

# ЛЕКЦИЯ № 10

## Раздел III. Молекулярная физика и термодинамика

- молекулярная (статистическая) физика;
- термодинамика.

Основные положения молекулярно-кинетической теории (МКТ):

- 1) все вещества состоят из частиц (молекулы, атомы, ионы);
- 2) все частицы участвуют в непрерывном хаотическом (броуновском) движении;
- 3) частицы взаимодействуют друг с другом.

Демонстрация №15. Модель Броуновского движения.

### 1. Термодинамические параметры. Основное уравнение МКТ

- 1) **Объем**  $V$  – область пространства, занимаемая системой частиц.  
 $[V] = \text{м}^3 (\text{см}^3, \text{мм}^3, \dots), 1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3.$

- 2) **Давление**  $P$  – силовая характеристика, оно численно равно отношению силы нормального давления, действующей на поверхность со стороны частиц системы в результате столкновения их с поверхностью, к площади этой поверхности:

$$P = \frac{F_N}{S}, \quad [P] = \text{Па}.$$

$$1 \text{ мм. рт. ст} = 1 \text{ торр} = 133 \text{ Па}$$

$$1 \text{ атм} = 1 \text{ бар} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 10^5 \text{ Па}$$

$$1 \text{ кГс/м}^2 = 9,8 \text{ Па} \quad \begin{array}{l} \text{– манометр} \\ \text{– барометр} \end{array}$$

При абсолютно упругом столкновении с поверхностью каждая частица передает ей двойной импульс.

Суммируя все переданные поверхности импульсы можно получить следующее уравнение для давления:

$$P = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle \quad (10-1)$$

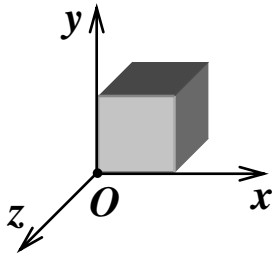
где  $m_0$  – масса одной частицы, кг;

$n = \frac{N}{V}$  – концентрация частиц – количество частиц  $N$  в единице объема  $V$ ,  $\text{м}^{-3}$ ;

$\langle v^2 \rangle$  – среднее значение квадрата скорости частицы,  $\text{м}^2/\text{с}^2$ .

Уравнение (10-1) называют **основным уравнением МКТ**.

Вывод основного уравнения МКТ.



$$P = \frac{F_N}{S} = \frac{\langle \Delta p_x / \Delta t \rangle}{S} = \frac{\langle 2m_0 v_x \Delta N_x \rangle}{\Delta t \cdot S},$$

$$\Delta N_x = \frac{1}{2} N_x = \frac{1}{2} n V = \frac{1}{2} n S v_x \Delta t,$$

$$P = \frac{\langle 2m_0 v_x \cdot \frac{1}{2} n S v_x \Delta t \rangle}{\Delta t \cdot S} = m_0 n \langle v_x^2 \rangle$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \text{ и } \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle,$$

тогда

$$P = \frac{1}{3} m_0 n \langle v^2 \rangle$$

– основное уравнение МКТ.

Так как  $m_0 n = m_0 \frac{N}{V} = \frac{m}{V} = \rho$  – плотность вещества,  $\text{кг}/\text{м}^3$ , тогда

$$P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle. \quad (10-2)$$

И еще, зная, что  $\frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \langle W_{k_0} \rangle$  – средняя кинетическая энергия частицы, получим

$$P = \frac{2}{3} n \langle W_{k_0} \rangle \text{ или } PV = \frac{2}{3} N \langle W_{k_0} \rangle \quad (10-3)$$

### 3) **Абсолютная температура Т.**

Исторически: при нагревании все вещества расширяются, при охлаждении – сжимаются. Степень нагретости тела → термометр → температура  $t^\circ$ .

– термометр Цельсия –  $t^\circ\text{C}$

0°C – точка плавления льда,  
100°C – точка кипения воды;

– термометр Фаренгейта –  $t^{\circ}\text{F}$

0°F – точка замерзания смеси воды, льда и нашатыря или поваренной соли,  
32°F – точка плавления льда,  
212°F – точка кипения воды.

$$t^{\circ}, \text{C} = \frac{5}{9}(t^{\circ}, \text{F} - 32).$$

Томсон (Кельвин) предложил использовать газовый термометр со шкалой, имеющей абсолютный ноль.

$$\left(\frac{PV}{N}\right)_1 = \left(\frac{PV}{N}\right)_2 = \dots, \text{ если } t_1^{\circ} = t_2^{\circ} = \dots$$

Тогда

$$\frac{PV}{N} \sim T,$$

но, если  $P \rightarrow 0$  при  $V = \text{const}$ ,  
или, если  $V \rightarrow 0$  при  $P = \text{const}$ ,  $\left. \vphantom{\begin{matrix} \text{но, если } P \rightarrow 0 \text{ при } V = \text{const}, \\ \text{или, если } V \rightarrow 0 \text{ при } P = \text{const}, \end{matrix}} \right\} T \rightarrow 0!$

Т. о. абсолютный ноль температуры – это такая температура, при которой давление газа (объем) стремится к нулю при фиксированном объеме (давлении).

