

*Лекция 7*

***Молекулярная физика  
и термодинамика***

# §§ Введение

**Термодинамика** 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  
 $27\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000 = 2,7 \cdot 10^{19}$   
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

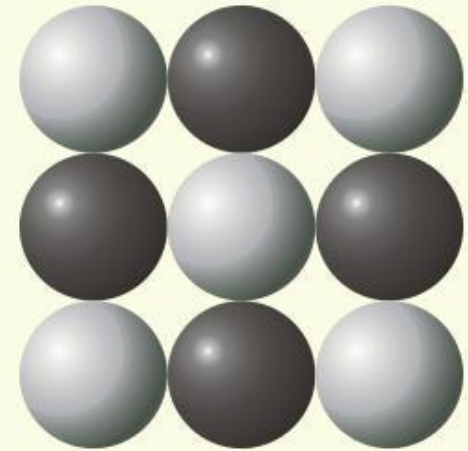
это совокупность макроскопических тел, обменивающихся энергией между собой и с другими телами

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

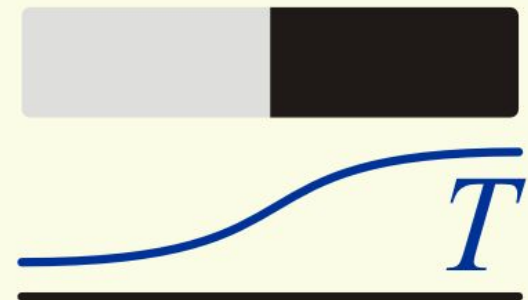
Любое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного параметра, называется **термодинамическим процессом**

**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

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

**Удельный объем** – величина, обратная  
к плотности

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

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

# §§ Уравнение состояния

Состояние некоторой массы газа определяется тремя ТД параметрами:

$p$  – давление,  $V$  – объем,  $T$  – температура

**Уравнение состояния** устанавливает связь между ними:

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

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



# §§ Идеальный газ

это модель среды (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**

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

Физическая атмосфера:  $1,013250 \cdot 10^5 \text{ Па}$

Техническая атмосфера:  $0,980665 \cdot 10^5 \text{ Па}$

Температура:  $T = 273,15 \text{ К} (0 \text{ °С})$

**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



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

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

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

### **Замечание**

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

$$\rho \rightarrow 0, V_m = V/\nu \rightarrow \infty$$

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

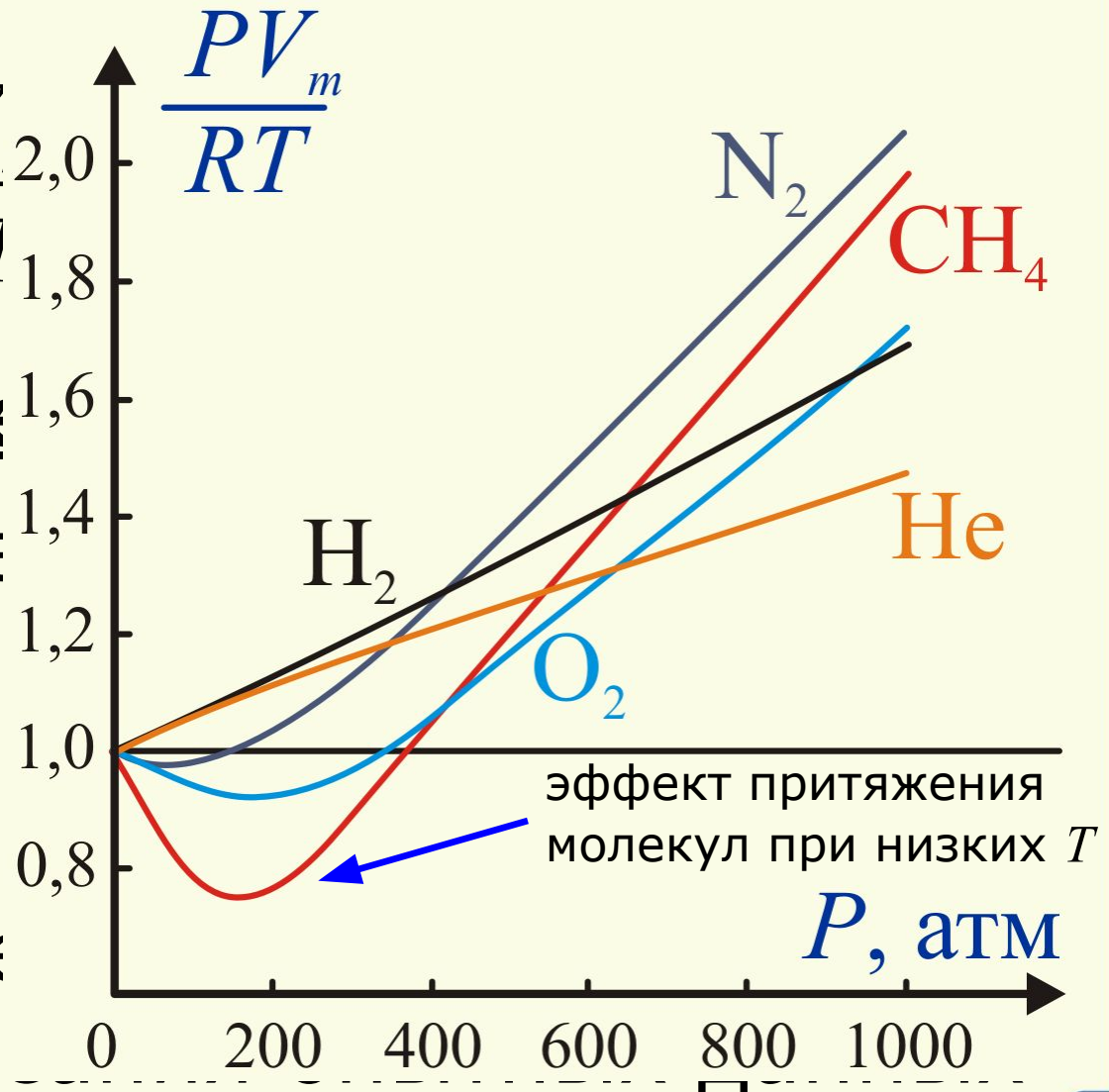
$$PV_m = RT \Rightarrow \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{RT} + \frac{C(T)}{RT^2} + \dots$$

