Лекция 7

Молекулярная физика и термодинамика

§§ Введение

<u>Термодинамика</u> или общая теория теплоты, изучает общие свойства макроскопических систем, отвлекаясь от микроскопического строения вещества (энергетический подход).

Она изучает только **равновесные** состояния тел, а также медленные процессы – равновесные состояния, непрерывно следующие друг за другом.

Молекулярная физика

изучает строение и свойства вещества, исходя из атомно-молекулярного представления и рассматривает теплоту как беспорядочное движение атомов и молекул

(статистический подход)

МФ также называют ***молекулярно-кинетической теорией*** строения вещества.

При ***нормальных условиях***

1) В $1\ \text{см}^3$ воздуха содержится $27\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000 = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ молекул

2) средняя скорость движения молекул $\approx 500\ \text{м/с}$ и она растет с увеличением температуры

3) средняя длина свободного пробега молекул $\approx 10^{-7}\ \text{м}$

4) за $1\ \text{с}$ молекула испытывает около 5 млрд. столкновений

§§ Термодинамическая система

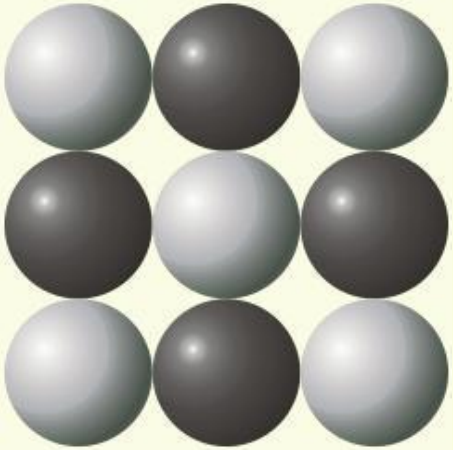
это совокупность макроскопических тел, обменивающихся энергией между собой и с другими телами

Физические величины, характеризующие состояние термодин. системы называются ***термодинамическими параметрами***

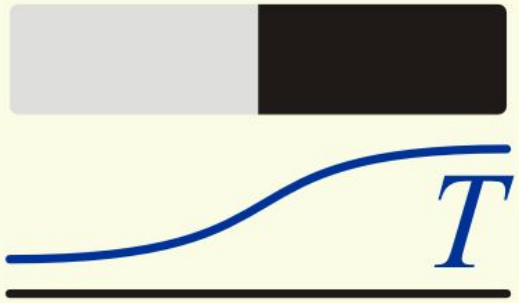
Любое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного параметра, называется ***термодинамическим процессом***

Температура – физическая величина, характеризующая состояние термодинамического равновесия макроскопической системы

В неравновесном состоянии система может характеризоваться **несколькими** температурами



или их распределениями.



Давление – физическая величина, равная отношению силы, действующей по нормали на некоторую площадку к величине этой площадки

$$\boxed{P = \frac{dF_n}{dS}}$$

Удельный объем – величина, обратная к плотности

$$\upsilon = \frac{dV}{dm} = \frac{1}{\rho}$$

если $\rho = \mathrm{const}$, то систему характеризуют общим объемом V

§§ Уравнение состояния

Состояние некоторой массы газа определяется тремя ТД параметрами:

p – давление, V – объем, T – температура

<u>Уравнение состояния</u> устанавливает связь между ними:

$$\boxed{f(p,V,T)=0} \quad \text{или} \quad \boxed{pV=f(V,T)}$$

В настоящее время предложено много (**<u>более 100</u>**) уравнений состояния, различающихся точностью и сложностью

§§ Идеальный газ

это ***<u>модель среды</u>*** (как с.м.т. или а.т.т.), определяемая положениями:

1) суммарный объем молекул газа пренебрежимо мал (по сравнению с объемом сосуда)

2) между молекулами отсутствуют силы взаимодействия

3) столкновения между молекулами и стенкой – абсолютно упругие

Нормальные условия

$$P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм Hg} \approx 10^5 \text{ Па}$$

Физическая атмосфера: $1{,}01_{3250} \cdot 10^5$ Па

Техническая атмосфера: $0{,}98_{0665} \cdot 10^5$ Па

Температура: $T = 273{,}15$ К (0 °С)

Стандартные условия (химия) :

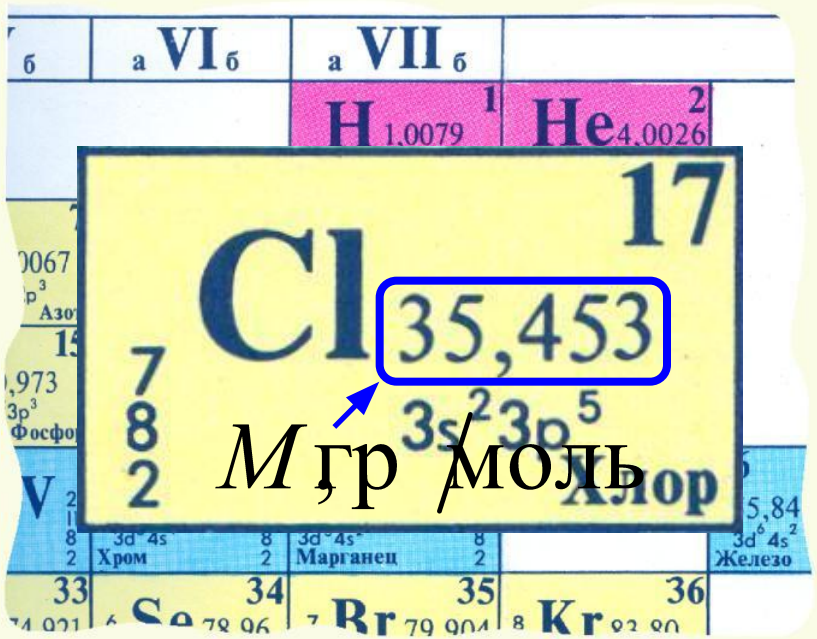
$$P = 1 \text{ атм}, \; T = 298{,}15 \text{ К } (25 \text{ °С})$$

Многие газы при НУ, а также при низком давлении и при высокой температуре, можно считать идеальными

Уравнение Менделеева–Клапейрона

$$\boxed{PV = \nu RT}$$

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$$ – число



m – масса газа, кг

M – молярная масса газа, кг/моль

N – число молекул

$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро

$R = 8{,}31$ Дж/(моль·К)

$$PV = \frac{N}{N_A} RT \Rightarrow P = \frac{N}{V}\frac{R}{N_A} T \Rightarrow \boxed{P = n k_B T}$$

