Кинетическая температура. Скорость. Длина и время свободного пробега

4 Давление газа согласно молекулярно-кинетической теории. Идеальный газ

У разреженного газа расстояние между молекулами во много раз превышает их размеры. В этом случае взаимодействие между молекулами пренебрежимо мало и кинетическая энергия молекул много больше потенциальной энергии взаимодействия. Вместо реального газа, между молекулами которого действуют сложные силы взаимодействия, мы будем рассматривать его физическую модель, которую назовем идеальным газом.

Определение 1 *Идеальный газ — газ такой, что размерами его молекул и потенциальной энергией их взаимодействия можно пренебречь.*

Особенностью идеального газа является то, что его внутренняя энергия пропорциональна абсолютной температуре и не зависит от объема, занимаемого газом. Как и во всех случаях использования физических моделей, применимость модели идеального газа к реальному газу зависит не только от свойств самого газа, но и от характера вопроса, на который требуется найти ответ. Такая модель не позволяет описать особенности поведения различных газов, но выделяет общие свойства для всех газов. Идеальный газ удовлетворяет условиям:

- объемом всех молекул газа можно пренебречь по сравнению с объемом сосуда, в котором находится газ
- время столкновения молекул друг с другом пренебрежимо мало по сравнению со временем между двумя столкновениями (временем свободного пробега)
- молекулы взаимодействуют между собой только при непосредственном соприкосновении, при этом они отталкиваются
- силы притяжения между молекулами идеального газа пренебрежимо малы

Используя модель идеального газа, выразим зависимость давления газа от средней кинетической энергии его молекул.

Для начала определим среднее значение квадрата скорости молекул газа формулой

$$\bar{v}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N} v_i}{N},$$

где N — количество молекул газа в сосуде. Квадрат модуля вектора равен сумме квадратов его проекций на оси Ox, Oy и Oz, поэтому

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2.$$

Так как направления Ox, Oy и Oz вследствие беспорядочного движения молекул равноправны, средние значения квадратов проекций по осям равны:

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2,$$

откуда

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

Каждая молекула массой m_1, упруго ударяющаяся со скоростью $\vec{v}$ о стенку сосуда, площадь которой равна S, меняет свой импульс на $\Delta p = 2m_1 v_x$. Пусть за время dt о стенку ударяются молекулы из объема $dV = S v_x dt$, тогда число молекул из этого объема равно $dN = ndV = nSv_x dt$, а молекул, подлетающих к стенке, —

$$dN_+ = \frac{1}{2}dN = \frac{1}{2}nSv_x dt.$$

Полный импульс, переданный стенке за dt, равен

$$dp_{\text{полн}} = \Delta p\, dN_+ = \frac{1}{2}nSv_x dt \cdot 2m_1 v_x = nm_1 v_x^2 S dt,$$

откуда, согласно второму закону Ньютона, сила, действующая на стену равна

$$F = \frac{dp_{\text{полн}}}{dt} = nm_1 v_x^2 S.$$

В действительности средняя за dt сила, действующая на стенку, пропорциональна не v_x^2, а $\bar{v}_x^2$:

$$\bar{F} = nm\bar{v}_x^2 S = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2.$$

Таким образом, давление газа на стенку сосуда равно

$$\boxed{P = \frac{\bar{F}}{S} = \frac{1}{3} n m_1 \bar{v}^2.} \tag{1}$$

Это и есть основное уравнение молекулярно-кинетической теории; оно связывает макроскопическую величину — давление — с микроскопическими величинами, характеризующими молекулы.

Если теперь через $\bar{E}_{\text{кин}} = \dfrac{m_0 \bar{v}^2}{2}$ обозначить среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекулы, то уравнение (1) можно переписать в виде

$$\boxed{P = \frac{2}{3} n \bar{E}.} \tag{2}$$

Итак, ***давление идеального газа пропорционально произведению концентрации молекул на среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекулы***.