это **вириальное**

(уравнение Камерлинг-Оннеса)

$$B(T), C(T), \dots$$

их число и значения  
наилучшего опи



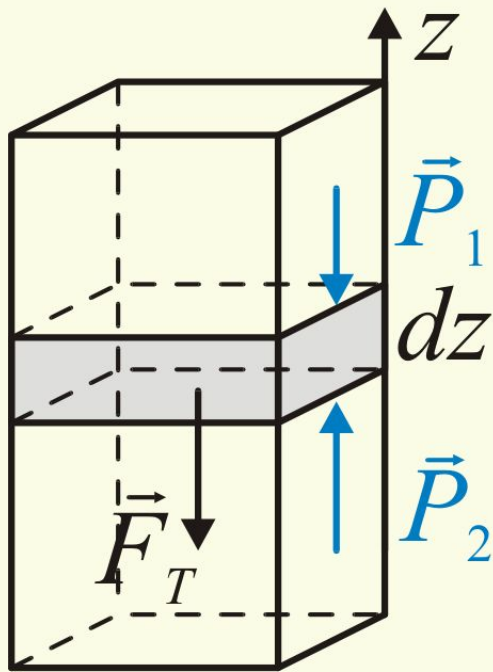
# §§ Барометрическая формула

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

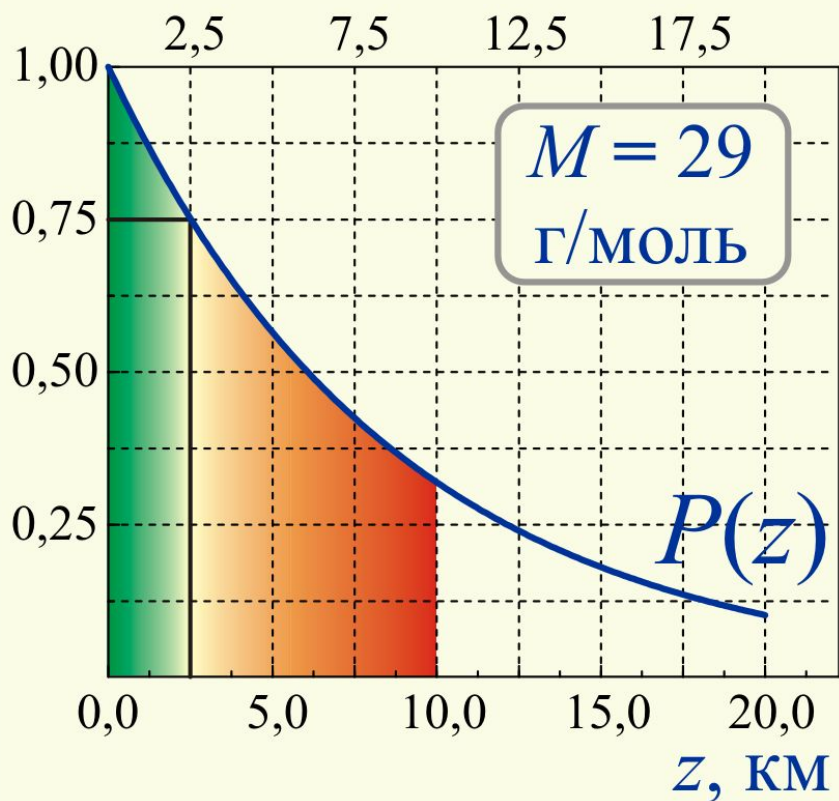
$$[n(z)k_B T - n(z + dz)k_B T] - n(z)dz m_0 g = 0$$