$n = \dfrac{N}{V}$ – концентрация молекул, м^{-3}

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

Замечание

Уравнение Менделеева–Клапейрона оказывается справедливым только при малой плотности реального газа

$$\rho \to 0, \; V_m = V/\nu \to \infty$$

Обратная величина к объему одного моля газа ($1/V_m$) – малая

$$PV_m = RT \Rightarrow \frac{PV}{RT}$$

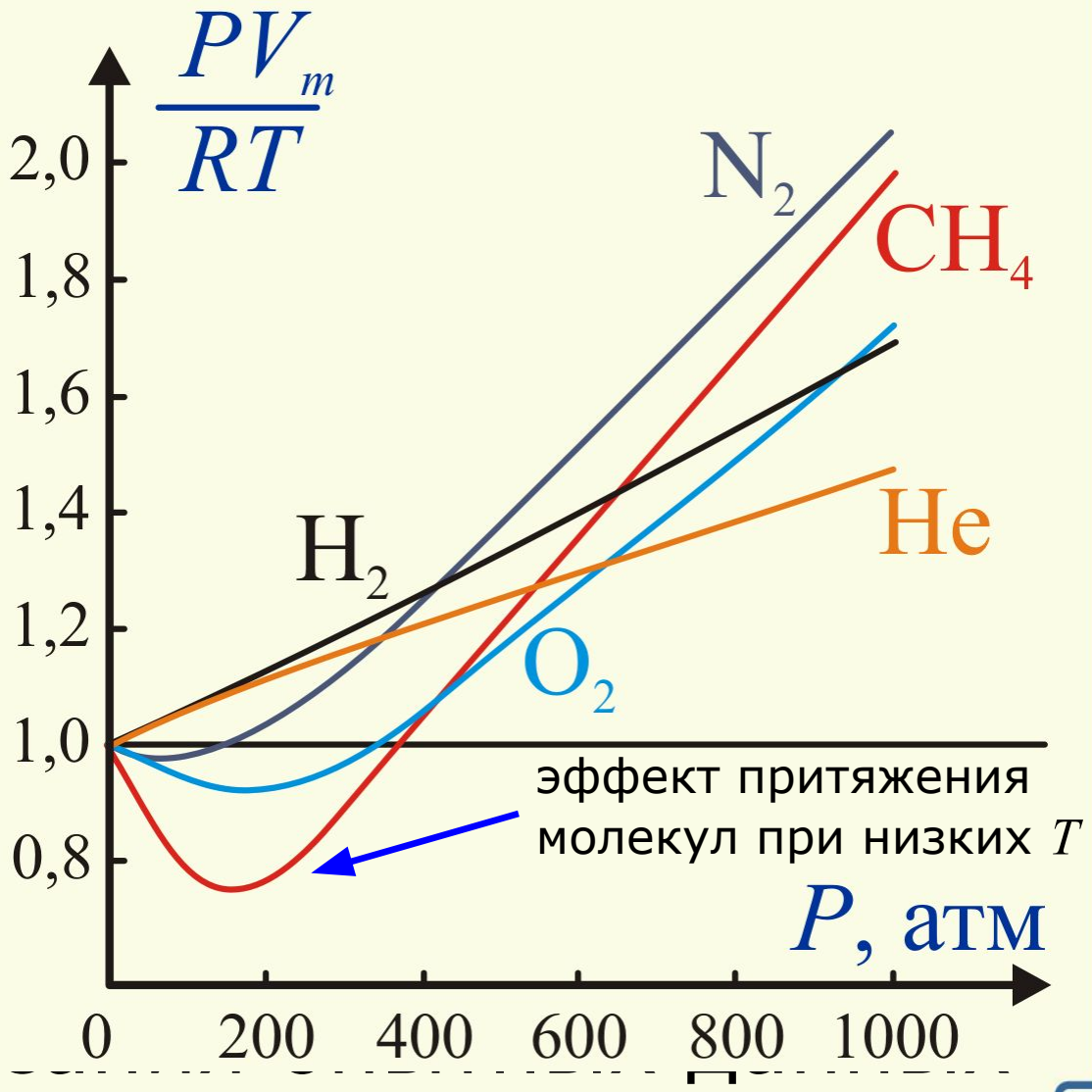
это ***<u>вириальное</u>***

(уравнение Каме

$B(T)$, $C(T)$, ... –

их число и значе

наилучшего опи



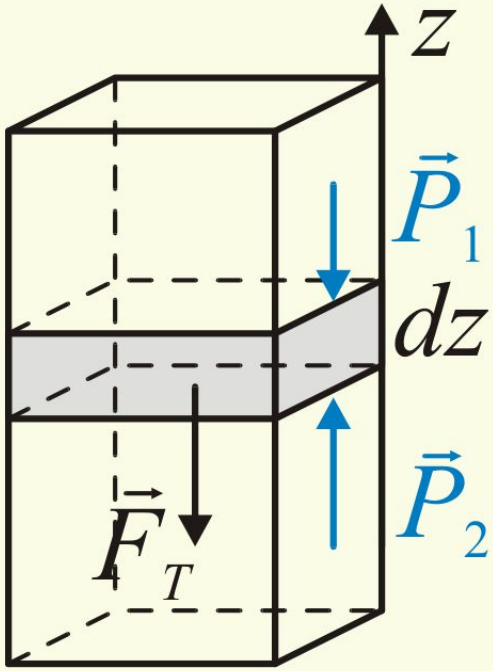
§§ Барометрическая формула

Если на газ в сосуде действует сила, то концентрация молекул установится в результате действия «противоположных» факторов:

1) внешнее воздействие
2) хаотическое движение молекул

Пусть температура газа постоянна.

Пусть на газ действует сила тяжести, которая не меняется с высотой.



Пусть

S – площадь основания

$$z: [P_2 - P_1]S - (n\,dz\,S)m_0 g = 0$$

m_0 – масса одной молекулы

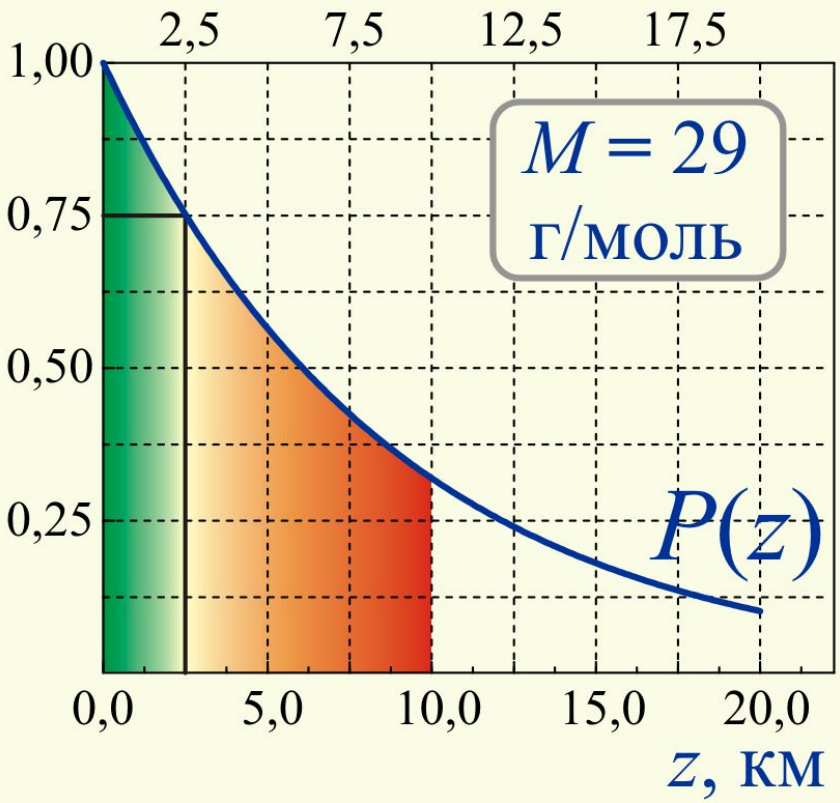
$$[n(z)k_B T - n(z+dz)k_B T] - n(z)dz\,m_0 g = 0$$

$$-\frac{dn}{dz}k_B T = n(z)m_0 g \;\Rightarrow \frac{dn}{n} = -\frac{m_0 g\;dz}{k_B T}$$

вычислим интеграл от обеих частей

$$\ln n = -\frac{m_0 g}{k_b T} z + \text{const}$$

Пусть $n(0) = n_0$, тогда $n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 g z}{k_B T}\right)$



$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{m_0 g\, z}{k_B T}\right)$$