Но из (10-3) следует  $\frac{PV}{N} \sim \langle W_{k_0} \rangle$ , тогда  $\langle W_{k_0} \rangle \sim T$

$$\langle W_{k_0} \rangle = \frac{i}{2} k_B T \quad (10-4)$$

где  $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{кол}}$  – число степеней свободы частицы.

$$i_{\text{пост}} = 3, i_{\text{вр}} = 2, 3, i_{\text{кол}} = 1, 2, 3, \dots$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} – \text{постоянная Больцмана.}$$

Т. о. **абсолютная температура**  $T$  – это энергетическая характеристика системы частиц, т.к. она пропорциональна средней кинетической энергии теплового движения частиц.

При  $T \rightarrow 0$   $\langle W_{k_0} \rangle \rightarrow 0$  (в классической физике), т. е. при абсолютном нуле по шкале Кельвина  $T = 0$  К – это такая температура, при которой  $\langle W_{k_0} \rangle = 0$ .

$$[T] = \text{К}, \quad T, \text{ К} = t^{\circ}\text{С} + 273.$$

4) Энтропия  $S$  – количественная мера упорядоченности системы частиц.

$$\begin{array}{ccccc} \text{H}_2\text{O} & & \text{H}_2\text{O} & & \text{H}_2\text{O} \\ \text{лед} & & \text{вода} & & \text{пар} \\ S_1 & < & S_2 & < & S_3 \end{array} \quad [S] = \text{Дж/К}$$

## 2. Идеальный газ.

### Уравнение состояния идеального газа

Идеальный газ – газ, состоящий из молекул, размерами которых можно пренебречь по сравнению с расстоянием до других молекул, и для которых потенциальная энергия взаимодействия между молекулами во много раз меньше их кинетической энергии теплового движения (т. е. частицы такого газа – это материальные точки, участвующие только в упругих столкновениях между собой и со стенками сосуда).

Для м.т.  $i = i_{\text{пост}} = 3$ , тогда из (10-3) и (10-4) имеем:

$$P = nk_B T \text{ или } PV = Nk_B T \quad (10-5)$$

Наряду с массой используют понятие количества вещества  $\nu$ .

$[\nu] = \text{моль}$ .

1 моль вещества – это такое количество любого вещества, в котором содержится  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул.

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  – число Авогадро.

$M$  – молярная масса вещества = масса 1 моля вещества.

$[M] = \text{кг/моль}$ .

Количество вещества  $\nu$ :

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}, \quad (10-6)$$

где  $N$  – количество частиц в веществе;

$m$  – масса вещества.

Тогда для 1 моля газа  $N_A \cdot k_B = R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  – универсальная газовая постоянная и из (10-5) получим:

$$PV = RT,$$

а для любого количества вещества

$$N = \nu N_A = \frac{m}{M} N_A,$$

получим

$$PV = \nu RT = \frac{m}{M} RT \quad (10-7)$$

– уравнение состояния идеального газа  $\equiv$  уравнение Клапейрона-Менделеева.

Так как  $\rho = \frac{m}{V}$ , тогда

$$P = \frac{\rho}{M} RT \quad (10-8)$$

Нормальные условия (Н.У.):

$$P = 1 \text{ атм.} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 10^5 \text{ Па,}$$

$$t^\circ = 0^\circ\text{C}, T = 273 \text{ К.}$$

Тогда из (10-5)

$$n = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3} \text{ – число Лошмидта}$$

(для любого газа).

При Н.У. 1 моль любого газа занимает одинаковый объем

$$V_\nu = 22,4 \text{ л.}$$

Масса одной молекулы

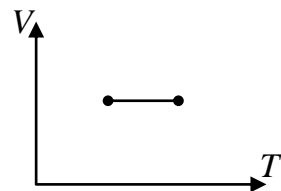
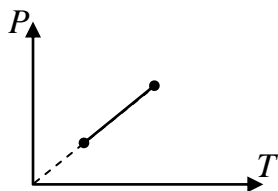
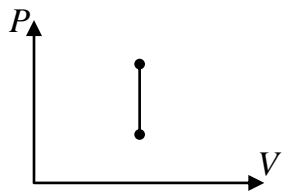
$$m_0 = \frac{M}{N_A} \sim 10^{-26} \text{ кг.}$$

