

Молекулярная физика и термодинамика

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

В основе *термодинамики* лежат несколько фундаментальных эмпирических законов. Эти законы – **начала термодинамики**.

Молекулярная физика – исходит из представлений об атомно-молекулярном строении вещества и рассматривает теплоту как беспорядочное движение атомов и молекул.

Два метода описания свойств макросистем:

Термодинамический метод - устанавливает связи между непосредственно измеряемыми в макроскопических опытах величинами (объемом, температурой, давлением и т.д.).

Статистический метод - основан на модельных представлениях о строении макротел, и математической статистике.

Основные термины:

Термодинамическая система – совокупность макроскопических тел любой физико–химической природы, между которыми возможен теплообмен.

Параметры состояния – величины, характеризующие состояние системы (давление p , температура T , объём V и т.п.).

Изолированная термодинамическая система – система, не взаимодействующая с внешними телами.

Термодинамический процесс – всякое изменение в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из ее параметров.

Круговой (циклический) процесс – процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние.

Основные термины:

Равновесной называется такая система, параметры состояния которой одинаковы во всех точках системы и не изменяются со временем (при неизменных внешних условиях).

Изолированные системы со временем неизбежно и самопроизвольно переходят в равновесное состояние (состояние теплового равновесия) и никогда из него самопроизвольно выйти не могут.

Термодинамика изучает медленные процессы (квазистатические), которые могут рассматриваться, как множество равновесных состояний следующих друг за другом.

Масса молекул

Относительная атомная масса A химического элемента – это отношение массы атома этого элемента к $1/12$ массы атома ^{12}C (изотоп углерода с массовым числом 12).

Единица массы, равная $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C , называется **атомной единицей массы (а.е.м.) – $m_{ед}$** .

$$m_{ед} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.} \quad m_{ат} = A \cdot m_{ед} - \text{масса атома}$$

Относительная молекулярная масса A_r вещества – это отношение массы молекулы этого вещества к $1/12$ массы атома ^{12}C .

$$m_{мол} = A_r \cdot m_{ед} - \text{масса молекулы}$$

Моль – это количество вещества, в котором содержится число частиц, равное числу атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C , т.е. число Авогадро.

$$N_A = 6.02213 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} - \text{число Авогадро}$$

Молярная масса μ - масса одного моля вещества.

$$\mu = m_{мол} \cdot N_A = A_r \cdot m_{ед} \cdot N_A = A_r \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$$

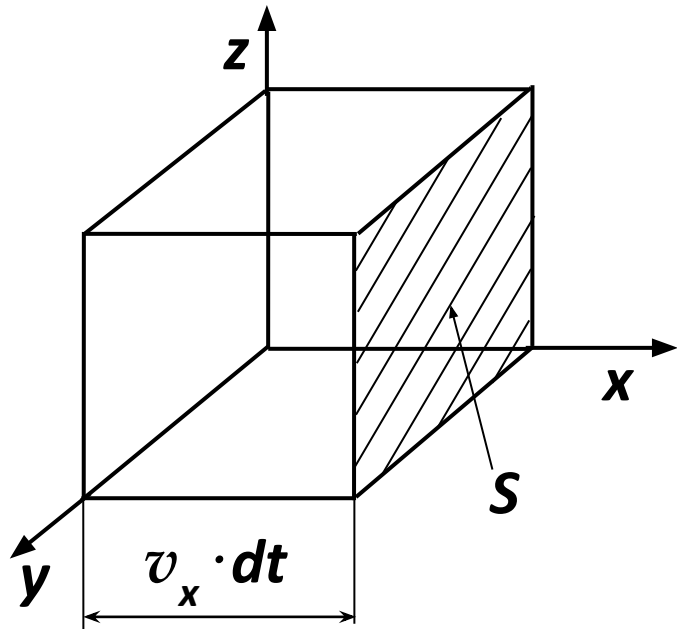
Основное уравнение МКТ

Давление

Давлением называется физическая величина равная:
$$P = \frac{dF_n}{dS}.$$

dF_n – модуль нормальной силы, действующей на малый участок поверхности тела площадью dS .

Вычислим давление P оказываемое газом на одну из стенок сосуда.
 n – концентрация молекул газа в сосуде.



$1/6 \cdot (n \cdot V)$ – количество молекул подлетающих в единицу времени к одной из стенок сосуда.

$2 \cdot m \cdot v_x$ – импульс получаемый стенкой от одной молекулы.

За время dt о стенку площадью S успевает удариться число молекул, которое заключено в объёме $V = S \cdot v_x \cdot dt$.