<u>барометрическая формула</u>,

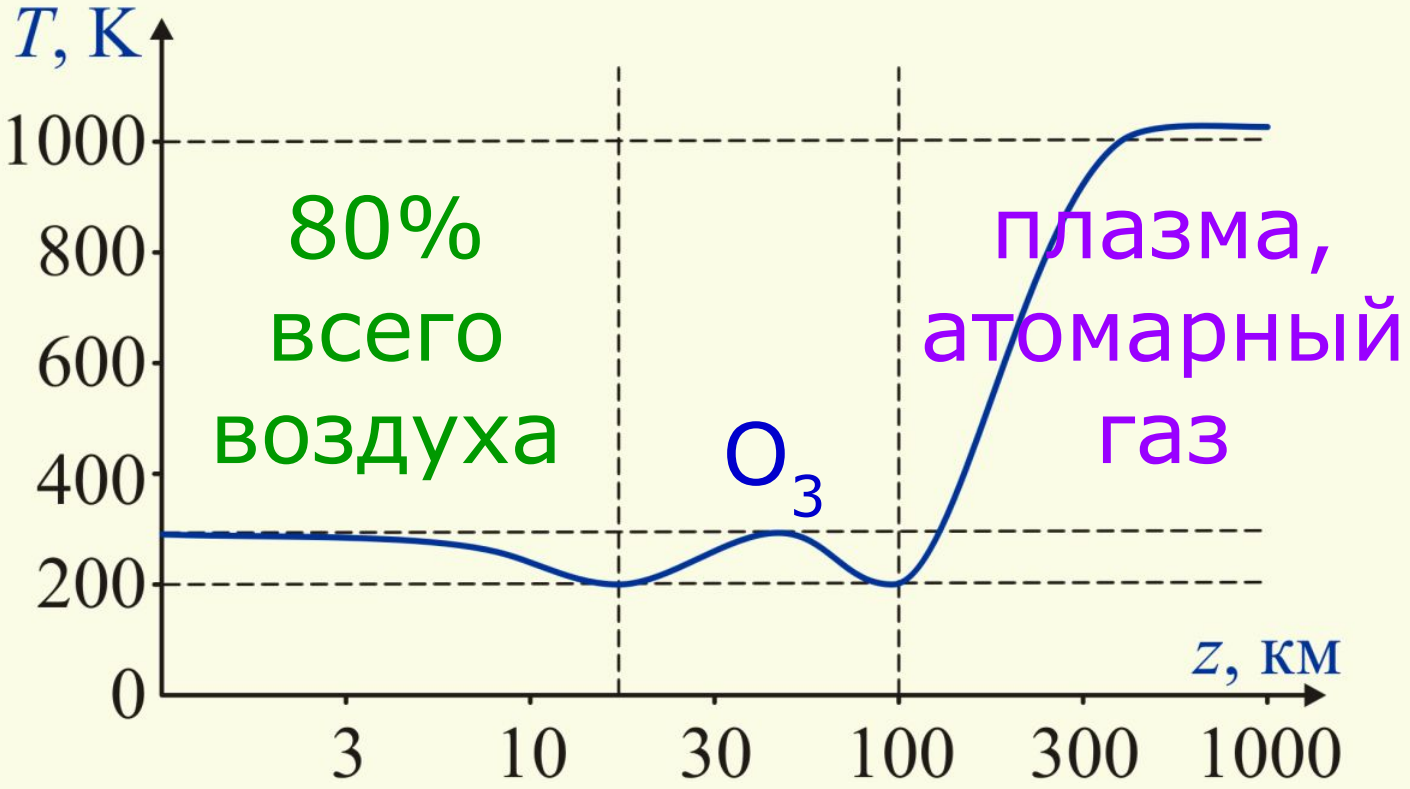
P убывает с высотой

Замечания:

1) в неоднородном поле

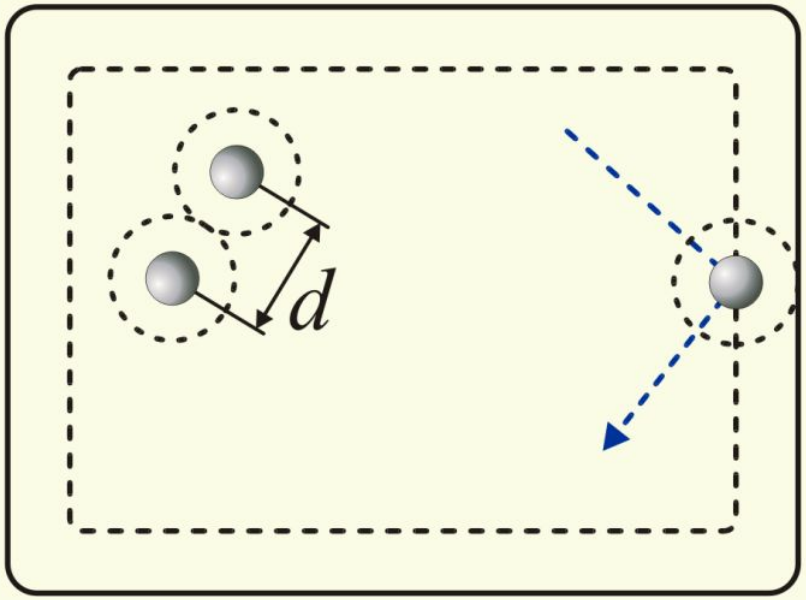
$$dn(x,y,z) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{U(x,y,z)}{k_B T}\right) dx\,dy\,dz$$

2) температура изменяется с высотой



§§ Учет объема молекул

На очень малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания



V – объем сосуда

N – число молекул

$V_{\min}$ – объем всех молекул (эффективный)

$V - V_{\min}$ – объем, доступный для движения молекул

Основное уравнение МКТ:

$$P = n' k_B T = \frac{N}{V - V_{\min}} k_B T$$

или

$$P(V - V_{\min}) = \frac{N}{N_A} RT$$

Пусть b – минимальный объем 1 моля (***<u>объемная поправка</u>***)

тогда

$$\boxed{P(V - \nu b) = \nu RT}$$ – ***<u>уравнение Дюпре</u>***

Газ	b, см^3/моль
Ne	17,09
He	23,70
H_2	26,61
NO	27,89
H_2O	30,49
O_2	31,83
Ar	32,19
NH_3	37,07
N_2	39,13
Kr	39,78
CO	39,85
CO_2	42,67
CH_4	42,78
NO_2	44,24
Xe	51,05
Cl_2	56,22
SO_2	56,36
C_2H_6	63,80
C_3H_8	84,45

Величина b обычно принимает значения 15–60 см^3/моль

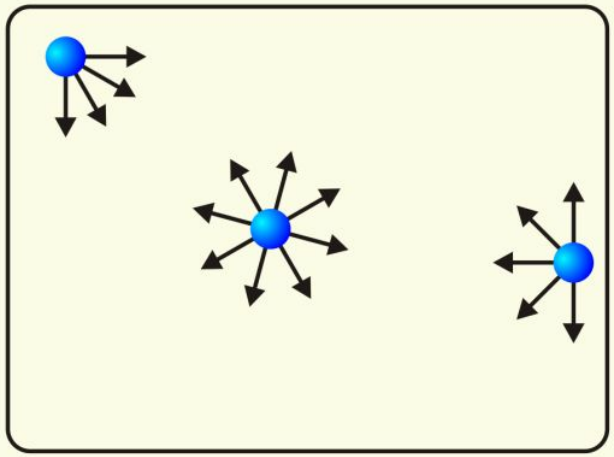
Например, в 1 м^3 воздуха при н.у. содержится ≈ 40 моль газа и собственный объем молекул ≈ 1,4 литра (0,14 %)

При увеличении температуры b уменьшается вместе с радиусом зоны ограждения.

$$d \approx 10^{-9}–10^{-10} \text{ м}$$

§§ Внутреннее давление

На больших расстояниях между молекулами действуют силы притяжения



В центре – практически уравновешены.

