

§§ 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 <u>молекулярно-</u> <u>кинетической теорией</u> строения вещества.

При *нормальных условиях*

- 1) В $1 \, \mathrm{cm}^3$ воздуха содержится $27\,000\,000\,000\,000\,000\,000 = 2,7 \cdot 10^{19}$ молекул
- 2) средняя скорость движения молекул $\approx 500 \, \text{м/c}$ и она растет с увеличением температуры
- 3) средняя длина свободного пробега молекул $\approx 10^{-7} \, \mathrm{M}$
- 4) за 1 с молекула испытывает около 5 млрд. столкновений

§§ Термодинамическая система

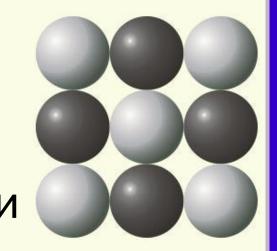
это совокупность макроскопических тел, обменивающихся энергией между собой и с другими телами

Физические величины, характеризующие состояние термодин. системы называются термодинамическими параметрами

Любое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного параметра, называется <u>термодинамическим</u> 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

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

если $ho = {
m const}$, 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:

$$f(p,V,T)=0$$
 или $pV=f(V,T)$

В настоящее время предложено много (**более 100**) 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

<u>Нормальные условия</u>

 $P = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм Hg} \approx 10^5 \Pi \text{а} 1,013250 \cdot 10^5$ Физическая атмосфера: $\Pi \text{а}$

Техническая атмосфера: $0,980665 \cdot 10^5 \, \Pi a$

Температура: $T = 273,15 \text{ K} (0 \, ^{\circ}\text{C})$

Стандартные условия (химия):

P = 1 arm, T = 298,15 K (25 °C)

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

Уравнение Менделеева-Клапейрона

$$PV = vRT$$

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

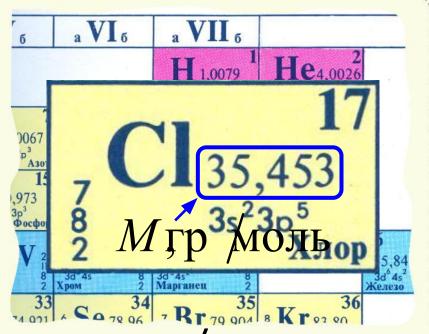
m – масса газа, кг



N – число молекул

$$N_{A} = 6,022 \cdot 10^{23}$$
 – число

$$R = 8,31^{\circ}$$
Дж/(моль·К)



$$PV = \frac{N}{N_A}RT \implies P = \frac{N}{V}\frac{R}{N_A}T \implies P = nk_BT$$

$$n = \frac{N}{V}$$
 – концентрация молекул, м⁻³

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \, \text{Дж/K} - \frac{постоянная}{ Больцмана}$$

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 $PV_m = RT \Longrightarrow \frac{PV}{R7_{1.8}} = \frac{1 V_m}{RT}$ это *вириально* (1,6) (уравнение Кам $\epsilon^{1,4}$ B(T), C(T), ... -1,0эффект притяжения молекул при низких $\it T$ 0,8 их число и значе 600 наилучшего опи

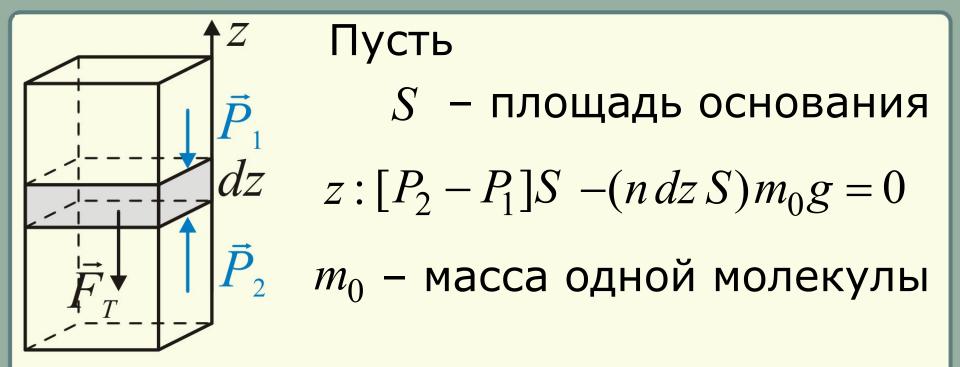
§§ Барометрическая формула

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.