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

вычислим интеграл от обеих частей

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

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



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

**барометрическая**  
**формула,**

$P$  убывает с высотой

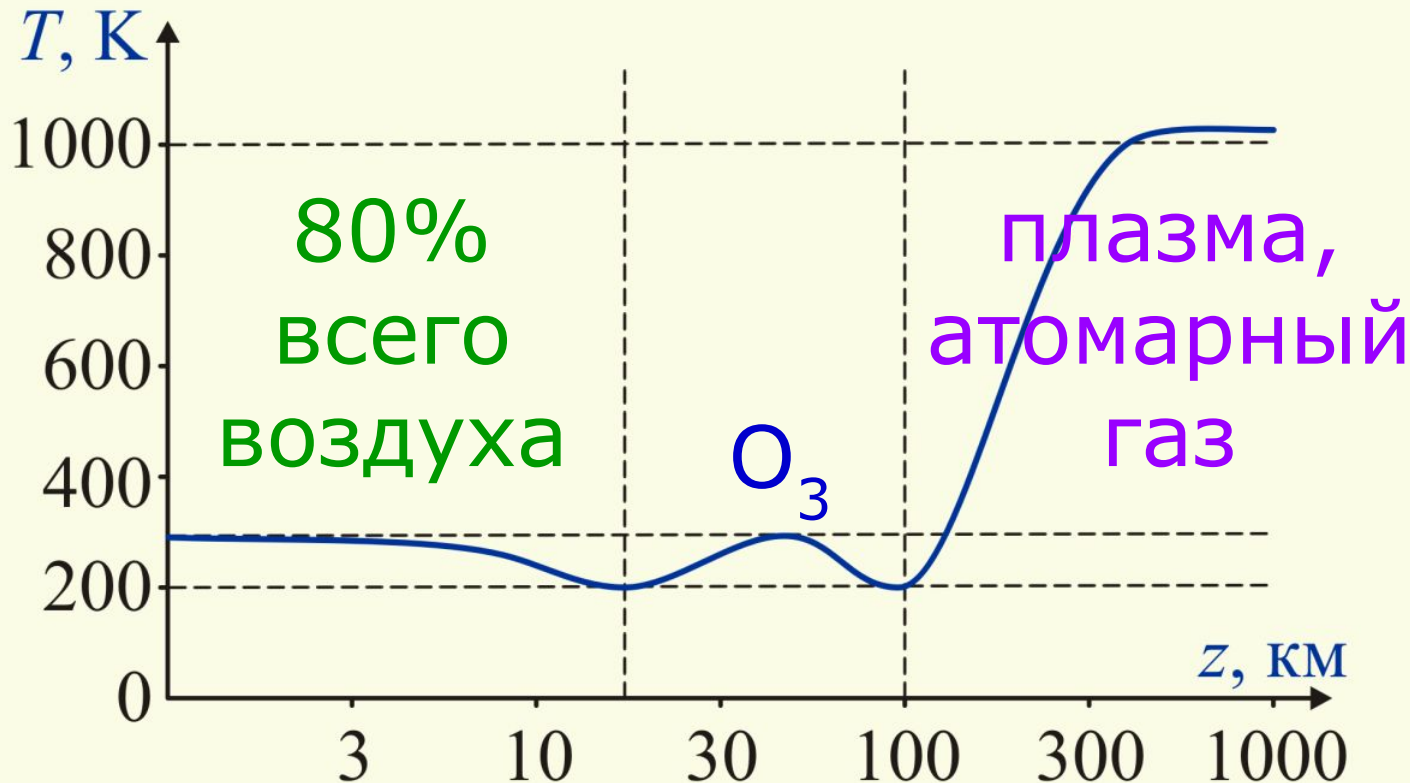


## Замечания:

1) в неоднородном поле

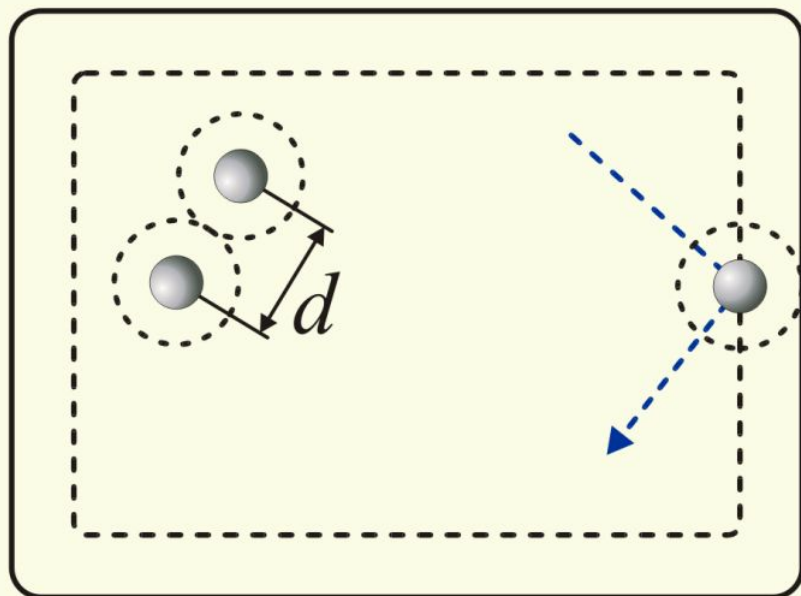
$$dn(x, y, z) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{k_B T}\right) dx dy dz$$

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  
(**объемная поправка**)

тогда

$$P(V - \nu b) = \nu RT \quad - \quad \underline{\text{уравнение Дюпре}}$$

Газ	$b$ , см <sup>3</sup> /МОЛЬ
Ne	17,09
He	23,70
H <sub>2</sub>	26,61
NO	27,89
H <sub>2</sub> O	30,49
O <sub>2</sub>	31,83
Ar	32,19
NH <sub>3</sub>	37,07
N <sub>2</sub>	39,13
Kr	39,78
CO	39,85
CO <sub>2</sub>	42,67
CH <sub>4</sub>	42,78
NO <sub>2</sub>	44,24
Xe	51,05
Cl <sub>2</sub>	56,22
SO <sub>2</sub>	56,36
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	63,80
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	84,45

Величина  $b$  обычно принимает значения 15–60 см<sup>3</sup>/моль

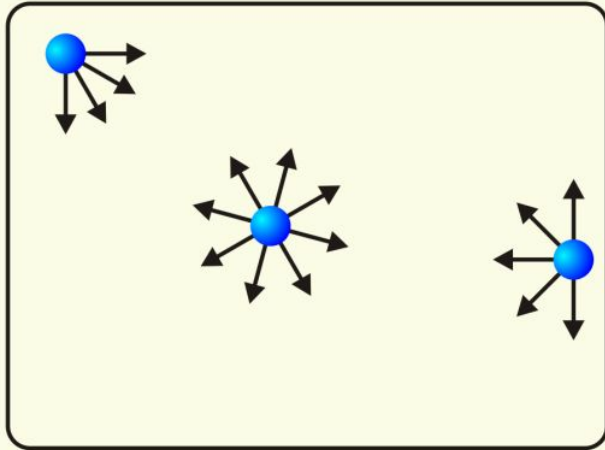
Например, в 1 м<sup>3</sup> воздуха при н.у. содержится  $\approx 40$  моль газа и собственный объем молекул  $\approx 1,4$  литра (0,14 %)

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

$$n_0 = \frac{N}{V - \nu b} \quad V - \text{объем сосуда}$$

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

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

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

– уравнение Дитеричи

$a$  – константа для данного газа

	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	Ne	Cl <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$a, 10^{-3}$ Па·м <sup>6</sup> /моль <sup>2</sup>	34	24	135	136	134	209	650	361	554

Если  $\nu a \ll VRT$ , 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  $V \gg \nu b$ , то получаем

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

– **уравнение Ван-дер-Ваальса**

$P$  – давление газа на стенку сосуда

$$P' = \frac{v^2 a}{V^2} \text{ – } \underline{\underline{\text{внутреннее давление}}}$$

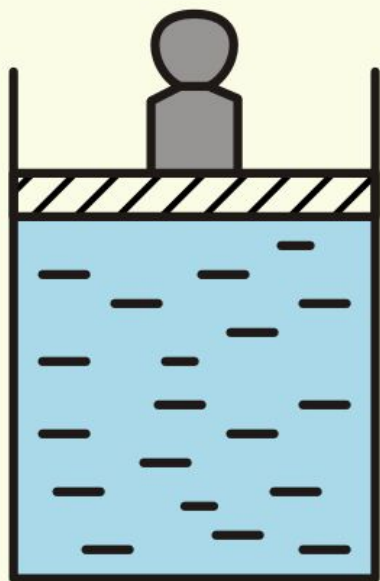
$P + \frac{v^2 a}{V^2}$  – давление газа при исчезновении сил притяжения между молекулами.