Общий импульс, который получит стенка S , будет равен:

$$F \cdot dt = \frac{1}{6} n \cdot \underbrace{v_x \cdot S \cdot dt}_V \cdot 2m \cdot v_x = \frac{1}{3} m \cdot n \cdot v_x^2 \cdot S \cdot dt. \quad \text{Разделим на } S \text{ и } dt$$

$$\frac{F}{S} = P = \frac{1}{3} m \cdot n \cdot v_x^2. \quad \text{Здесь } v_x \text{ это среднеквадратичная скорость } v_{KB}.$$

Вектор скорости направлен произвольно, и его можно разложить на три составляющие: $v_{KB} = \sqrt{v_{ХKB}^2 + v_{YKB}^2 + v_{ZKB}^2}$

$$v_{ХKB}^2 = v_{YKB}^2 = v_{ZKB}^2$$

Следовательно, на другие стенки сосуда будет оказано такое же давление:

$$P = \frac{1}{3} m \cdot n \cdot v_{KB}^2 \left| \times \frac{2}{2} \right| = \frac{2}{3} n \frac{m \cdot v_{KB}^2}{2} = \frac{2}{3} n \cdot W$$

W_K – это средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы.

$$P = \frac{2}{3} n \cdot W_K$$

основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.

Температура

Понятие *температуры* справедливо только для равновесного состояния.

Согласно *закону равномерного распределения энергии по степеням свободы*, средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы:

$$\frac{m \cdot v_{\text{кв}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.
 T – абсолютная температура.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории можно записать по-другому:

$$P = \frac{2}{3} n \cdot W_{\text{к}} = \frac{2}{3} n \cdot \frac{3}{2} k \cdot T = n \cdot k \cdot T.$$

Температура входит в число основных единиц системы СИ, единица измерения: 1 Кельвин – 1К.

Абсолютная температура не является аддитивной величиной (не равна сумме температур частей).

Уравнение Менделеева-Клапейрона

Идеальный газ – это газ, молекулы которого имеют пренебрежимо малый объём и не взаимодействуют друг с другом ($P < 10^{-1}$ мм.рт.ст. $\approx 13,3$ Па). $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная
 $R = k \cdot N_A$

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \quad \text{или} \quad P = \frac{m}{\mu V} RT = \frac{\rho}{\mu} RT \quad \text{Уравнение Менделеева-Клапейрона.}$$

$$\frac{m}{\mu} = \nu \quad \text{– число молей газа,} \quad \rho = \frac{m}{V} \quad \text{– плотность газа.}$$

Рассмотрим смесь газов, находящихся в объёме V при температуре T .
 μ_1, μ_2, m_1, m_2 – молярные массы и массы газов, заполняющих объём.

Парциальное давление – это давление, которое оказывал бы данный газ, если бы он один занимал весь объём.

$$P_1 = \frac{m_1}{\mu_1} \frac{RT}{V}; \Leftrightarrow P_2 = \frac{m_2}{\mu_2} \frac{RT}{V}; \Leftrightarrow m.d.$$

Закон Дальтона. Полное давление газа равно сумме парциальных давлений всех газов входящих в смесь.

$$P = P_1 + P_2 + \dots = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots \right) \frac{RT}{V}.$$

Уравнение Менделеева-Клапейрона для смеси газов имеет вид:

$$PV = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_n}{\mu_n} \right) RT.$$

Из уравнения Менделеева-Клапейрона следует:

1. При одинаковых давлениях и температуре в равных объёмах любого газа содержится одинаковое число молекул (**закон Авогадро**).
2. Разные газы, содержащие одинаковое число молекул, будут при одинаковых давлениях и температуре занимать равные объёмы.

Внутренняя энергия. Работа и теплота.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы, независимо от предыстории системы. Изменение внутренней энергии равно разности значений внутренних энергий в этих состояниях, независимо от пути, по которому совершается процесс.

$$U = N_A \cdot W_k = \frac{3}{2} k \cdot N_A \cdot T = \frac{3}{2} RT \quad \text{- внутренняя энергия}$$

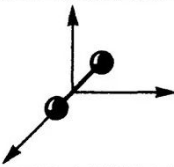
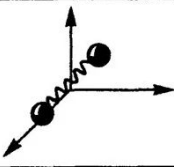
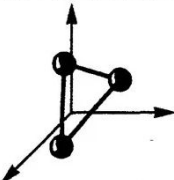
одного моля газа

Однако, эта формула справедлива для термодинамической системы, состоящей только из одноатомных молекул. Для определения внутренней энергии системы, состоящей из многоатомных молекул, требуется привлечение представлений об их строении.