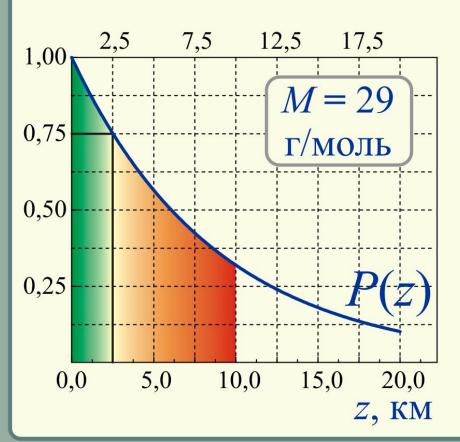
$$[n(z)k_BT - n(z+dz)k_BT] - n(z)dz m_0g = 0$$

$$-\frac{dn}{dz}k_BT = n(z)m_0g \implies \frac{dn}{n} = -\frac{m_0g\ dz}{k_BT}$$

вычислим интеграл от обеих частей

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

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



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

<u>барометрическая</u> формула,

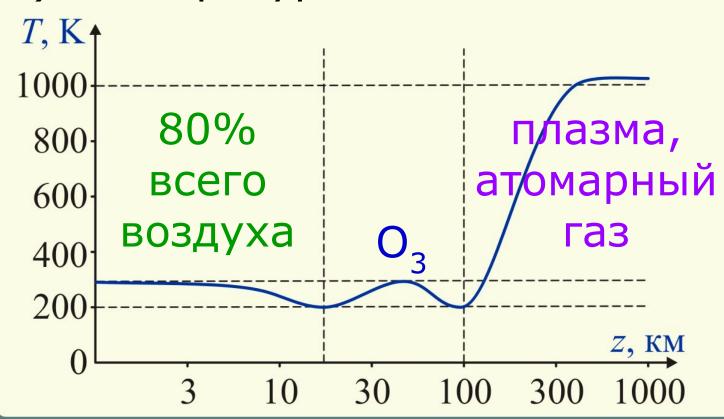
P убывает с высотой

<u>Замечания:</u>

1) в неоднородном поле

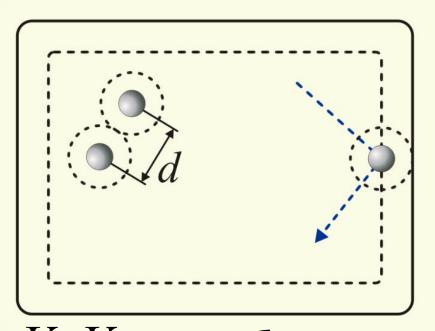
$$dn(x, y, z) = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{U(x, y, z)}{k_B T}\right) dx dy dz$$

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)

 $V\!\!-\!\!V_{\rm min}$ – 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

$$P(V-vb)=vRT$$
 – уравнение Дюпре

Газ	<i>b</i> , см ³ /моль
Ne	17,09
Не	23,70
H ₂	26,61
NO	27,89
H ₂ O	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

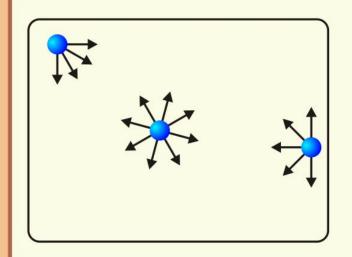
Величина b обычно принимает значения 15– $60~{\rm cm}^3/{\rm monb}$

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

При увеличении температуры b уменьшается вместе с радиусом зоны ограждения. $d \approx 10^{-9} \text{--} 10^{-10} \, \text{м}$

§§ 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

$$n_0 = \frac{N}{V - vb}$$

 ${\it V}$ – объем сосуда

Тогда

$$P(V - vb) = vRT \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right)$$

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

$$U_{0} = \alpha \frac{N}{V} \Rightarrow \frac{U_{0}}{k_{B}T} = \frac{\alpha N N_{A}}{VRT} = \frac{va}{VRT}$$

$$P(V - vb) = vRT \exp\left(-\frac{va}{VRT}\right)$$

- <u>уравнение Дитеричи</u>

a – константа для данного газа

	Не	H_2	N ₂	O ₂	Ar	Ne	Cl ₂	CO ₂	H ₂ O
$a, 10^{-3}$ Па·м 6 /моль 2	34	24	135	136	134	209	650	361	554

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

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

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

Если V>>vb, то получаем

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

– <u>уравнение Ван-дер-Ваальса</u>

P – давление газа на стенку сосуда

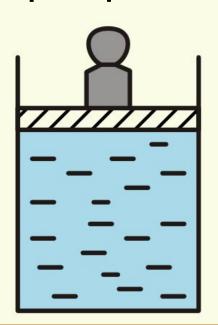
$$P' = \frac{v^2 a}{V^2} - внутреннее давление$$

$$P' = rac{v^2 a}{V^2}$$
 – внутреннее давление $P + rac{v^2 a}{V^2}$ – давление газа при исчезновении сил притяжения между молекулами.