При пренебрежении внутренним давлением и объемной поправкой оно переходит в уравнение

$$PV = \nu RT$$

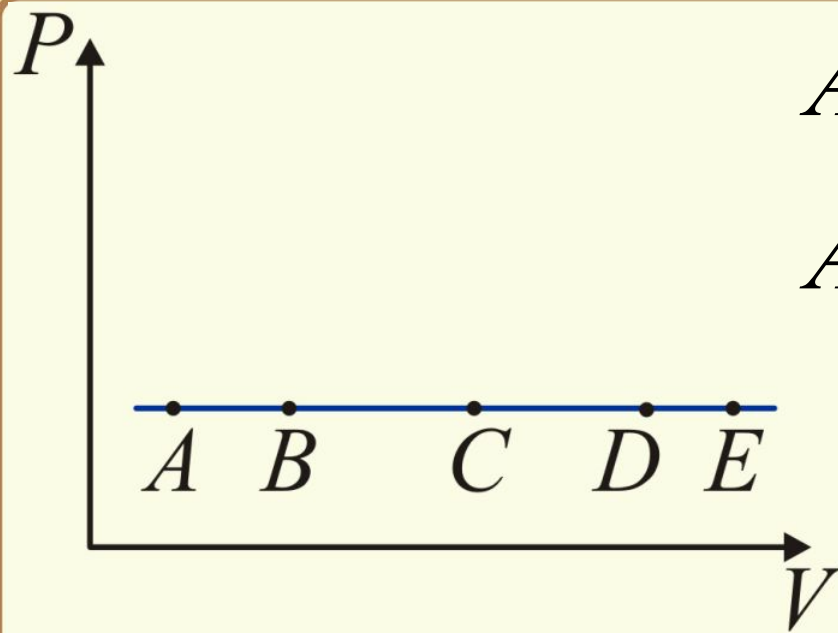
# §§ Изобары реального газа

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  $T = 273 \text{ К}$  ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ )



$A$ : жидкость,  $T = 273 \text{ K}$

$A$ - $B$ : расширение  
жидкости при  
нагревании

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

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

*C*:  $T = 373 \text{ K}$

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

*D*:  $T = 373 \text{ K}$

Это точка конденсации пара.

В сосуде – сухой насыщенный пар  
(капелек не содержит)

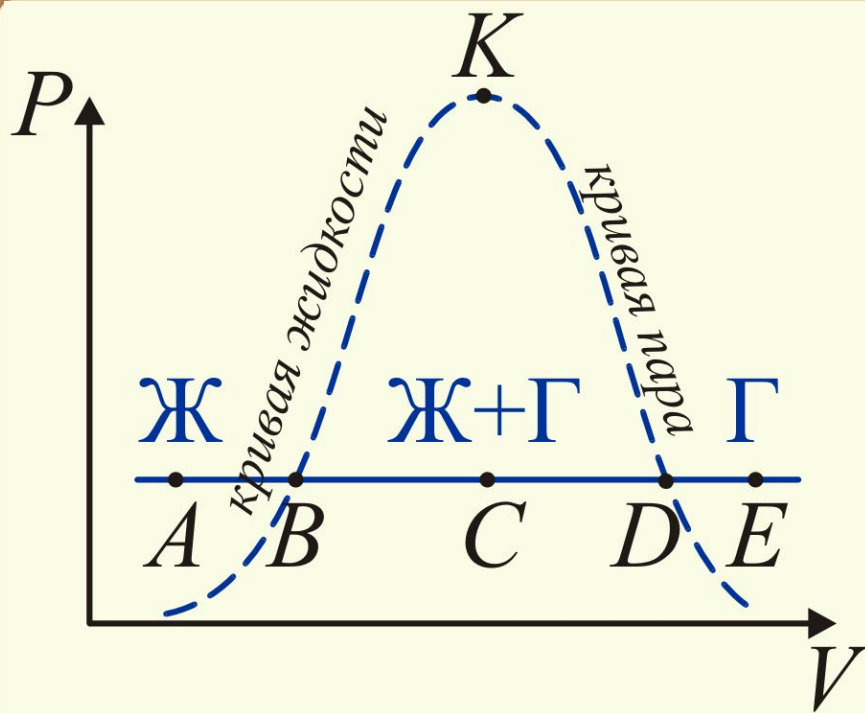
*E*: При дальнейшем увеличении  
температуры пар становится  
ненасыщенным (перегретым)

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*).