Вблизи стенки – сила направлена к центру.

Следовательно, давление реального газа **выше давления идеального газа**, но **на стенку** такой газ оказывает **меньшее давление**.

Пусть x – расстояние от стенки сосуда, $U(x)$ – потенциальная энергия молекулы

согласно распределению Больцмана

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right)$$

n_0 – концентрация молекул в точке, где $U = U_{\min} = 0$ (центр объема)

Давление газа на стенку ($x = 0$):

$$P = n(0) k_B T = n_0 k_B T \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right)$$

Концентрация молекул возле стенки

$$n_0 = \frac{N}{V - \nu b}$$

V – объем сосуда

Тогда

$$P(V - \nu b) = \nu RT \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right)$$

Сила, действующая на пристеночную молекулу пропорциональна числу молекул газа N, и, следовательно, U_0 – тоже

$$U_0 = \alpha \frac{N}{V} \Rightarrow \frac{U_0}{k_B T} = \frac{\alpha N N_A}{VRT} = \frac{\nu a}{VRT}$$

$$P(V-\nu b)=\nu RT\exp\left(-\frac{\nu a}{VRT}\right)$$

– ***уравнение Дитеричи***

a – константа для данного газа

	He	H_2	N_2	O_2	Ar	Ne	Cl_2	CO_2	H_2O
a , 10^{-3} Па·м^6/моль^2	34	24	135	136	134	209	650	361	554

Если $\nu a << VRT$, то $\exp\left(-\frac{\nu a}{VRT}\right)\approx 1-\frac{\nu a}{VRT}$

$$P(V-\nu b)=\nu RT-\frac{\nu^2 a}{V}$$

$$\left(P+\frac{\nu^2 a}{V(V-\nu b)}\right)(V-\nu b)=\nu RT$$

Если $V >> \nu b$, то получаем

$$\boxed{\left(P+\frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V-\nu b)=\nu RT}$$

– ***<u>уравнение Ван-дер-Ваальса</u>***

P – давление газа на стенку сосуда

$$P' = \frac{\nu^2 a}{V^2}$$ – ***<u>внутреннее давление</u>***

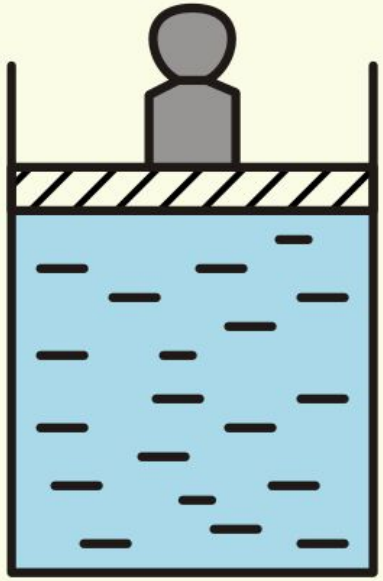
$$P + \frac{\nu^2 a}{V^2}$$ – давление газа при исчезновении сил притяжения между молекулами.

При пренебрежении внутренним давлением и объемной поправкой оно переходит в уравнение

$$\boxed{PV = \nu RT}$$

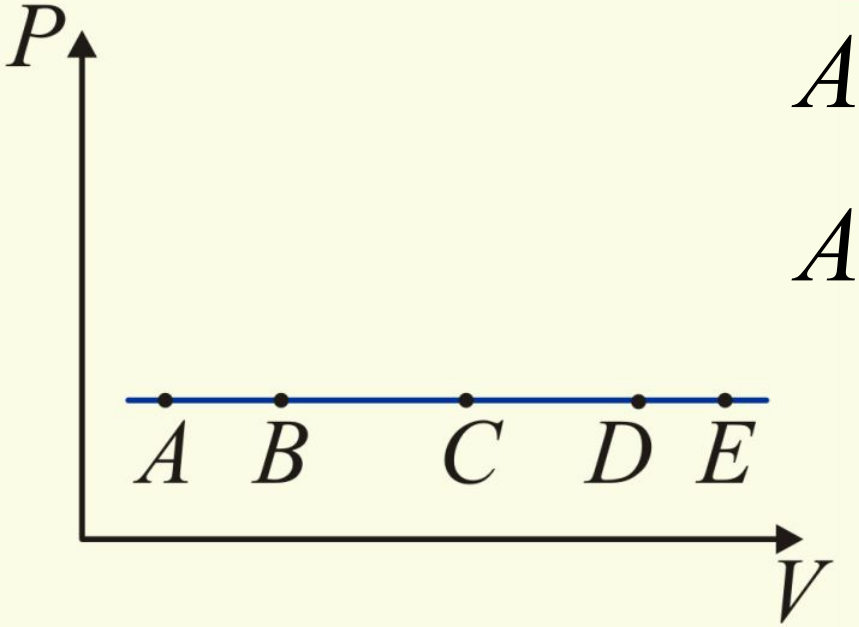
§§ Изобары реального газа

Каждый реальный газ представляет собой ненасыщенный (перегретый) ***пар***, т.е. при соответствующем понижении температуры он конденсируется, превращаясь в жидкость или кристалл



Рассмотрим воду, налитую в сосуд, закрытый подвижным поршнем ($P = \text{const}$)

Будем подводить теплоту, начиная с $T = 273\ \text{K}\ (0\ ^\circ\text{C})$



A: жидкость, $T = 273$ K

A-B: расширение жидкости при нагревании

При дальнейшем подведении тепла вода начинает испаряться (т.B, $T = 373$ K) и объем, занятый водой и паром начинает быстро расти.

Температура, при этом, остается постоянной (изотерма = изобаре)

C: $T = 373\ \mathrm{K}$

В сосуде – жидкость и влажный пар (содержит капельки жидкости, увлеченные с поверхности)

D: $T = 373\ \mathrm{K}$

Это точка конденсации пара.

В сосуде – сухой насыщенный пар (капелек не содержит)

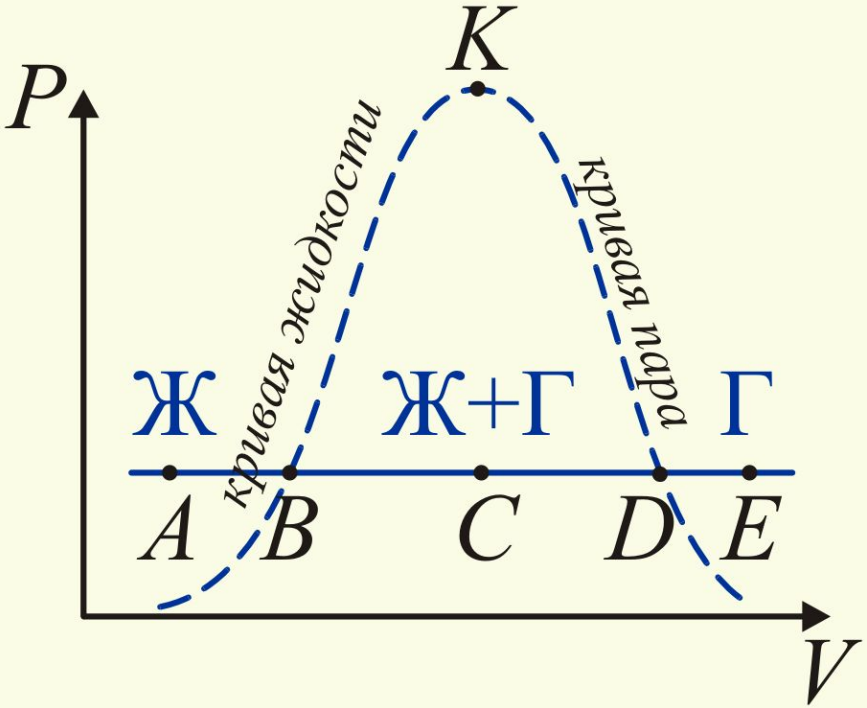
E: При дальнейшем увеличении температуры пар становится ненасыщенным (перегретым)

Кипение и конденсация – фазовые переходы I-го рода, сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты, изменением состояния и объема.