5 Экспериментальные газовые законы и их обобщения

Как мы уже записали в (2),

$$P\frac{V}{N} = \frac{2}{3}\bar{E}_{\text{кин}}.$$

Назовем кинетической температурой меру средней кинетической энергии молекул газа, т.е. $\bar{E}_{\text{кин}} = const \cdot T_{\text{кин}}$ и, далее,

$$\bar{E}_{\text{кин}} = \frac{3}{2}kT.$$

Тогда (2) можно переписать в виде

$$p = \frac{N}{V}kT = nkT. \tag{3}$$

Концентрацию газа n можно записать так:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V}\frac{m}{\mu}N_A = \frac{1}{V}\nu N_A,$$

где m – масса газа, μ – его молярная масса, V – его объем. Тогда, подставляя правую часть этого равенства в (3) и заменяя kN_A на R, получим уравнение состояния для произвольной массы идеального газа.

$$PV = \nu RT. \tag{4}$$

Это уравнение также называют уравнением Менделеева-Клапейрона. Единственная величина в этом уравнении, являющееся характеристикой непосредственно вещества газа, — это его молярная масса μ. Заметим, что величина $\dfrac{PV}{T}$ остается постоянной при любом состоянии данного газа, а $\dfrac{PV}{\nu T}$ — для любого газа вообще.

Перейдем к изучению т.н. газовых законов. *Изопроцессом* назовем процесс, протекающий при неизменном значении одного из параметров. Так, например, одним из трех изопроцессов является *изотермический процесс* — процесс изменения состояния термодинамической системы макроскопических тел при постоянной температуре.

Согласно уравнению (4) в любом состоянии с неизменной температурой произведение газа на его объем остается постоянным:

$$PV = const \text{ при } T = const. \qquad (5)$$

Для газа данной массы произведение давления на его объем постоянно, если его температура не меняется. Этот закон называют *законом Бойля-Мариотта.*

Процесс изменения состояния термодинамической системы при постоянном давлении называют *изобарным.* Согласно (4) в любом состоянии газа с неизменным давлением отношение объема газа к его температуре остается постоянным:

$$\frac{V}{T} = const \text{ при } p = const. \qquad (6)$$

Для газа данной массы отношение его объема к температуре постоянно, если его давление не меняется. Этот закон называют *законом Гей-Люссака.* Согласно (6), объем газа при изобарном процессе линейно зависит от температуры:

$$V = const \cdot T,$$

и, вообще говоря,

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

где $\alpha = \dfrac{1}{273,15}\, K^{-1}$ – коэффициент относительного температурного расширения.

Наконец, процесс изменения состояния термодинамической системы при постоянном объем называют *изохорным.* Тогда из (4) в любом состоянии газа с неизменным объемом отношение давления газа к его температуре остается постоянным:

$$\frac{P}{T} = const \text{ при } V = const. \qquad (7)$$

Для газа данной массы отношение его давления к температуре постоянно, если его объем не меняется. Этот закон называют *законом Шарля.* Аналогично, тогда, согласно (7), давление газа при изохорном процессе линейно зависит от температуры:

$$P = const \cdot T,$$

или

$$P = P_0(1 + \alpha T).$$

6 Распределение Больцмана

Выделим в изотермической атмосфере ($T = const$) цилиндрический столбик, в котором находится ν моль молекул идеального газа, и отложим ось Oz перпендикулярно поверхности земли. Как в этом случае изменяется давление с изменением высоты? Ясно, что у поверхности земли $P_0 = P(0)$. Вспомним, что высота линейно зависит от концентрации и плотности:

$$P = nkT = \frac{\rho}{\mu}RT,$$

тогда зависимость $n = n(h)$ и $\rho = \rho(h)$ будет такой же, как и $P = P(h)$.

Рассмотрим на высоте h слой газа толщины dh. Тогда

$$dP = P(h + dh) - P(h) = -\frac{d(mg)}{S} = \rho g S dh.$$

С другой стороны

$$dP = \frac{d\rho}{\mu}RT,$$

откуда

$$\frac{RT}{\mu}d\rho = -\rho g dh,$$

или

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{\mu g}{RT}dh. \tag{8}$$

Интегрируя обе части равенства и избавляясь от логарифма, получим

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{\mu g h}{RT}\right).$$

Аналогично выглядит формула для концентрации и давления. Можно обобщить эту формулу на случай иной зависимости потенциальной энергии U от высоты:

$$P(h) = P_0 \exp\left(-\frac{U(h)}{RT}\right). \tag{9}$$

Эту функцию называют распределением Больцмана.

Если $T = T(h)$, то, в соответствии с (8),

$$P(h) = P_0 \exp\left(-\frac{U(h)}{k} \int \frac{dh}{T(h)}\right) \tag{10}$$