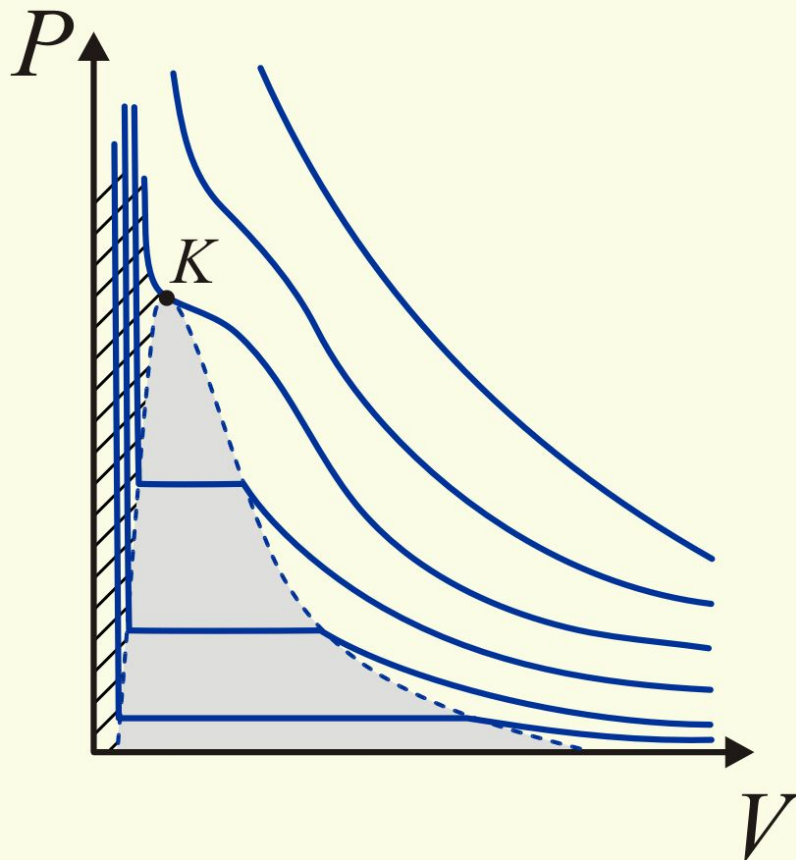


Точки кипения ( $B$ ) и конденсации ( $D$ ) сближаются при увеличении давления.

Существует **критическая точка**  $K$ , 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.

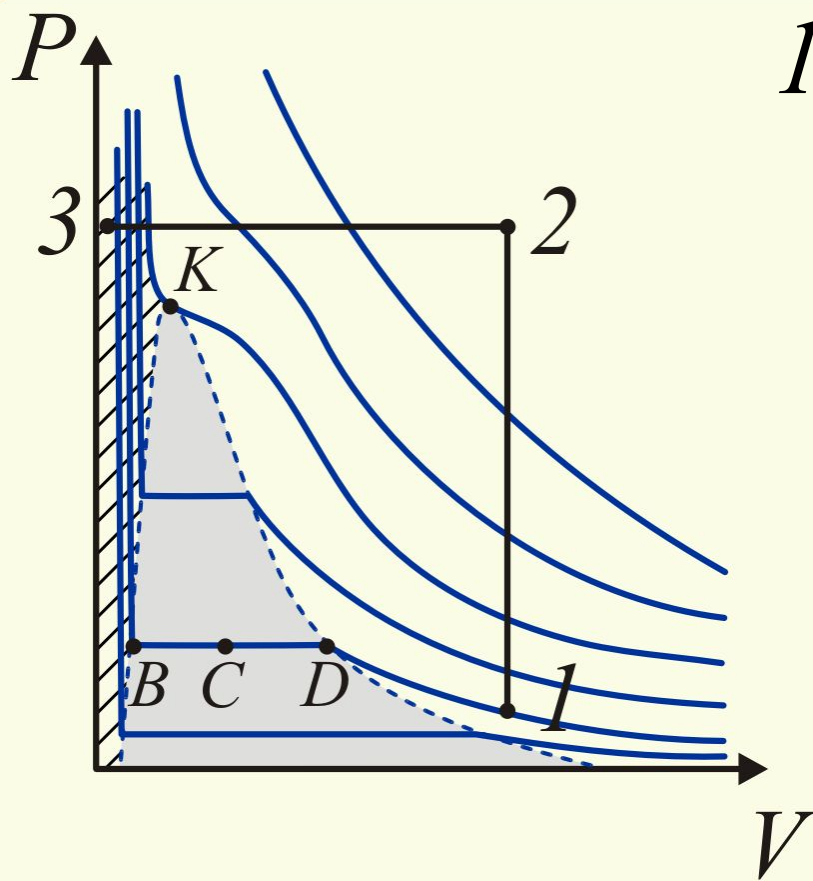


Пунктир – область двухфазных состояний.

Штриховка – область жидкой фазы

При  $T > T_K$  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.С и определим содержание  
жидкой и газообразной фазы

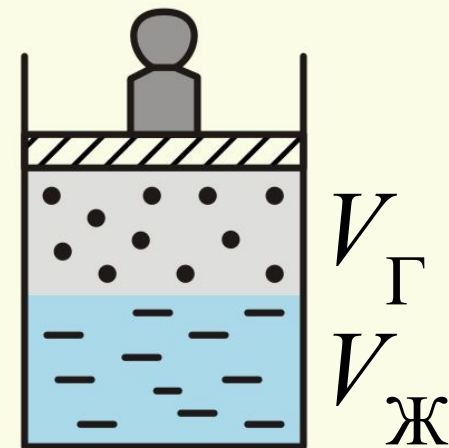
Пусть  $V_{\Gamma}, m_{\Gamma}$  – объем и масса газа,

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

Тогда

$$V_C = V_{\text{Ж}} + V$$

$$= \frac{m_{\text{Ж}}}{m_{\Gamma} + m_{\text{Ж}}} V_B + \frac{m_{\Gamma}}{m_{\Gamma} + m_{\text{Ж}}} V_D$$