Теплота, выделяющаяся при ФП I-го рода (***скрытая теплота***) – энергия, равная отрицательной потенциальной энергии притяжения молекул

Замечание о критической точке

Чем больше давление, тем больше расширяется жидкость, прежде чем закипеть (участок AB).

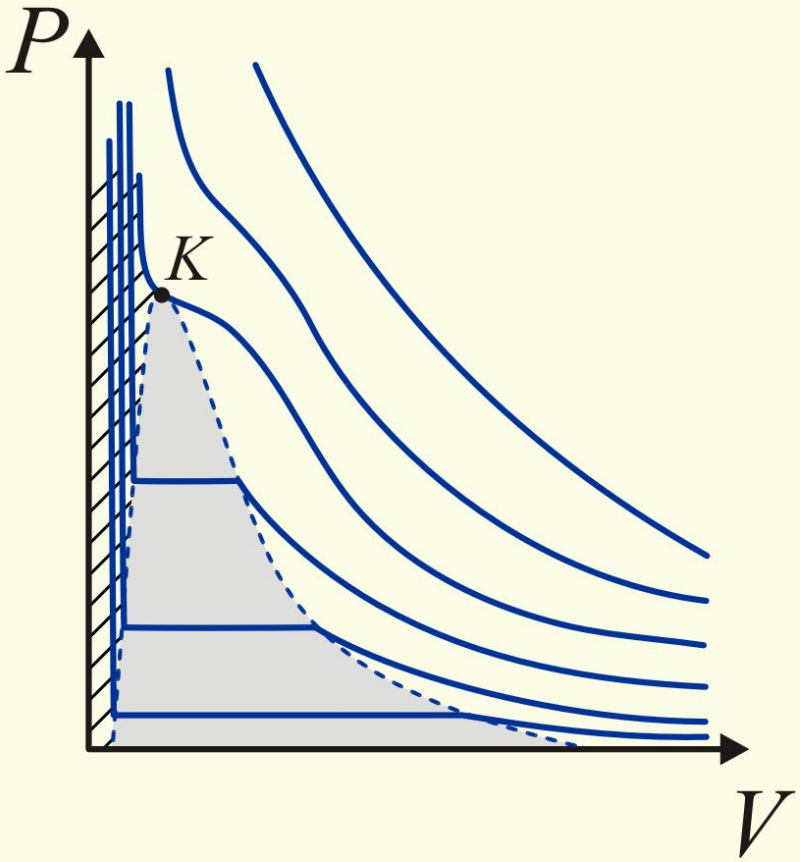


Точки кипения (B) и конденсации (D) сближаются при увеличении давления.

Существует ***<u>критическая точка</u>*** K, характеризующаяся T_K, V_K, P_K, в которой **исчезает** различие между жидким и парообразным состоянием вещества.

§§ Изотермы реального газа

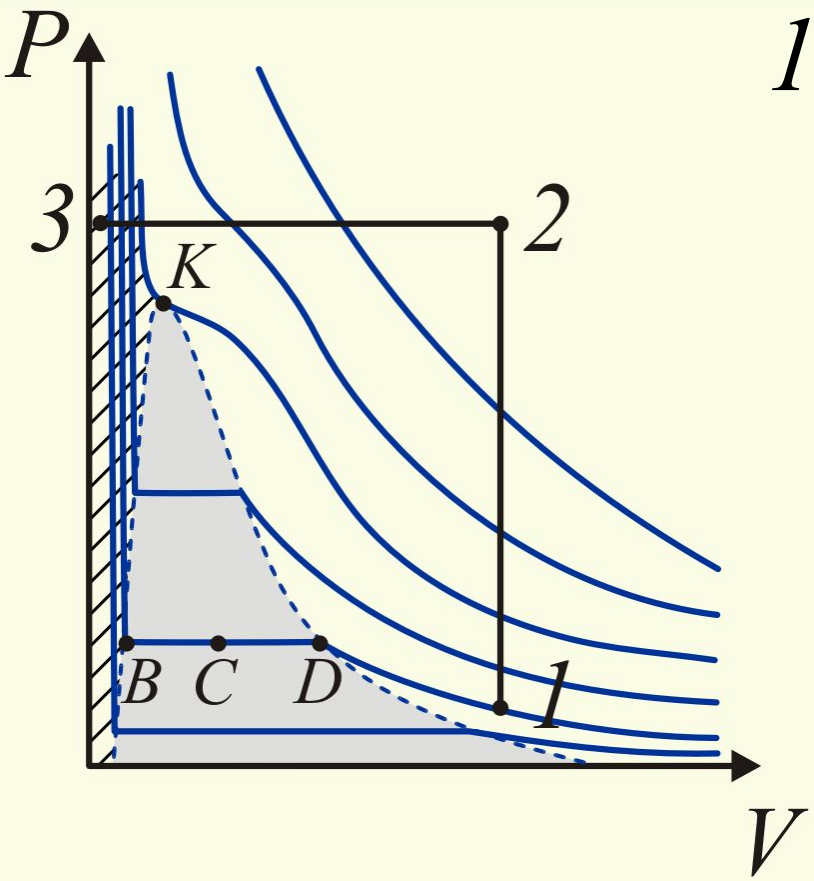
Рассмотрим ***диаграмму Эндрюса*** – семейство реальных изотерм.



Пунктир – область двухфазных состояний.

Штриховка – область жидкой фазы

При $T > T_{\text{К}}$ нет жидкой фазы при любом сжатии.



1-2-3 – переход пар-жидкость, минуя двухфазную область.

Участок BD – область фазового перехода ($P, T = \text{const}$)

Рассмотрим т.C и определим содержание жидкой и газообразной фазы

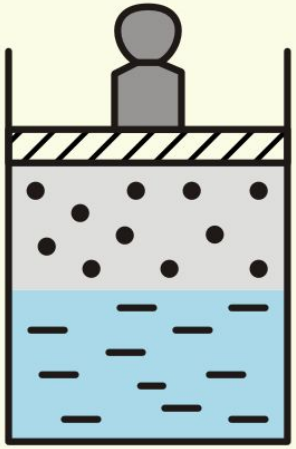
Пусть $V_{\text{Г}}$, $m_{\text{Г}}$ – объем и масса газа,