### 3. Изопроцессы

- равновесное состояние
- равновесный процесс
- изопроцессы

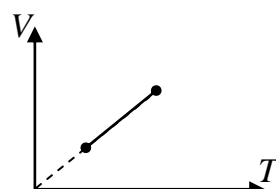
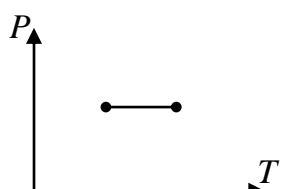
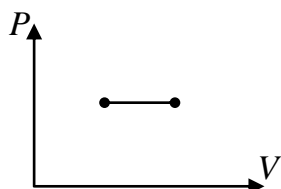
1)  $V = \text{const}$  – изохорный процесс  $P \sim T$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ – уравнение изохорного процесса.}$$



2)  $P = \text{const}$  – изобарный процесс  $V \sim T$

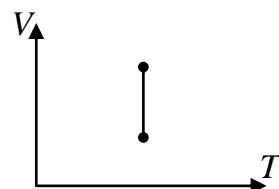
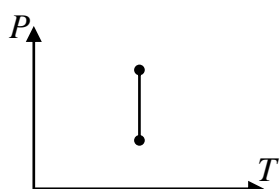
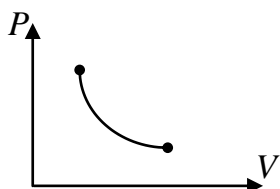
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ – уравнение изобарного процесса.}$$



3)  $T = \text{const}$  – изотермический процесс

$$PV = \text{const}$$

$$P_1V_1 = P_2V_2 \text{ – уравнение изотермического процесса.}$$

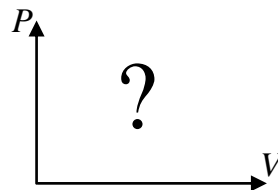
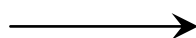
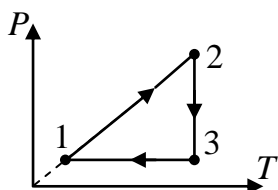


Уравнение состояния идеального газа

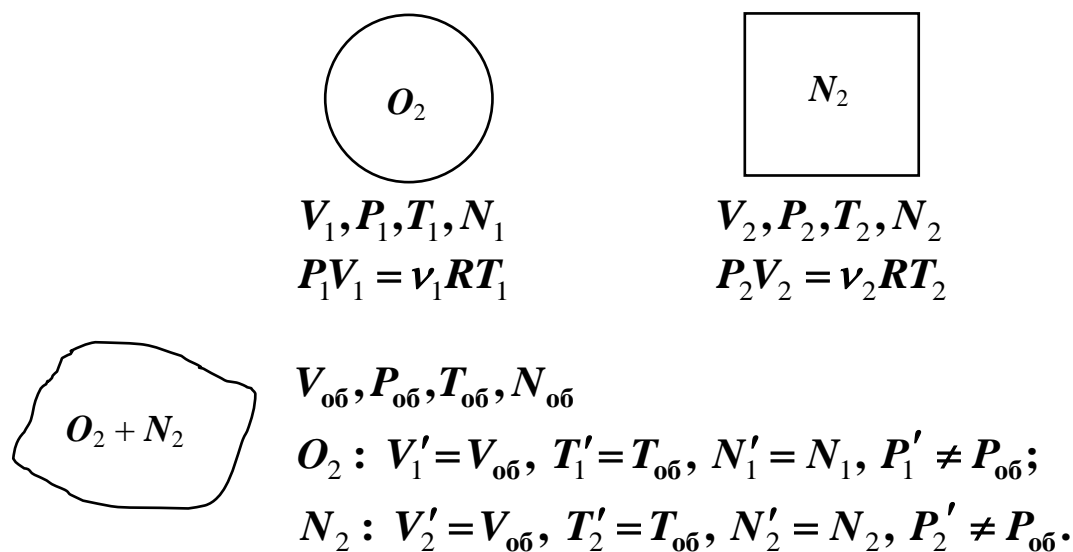
$$PV = \frac{m}{M}RT$$

– газовые законы Шарля, Гей-Люссака и Бойля-Мариотта.

– круговой процесс (замкнутый цикл)



Если в каком-то объеме находится смесь газов, то каждый из газов произведет на стенки свое отдельное давление, которое называют парциальным давлением  $P'$ .



**Закон Дальтона.**

$$P_{o6} = P'_1 + P'_2 + \dots + P'_n \quad (10-9)$$

– общее давление в смеси газов равно сумме парциальных давлений отдельных газов.

$$m_{o6} = m_1 + m_2 + \dots + m_n$$

$$\nu_{o6} = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n$$

$$M_{o6} \neq M_1 + M_2 + \dots + M_n$$

$$\frac{m_{o6}}{M_{o6}} = \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_n}{M_n} \rightarrow M_{o6} - !$$

$$\begin{aligned} P'_1 V_{o6} &= \nu_1 R T_{o6} \\ P'_2 V_{o6} &= \nu_2 R T_{o6} \end{aligned} \rightarrow P_{o6} V_{o6} = \nu_{o6} R T_{o6}$$