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

$$\Rightarrow (m_{\text{Ж}} + m_{\Gamma}) V_C = m_{\text{Ж}} V_B + m_{\Gamma} V_D$$

$$m_{\text{Ж}} (V_C - V_B) = m_{\Gamma} (V_D - V_C)$$

ИЛИ

$$\frac{m_{\text{Ж}}}{m_{\Gamma}} = \frac{V_D - V_C}{V_C - V_B}$$

– **правило**  
**рычага**

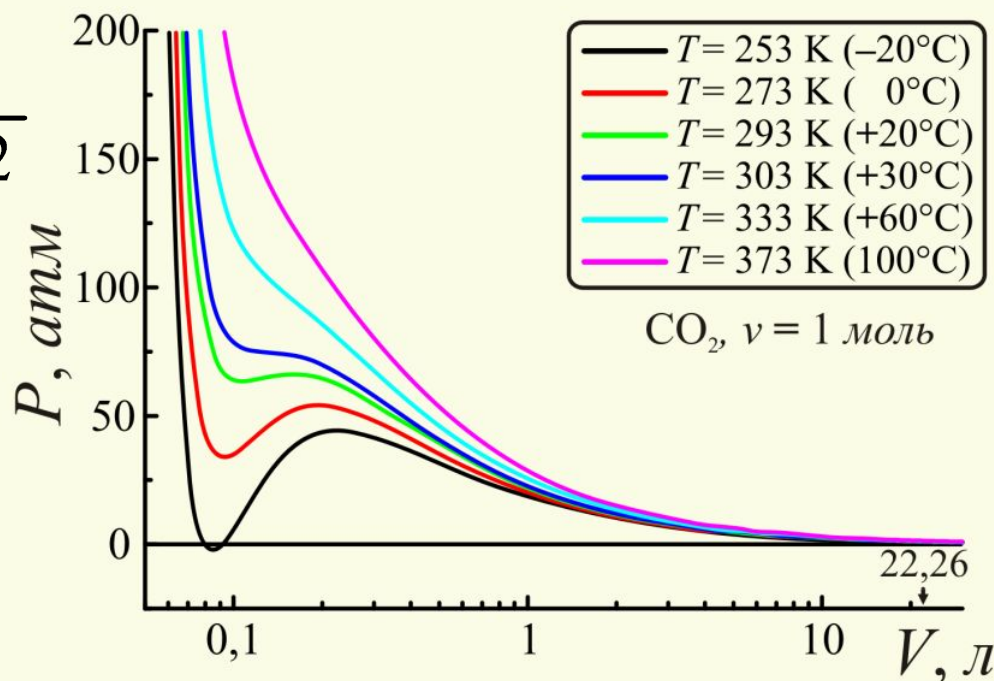
# §§ Изотермы Ван-дер-Ваальса

Рассмотрим уравнение состояния

$$\left( P + \frac{v^2 a}{V^2} \right) (V - vb) = vRT$$

$$P(V) = \frac{vRT}{V - vb} - v^2 \frac{a}{V^2}$$

– 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  $T > T_K$

Для сжатых газов уравнение оправдано в немногих случаях ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , этилен)

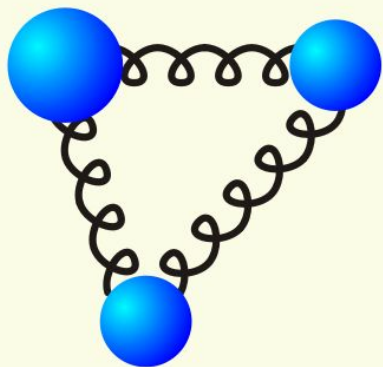
Поведение плотных газов и жидкостей оно описывает **только качественно**.

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 **числом степеней свободы**.

Рассмотрим многоатомную молекулу



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

Энергия молекулы:  $E = E_k + E_p$

$$= \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} + \frac{J\omega_x^2}{2} + \frac{J\omega_y^2}{2} + \frac{J\omega_z^2}{2}$$

$$i_{\text{пост}} = 3$$

$$i_{\text{вращ}} = 3$$

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

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  $\frac{1}{2}k_B T$  и  $k_B T$  – на каждую колебательную.

Средняя энергия молекулы:

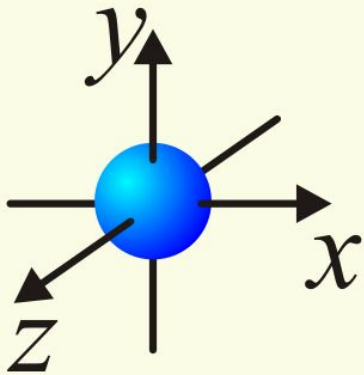
$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} k_B T$$

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



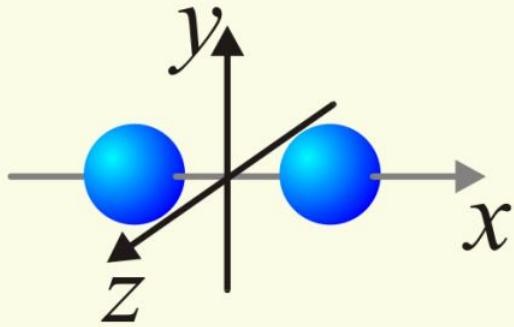
**Пример**: одноатомная молекула

$i = 3$  (только поступ. движение)