$V_{\text{Ж}}$, $m_{\text{Ж}}$ – объем и масса жидкости

Тогда

$$V_C = V_Ж + V$$

$$= \frac{m_Ж}{m_Г + m_Ж} V_В + \frac{m_Г}{m_Г + m_Ж} V_D$$



(т.к. эта функция должна быть линейной и в крайних точках совпадать с $V_В$ и V_D)

$$\Rightarrow (m_Ж + m_Г)V_C = m_Ж V_B + m_Г V_D$$

$$m_Ж (V_C - V_B) = m_Г (V_D - V_C)$$

или

$$\boxed{\frac{m_Ж}{m_Г} = \frac{V_D - V_C}{V_C - V_B}}$$

– ***правило рычага***

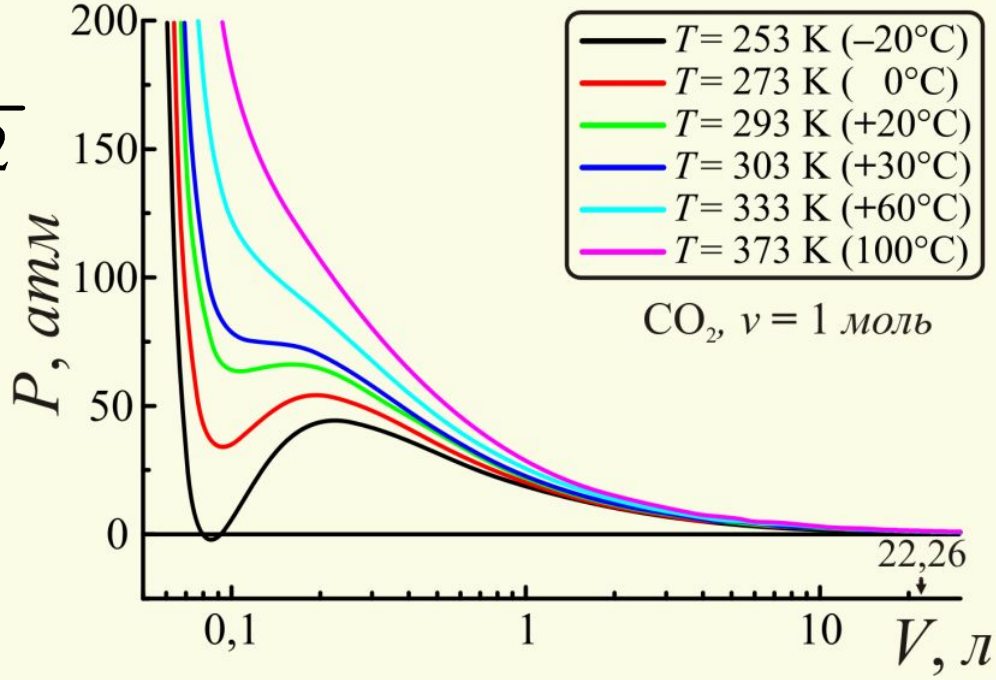
§§ Изотермы Ван-дер-Ваальса

Рассмотрим уравнение состояния

$$\left(P+\frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V-\nu b)=\nu RT$$

$$P(V)=\frac{\nu RT}{V-\nu b}-\nu^2\frac{a}{V^2}$$

– функция, определяющая вид изотерм



§§ Об уравнениях состояния

Для описания состояния газа в широком интервале P, V, T необходимо пользоваться таблично заданным УС.

Для функциональной зависимости требуется не менее 5 индивидуальных параметров.

Из рассмотренных уравнений наиболее точными являются вириальное и уравнение Дитеричи.

Уравнение ВДВ хорошо описывает состояние газа при низком давлении и $T > T_{\text{К}}$

Для сжатых газов уравнение оправдано в немногих случаях (CO_2, N_2, этилен)

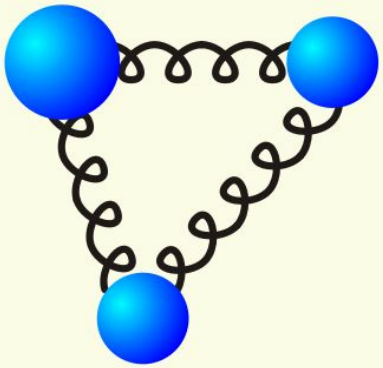
Поведение плотных газов и жидкостей оно описывает ***только качественно***.

Для описания существенных сторон физических явлений мы будем использовать **только** уравнение Менделеева–Клапейрона.

§§ Степени свободы молекулы

Число независимых координат, полностью определяющих положение тела в пространстве, называется ***<u>числом степеней свободы</u>***.

Рассмотрим многоатомную молекулу



Пусть атомы в молекуле не располагаются на одной прямой и связи между ними не жесткие

Энергия молекулы: $E = E_k + E_p$

$$= \underbrace{\frac{m\upsilon_x^2}{2} + \frac{m\upsilon_y^2}{2} + \frac{m\upsilon_z^2}{2}}_{i_{\text{пост}} = 3} + \underbrace{\frac{J\omega_x^2}{2} + \frac{J\omega_y^2}{2} + \frac{J\omega_z^2}{2}}_{i_{\text{вращ}} = 3}$$

$$+ \sum_{i_{\text{кол}}} (E_k + E_p)$$

колебательные степени свободы

Поскольку положения N атомов в молекуле определяют $3N$ координат, то

$$i_{\text{кол}} = 3N - (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}})$$

гипотеза Больцмана (з-н Максвелла)

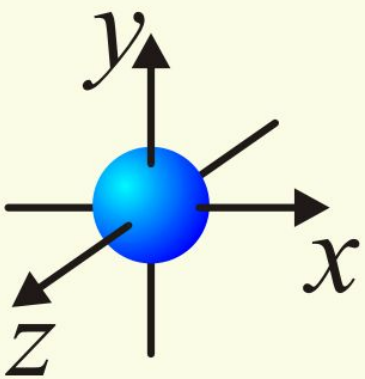
в т.с., находящейся в состоянии равновесия, на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится энергия $\frac{1}{2}k_{\text{В}}T$
и $k_{\text{В}}T$ – на каждую колебательную.

Средняя энергия молекулы:

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{i}{2} k_B T}$$

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{кол}}$$

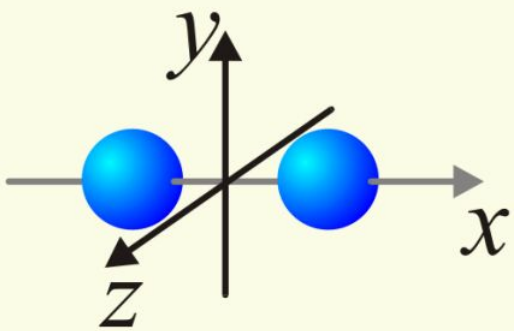
Пример: одноатомная молекула



$i = 3$ (только поступ. движение)