При пренебрежении внутренним давлением и объемной поправкой оно переходит в уравнение

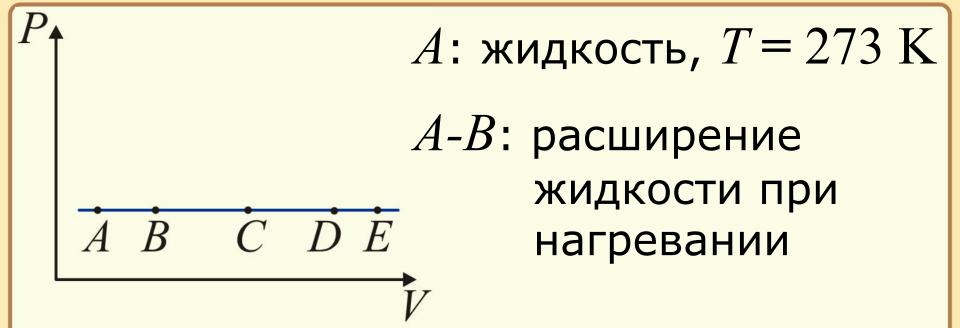
§§ Изобары реального газа

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



Рассмотрим воду, налитую в сосуд, закрытый подвижным поршнем (P = const)

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



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

 $D: T = 373 \; {
m K}$ Это точка конденсации пара. В сосуде – сухой насыщенный пар (капелек не содержит)

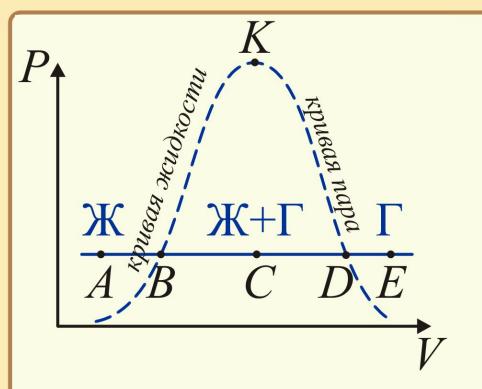
E: При дальнейшем увеличении температуры пар становится ненасыщенным (перегретым)

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).

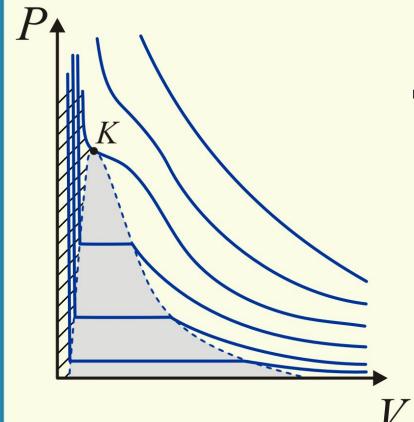


Точки кипения (B) и конденсации (D) сближаются при увеличении давления.

Существует $\underline{\mathit{критическая}}\ \mathit{Toчкa}\ \mathit{K},$ характеризующаяся $\mathit{T}_{\mathit{K}}, \mathit{V}_{\mathit{K}}, \mathit{P}_{\mathit{K}},$ в которой $\mathit{ucчesaet}$ различие между жидким и парообразным состоянием вещества.

§§ Изотермы реального газа

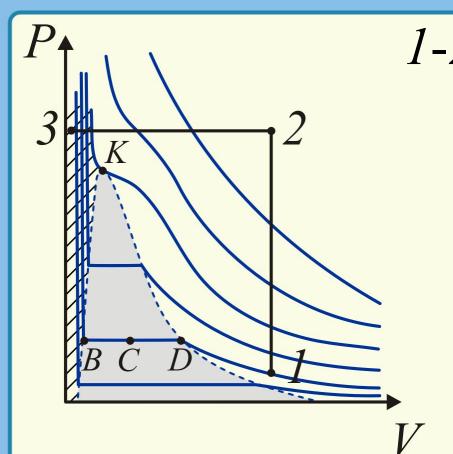
Рассмотрим **диаграмму Эндрюса** – семейство реальных изотерм.