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

**Пример**: двухатомная молекула  
с жесткой связью



$i = 5$

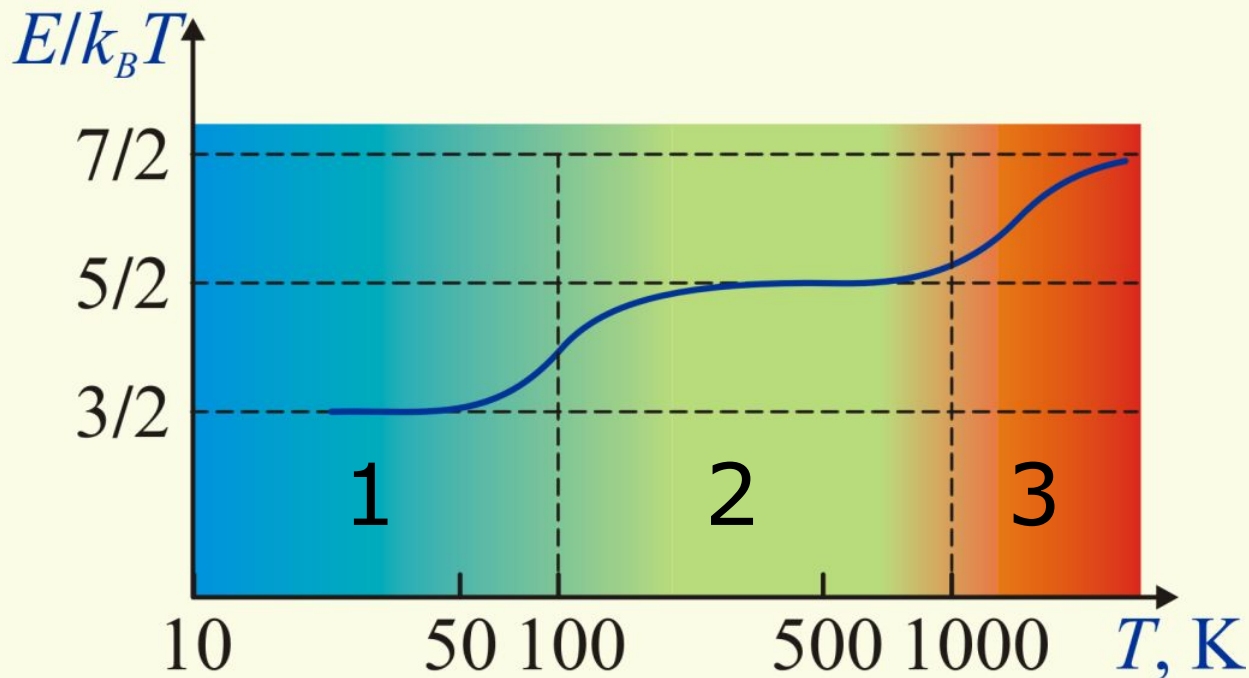
$$E = \frac{5}{2} k_B T$$

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

## Замечание

Приведенное выражение справедливо **только** для комнатных температур

Рассмотрим газ  $\text{H}_2$  (водород),  
нагреваемый от низкой температуры



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

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

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

**Средняя квадратичная скорость**

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum v_i^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}}$$

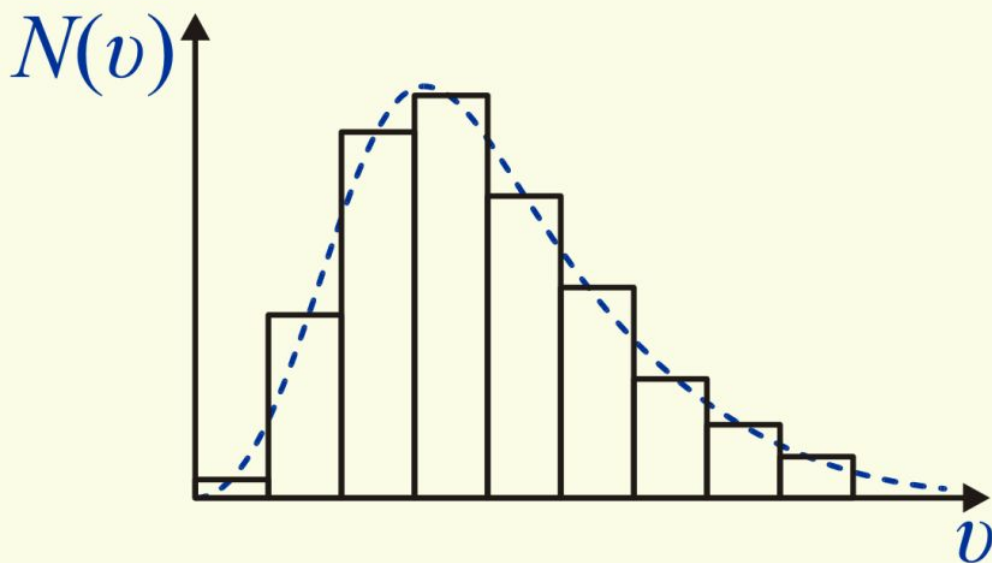
**Средняя арифметическая скорость**

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \sum v_i$$

# §§ Распределение Максвелла

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

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

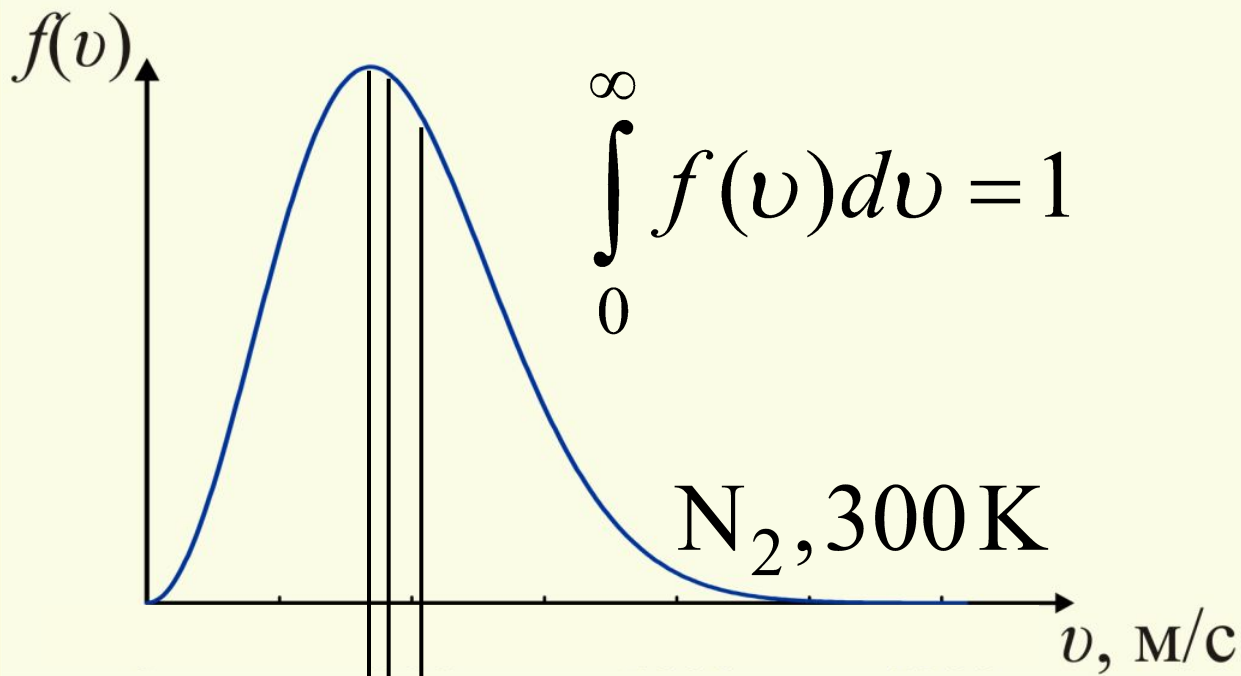


$f(v)$  – функция распределения молекул по скоростям

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

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

– **функция распределения Максвелла**



газ	$v_{кв}, \text{ м/с}$
H <sub>2</sub>	1934
He	1368
N <sub>2</sub>	517
O <sub>2</sub>	483
CO <sub>2</sub>	412