$$E = \frac{3}{2} k_B T$$

Пример: двухатомная молекула с жесткой связью



$i = 5$

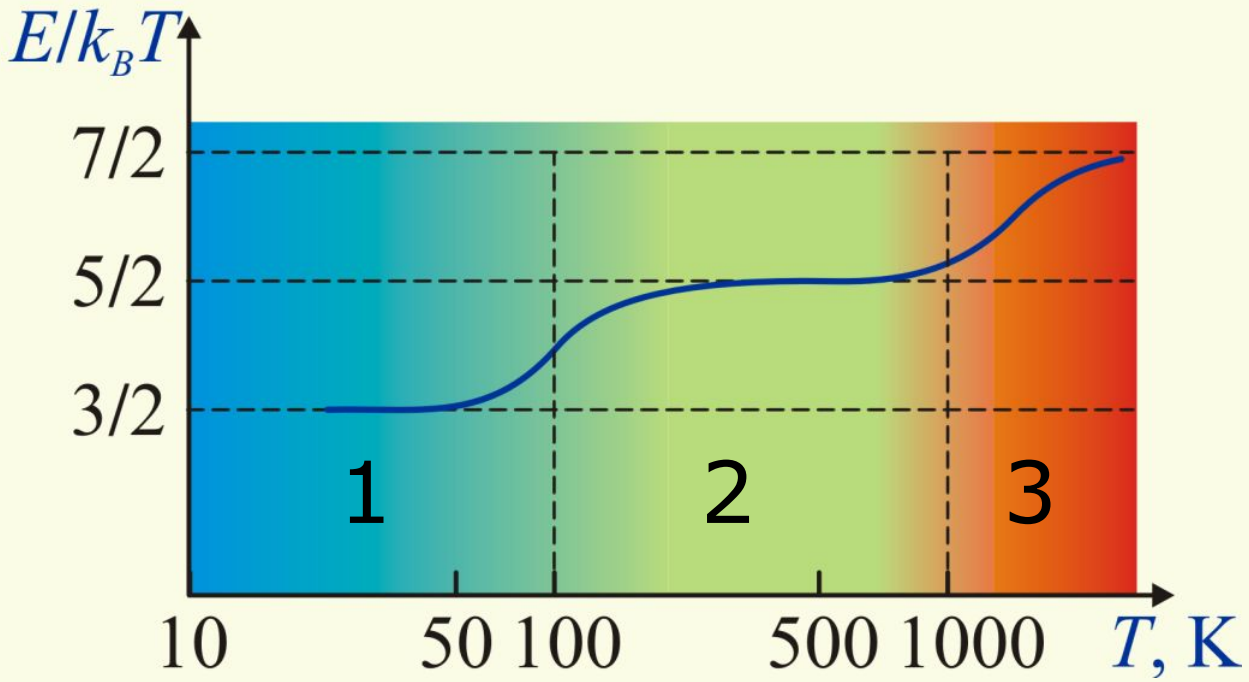
$$E = \frac{5}{2} k_B T$$

$J_x << J_y, J_z$ – вращением относительно оси x можно пренебречь

Замечание

Приведенное выражение справедливо **только** для комнатных температур

Рассмотрим газ H_2 (водород), нагреваемый от низкой температуры



1) Для молекулы, состоящей **из любого** числа атомов, $\underline{i = 3}$.

Для возбуждения вращательной степени свободы молекулам необходима некоторая минимальная энергия

2) В газе есть молекулы с $i = 3$ и $i = 5$. (вращательные уровни «разморожены»)

3) Энергии достаточно для возбуждения колебательных степеней свободы, но диссоциация наступает раньше, чем их полное «размораживание»

§§ Средняя скорость молекул

Средняя кинетическая энергия молекулы

$$\langle E \rangle = \frac{m_0 \langle \upsilon^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \langle \upsilon^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{m_0}$$

<u>Средняя квадратичная скорость</u>

$$\upsilon_{\text{кв}} = \sqrt{\langle \upsilon^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum \upsilon_i^2} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m_0}}$$

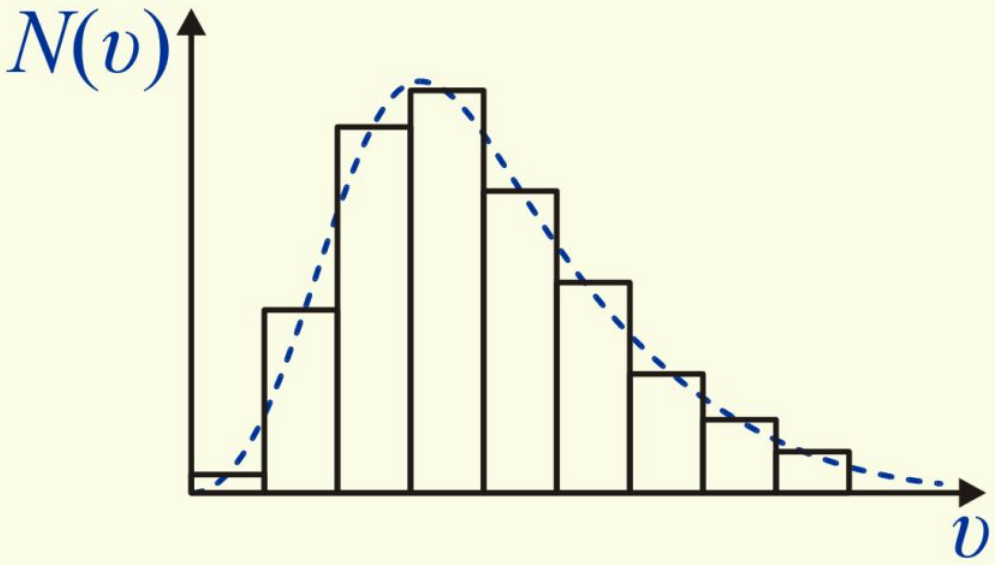
<u>Средняя арифметическая скорость</u>

$$\langle \upsilon \rangle = \frac{1}{N} \sum \upsilon_i$$

§§ Распределение Максвелла

В равновесном состоянии распределение молекул по скоростям – **стационарное**. Направления движения равновероятны, а абсолютные значения – нет.

Пусть $\Delta\upsilon$ – малый интервал, тогда число молекул, приходящихся на него – $\Delta N(\upsilon)$

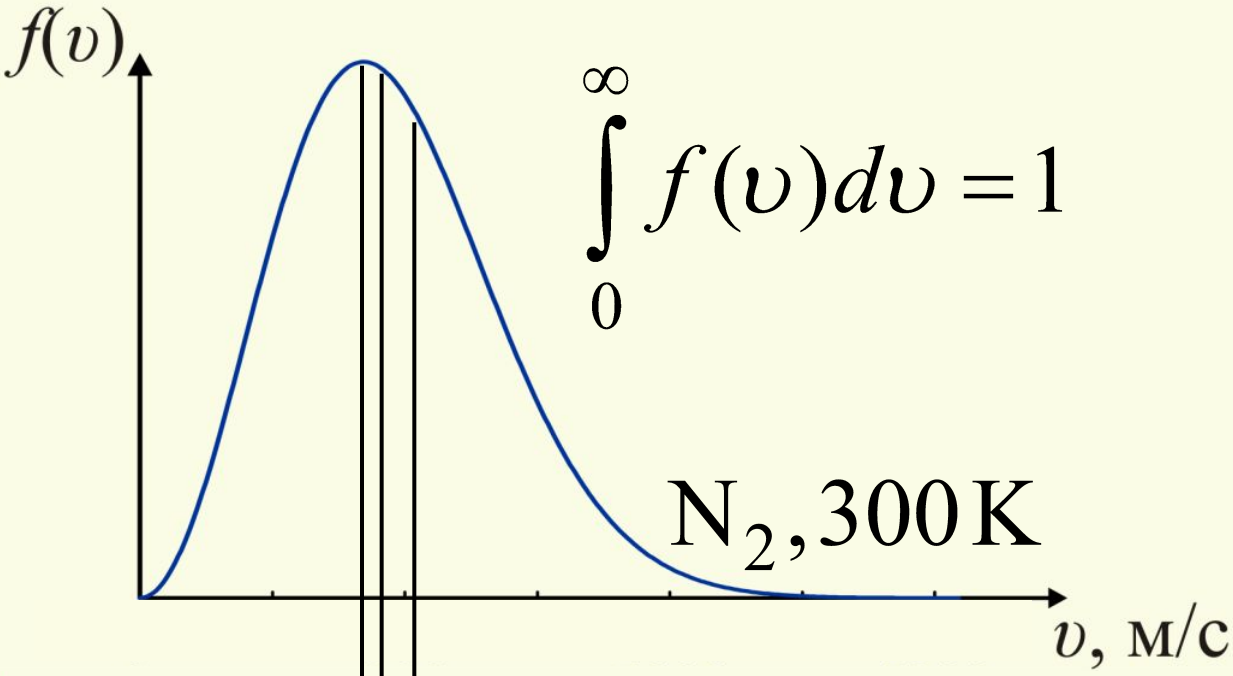


$f(\upsilon)$ – функция распределения молекул по скоростям

$$\frac{dN}{N} = f(\upsilon)d\upsilon$$ – относительное число молекул со скоростями в интервале $[\upsilon, \upsilon + d\upsilon]$

$$\boxed{f(\upsilon) = 4\pi\left[\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right]^{3/2} \upsilon^2 \exp\left[-\frac{m_0\upsilon^2}{2k_B T}\right]}$$