Для учета влияния строения частиц термодинамической системы на внутреннюю энергию введем понятие *число степеней свободы*.

Число степеней свободы i - число независимых возможных движений этой системы

Число степеней свободы для различных моделей молекул

Газ	Модель молекулы	Число степеней свободы (i)			
		поступательные ($i_{\text{пост}}$)	вращательные ($i_{\text{вращ}}$)	колебательные ($i_{\text{колеб}}$)	всего
Одноатомный	Материальная точка 	3	—	—	3
Двухатомный	Две материальные точки, жесткая связь 	3	2	—	5
Двухатомный	Две материальные точки, нежесткая связь 	3	2	2	7
Трехатомный, многоатомный	Три (много) атома, жесткая связь 	3	3	—	6

$$\varepsilon = \frac{i}{2} kT$$

- Полная средняя кинетическая энергия одной молекулы

$$U_{\mu} = N_A \cdot \varepsilon = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT$$

- Полная средняя кинетическая энергия 1 моля

$$U = \nu \cdot U_{\mu} = \frac{i}{2} \nu RT = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT$$

- Полная средняя кинетическая энергия всех молекул

Обмен различными формами энергии характеризуется понятием совершения **работы (A)** и переданного **количества теплоты (Q)**.

Работа – это мера переданной другому телу механической энергии.

Количество теплоты – это величина переданной энергии теплового движения молекул (внутренней энергии).

Первое начало термодинамики

Опыт показывает, что во всех случаях превращение механической энергии в тепловую энергию и обратно совершается всегда в строго эквивалентных количествах. В этом и состоит суть первого начала термодинамики. Это закон сохранения энергии в тепловых процессах.

Правило знаков.

$dQ > 0$, если тепло передаётся от окружающей среды к телу ($\Delta U > 0$).

$dQ < 0$, если тепло передаётся от тела в окружающую среду ($\Delta U < 0$).

$dA > 0$, если тело производит работу над окружающими телами ($\Delta U < 0$).

$dA < 0$, если работа производится над телом ($\Delta U > 0$).

Количество теплоты, сообщённое телу, идет на увеличение внутренней энергии и совершение телом работы. $dQ = \Delta U + dA$

Изменение внутренней энергии тела равно разности сообщенной телу теплоты и произведённой телом работы. $\Delta U = dQ - dA$

Если речь идёт не о малом, а макроскопическом изменении состояния, то нужно записать следующим образом

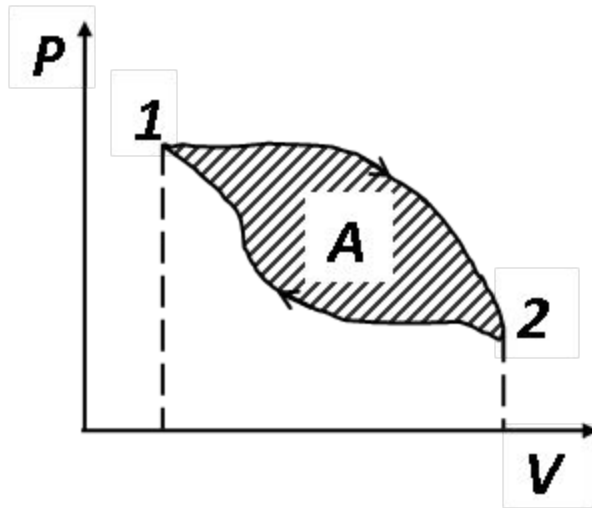
$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dA.$$

Важно отметить, что количество подведённого тепла и совершённая системой работа, **зависят** от того, каким образом совершается переход из состояния 1 в состояние 2 (изохорически, изобарически и т.д.). Изменение ΔU (изменение внутренней энергии) **не зависит** от пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояния (от изменения температуры).

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dA.$$

$$\int_1^2 dQ \neq Q_2 - Q_1 \Rightarrow A \Rightarrow \int_1^2 \neq 2 - 1.$$

Особое значение имеют циклические или круговые процессы, при которых система, пройдя ряд состояний, возвращается к исходному состоянию.



$$\oint dU = 0.$$

Это справедливо для любой функции состояния.

Но это не означает, что теплота Q и работа A тоже равны нулю. При круговом процессе система может совершать работу, получать или отдавать тепло, но изменение внутренней энергии будет равно нулю.

Для кругового процесса первое начало термодинамики:

$$\oint dQ = \oint dA.$$

$$A = Q_{12} - Q_{21}.$$