$v_{кв}$  – ср.квадратичная скорость

Эта функция определяет:

1) мгновенное вероятное распределение по скоростям всех молекул

2) распределение скорости конкретной молекулы за промежуток времени

Вычислим наиболее вероятную скорость

$$\frac{df}{dv} = 0 \quad f(v) = \otimes v^2 \exp(-\alpha v^2)$$

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

$$1 - \alpha v^2 = 0 \Rightarrow v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}$$

Вычислим среднюю скорость.

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



Тогда

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \otimes \int_0^{\infty} v^3 \exp(-\alpha v^2) dv$$

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

$$= \frac{\otimes}{2} \int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x) dx = \left| \begin{array}{l} u = x \quad dv = \exp(-\alpha x) dx \\ du = dx \quad v = -\frac{1}{\alpha} \exp(-\alpha x) \end{array} \right|$$

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

вероятная скорость:  $v_{вер} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}$

средняя скорость:  $\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{вер} \approx 1,13 v_{вер}$

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

### **Замечание**

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

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

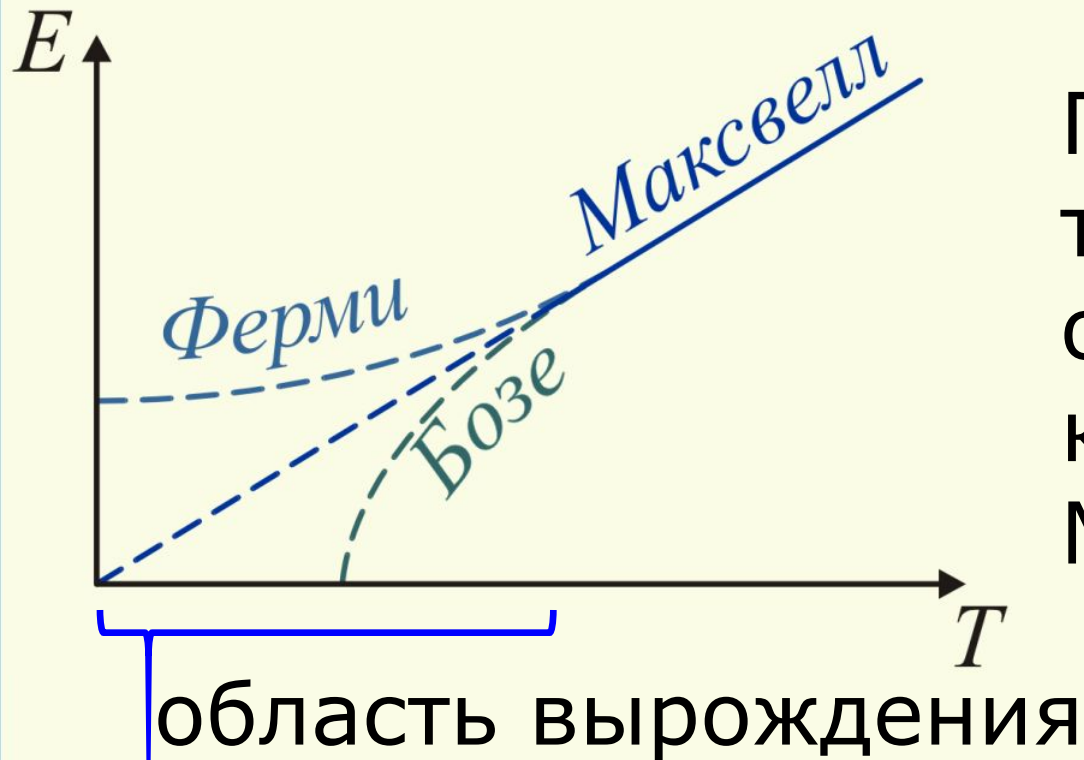
В области низких температур

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

В этой области часть реальных газов имеет **распределение Ферми**

(кин. энергия у молекул **остаётся** и при  $T = 0$  К) или **распределение Бозе**

(движение замирает раньше, чем  $T = 0$  К)



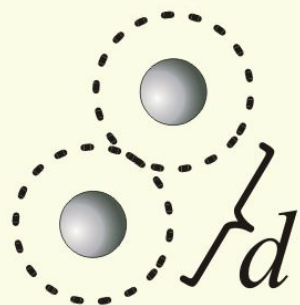
При повышении температуры они стремятся к распределению Максвелла

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 ( $d \sim 2-3 \text{ \AA}$ )

$\langle v \rangle$  – средняя скорость молекулы

Пусть  $z$  – число соударений за время  $\Delta t$ , тогда все эти молекулы находились в объеме ломанного цилиндра

$$z = Vn = \frac{1}{4} \pi d^2 \cdot \langle v \rangle \Delta t \cdot n, \quad n - \text{концентрация}$$



Расчет, учитывающий движение всех молекул дает

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

За время  $\Delta t$  молекула прошла путь  $\langle v \rangle \Delta t$

Средняя длина свободного пробега:

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

Для нормальных условий

	$\langle v \rangle, \text{ м/с}$	$\langle \lambda \rangle, \text{ м}$	$z$
$\text{H}_2$	1700	1,1	$15 \cdot 10^9$
$\text{O}_2$	425	$0,17 \cdot 10^{-7}$	8,5