– ***<u>функция распределения Максвелла</u>***



$$\int_0^\infty f(\upsilon)d\upsilon = 1$$

$N_2, 300\,K$

газ	$\upsilon_{кв}$, м/с
H_2	1934
He	1368
N_2	517
O_2	483
CO_2	412

$\upsilon_{кв}$ – ср.квадратичная скорость

$\langle\upsilon\rangle$ – средняя скорость

$\upsilon_{вер}$ – вероятная скорость

Эта функция определяет:

1) мгновенное распределение по скоростям всех молекул

2) распределение скорости конкретной молекулы за промежуток времени

Вычислим наиболее вероятную скорость

$$\frac{df}{d\upsilon} = 0 \qquad f(\upsilon) = \otimes \upsilon^2 \exp(-\alpha \upsilon^2)$$

$$f'(\upsilon) = \otimes \left[2\upsilon \exp(-\alpha \upsilon^2) - 2\alpha \upsilon^3 \exp(-\alpha \upsilon^2) \right]$$

$$1 - \alpha \upsilon^2 = 0 \Rightarrow \boxed{\upsilon_{вер} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}}$$

Вычислим среднюю скорость.

Учтем, что $f(\upsilon)$ – вероятность (плотность вероятности) иметь молекуле данную скорость

Тогда

$$\langle \upsilon \rangle = \int_0^\infty \upsilon f(\upsilon) d\upsilon = \otimes \int_0^\infty \upsilon^3 \exp(-\alpha \upsilon^2) d\upsilon$$

$$= \frac{\otimes}{2} \int_0^\infty \upsilon^2 \exp(-\alpha \upsilon^2) d\upsilon^2 = \left| \; x = \upsilon^2 \; \right|$$

$$= \frac{\otimes}{2} \int_0^\infty x \exp(-\alpha x) dx = \left| \begin{array}{ll} u = x & d\upsilon = \exp(-\alpha x) dx \\ du = dx & \upsilon = -\frac{1}{\alpha} \exp(-\alpha x) \end{array} \right|$$

$$= \frac{\otimes}{2\alpha} \int_0^\infty \exp(-\alpha x) dx = \frac{\otimes}{2\alpha^2} \Rightarrow \boxed{\langle \upsilon \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{m_0}}}$$

вероятная скорость: $\upsilon_{вер} = \sqrt{\dfrac{2k_B T}{m_0}}$

средняя скорость: $\langle \upsilon \rangle = \dfrac{2}{\sqrt{\pi}} \upsilon_{вер} \approx 1{,}13 \upsilon_{вер}$

ср. квадратичная: $\upsilon_{кв} = \sqrt{\dfrac{3}{2}} \upsilon_{вер} \approx 1{,}22 \upsilon_{вер}$

<u>Замечание</u>

Если в сосуде несколько сортов молекул, то в состоянии равновесия средние энергии у них – **одинаковы**

§§ Понятие температуры

Распределение молекул по скоростям у разряженного газа, находящегося при высокой температуре описывается законом Максвелла

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} k_B T$$

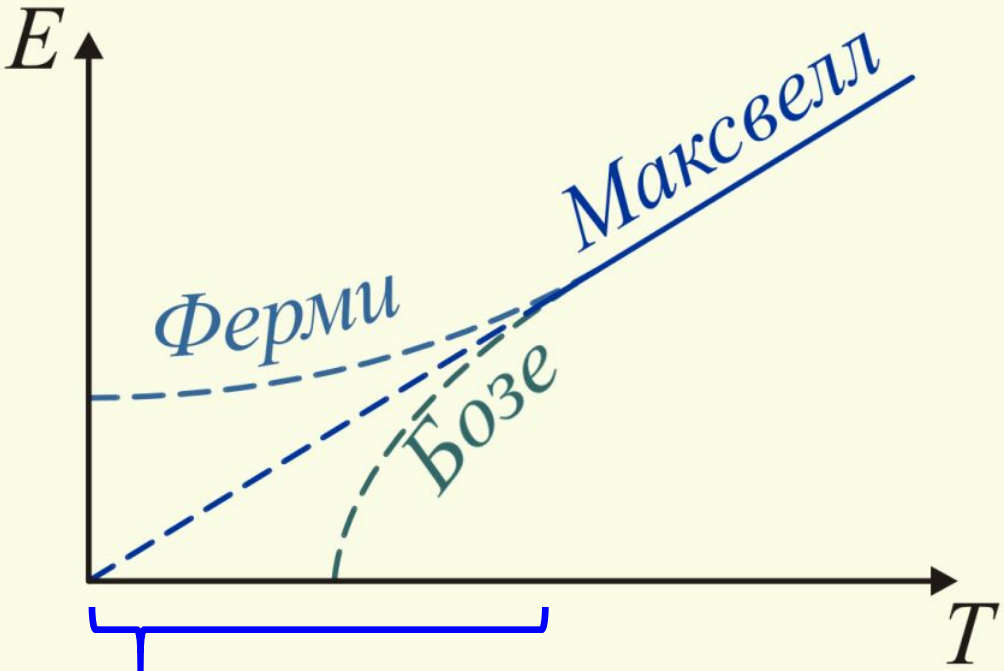
В области низких температур

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

В этой области часть реальных газов имеет ***<u>распределение Ферми</u>***

(кин. энергия у молекул **остается** и при $T = 0\ \mathrm{K}$) или ***<u>распределение Бозе</u>***

(движение замирает раньше, чем $T = 0\,\mathrm{K}$)



При повышении температуры они стремятся к распределению Максвелла

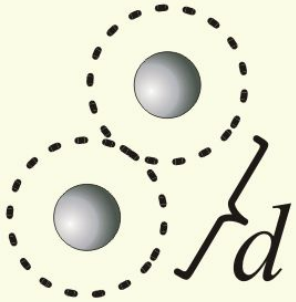
область вырождения

Понятие температуры сейчас не имеет наглядного молекулярно-кинетического представления.

До создания квантовой теории, понятие температуры было одним из самых простых, а сейчас – одно из наиболее сложных.

Под температурой следует понимать величину, которая устанавливается **независимо** от представлений об идеальном газе.

§§ Длина свободного пробега



Пусть d – эффективный диаметр молекулы ($d \sim 2\text{–}3$ Å)

$\langle \upsilon \rangle$ – средняя скорость молекулы

Пусть z – число соударений за время Δt, тогда все эти молекулы находились в объеме ломанного цилиндра

$$z = Vn = \frac{1}{4}\pi d^2 \cdot \langle \upsilon \rangle \Delta t \cdot n,$$ n – концентрация

Расчет, учитывающий движение всех молекул дает

$$z = \sqrt{2}\pi d^2 \cdot \langle \upsilon \rangle \Delta t \cdot n$$

За время Δt молекула прошла путь $\langle \upsilon \rangle \Delta t$

Средняя длина свободного пробега:

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\langle \upsilon \rangle \Delta t}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

Для нормальных условий

	$\langle \upsilon \rangle$, м/с	$\langle \lambda \rangle$, м	z
H_2	1700	1,1	$15 \cdot 10^8$
O_2	425	$0{,}7 \cdot 10^{-7}$	$6{,}5 \cdot 10^8$