Пунктир – область двухфазных состояний.

Штриховка – область жидкой фазы

При $T > T_{\rm K}$ нет жидкой фазы при любом сжатии.



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

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

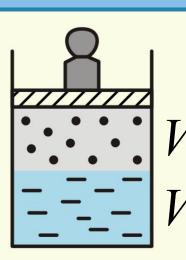
Рассмотрим т.C и определим содержание жидкой и газообразной фазы Пусть V_{Γ} , m_{Γ} – объем и масса газа,

 $V_{_{\mathcal{W}}},\,m_{_{\mathcal{W}}}$ – объем и масса жидкости

$$V_{\mathcal{L}} = V_{\mathcal{K}} + V$$

$$m_{\mathcal{M}}$$

 $= \frac{m_{\mathcal{K}}}{m_{\Gamma} + m_{\mathcal{K}}} V_{\mathrm{B}} + \frac{m_{\Gamma}}{m_{\Gamma} + m_{\mathcal{K}}} V_{\mathrm{D}}$



(т.к. эта функция должна быть линейной и в крайних точках совпадать с $V_{\rm B}$ и $V_{\rm D}$) $\Rightarrow (m_{\rm W} + m_{\rm \Gamma}) V_{C} = m_{\rm W} V_{B} + m_{\rm \Gamma} V_{D}$

$$m_{\mathcal{K}}(V_C - V_B) = m_{\Gamma}(V_D - V_C)$$

или

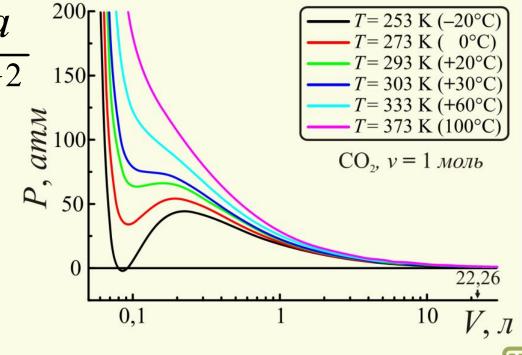
$$\frac{m_{\mathcal{K}}}{m_{\Gamma}} = \frac{V_D - V_C}{V_C - V_B}$$

– <u>правило</u> <u>рычага</u>

§§ Изотермы Ван-дер-Ваальса

Рассмотрим уравнение состояния

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



§§ 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 $T > T_{\rm K}$

Для сжатых газов уравнение оправдано в немногих случаях (${\rm CO_2}$, ${\rm N_2}$, этилен)

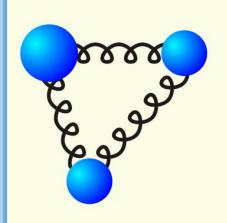
Поведение плотных газов и жидкостей оно описывает **только качественно**.

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:
$$E = E_k + E_p$$

$$= \frac{m v_x^2}{2} + \frac{m v_y^2}{2} + \frac{m v_z^2}{2} + \frac{J \omega_x^2}{2} + \frac{J \omega_y^2}{2} + \frac{J \omega_z^2}{2}$$

$$i_{\text{пост}} = 3 \qquad i_{\text{враш}} = 3$$

$$+ \sum_{i_{\text{гол}}} (E_k + E_p) \qquad \text{колебательные}$$
степени свободы

Поскольку положения N атомов в молекуле определяют 3N координат, то $i_{\text{кол}} = 3N - (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}})$

<u>гипотеза Больцмана (з-н Максвелла)</u>

в т.с., находящейся в состоянии равновесия, на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится энергия ${}^{1}\!\!/_{2}k_{\rm B}T$ и $k_{\rm R}T$ – на каждую колебательную.

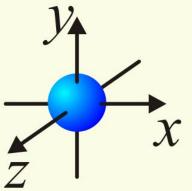
Средняя энергия молекулы:

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

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

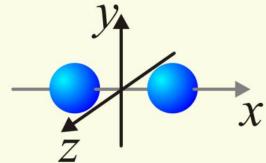
Пример: одноатомная молекула

i = 3 (только поступ. движение)



$$E = \frac{3}{2}k_BT$$

Пример: двухатомная молекула с жесткой связью



$$i = 5$$

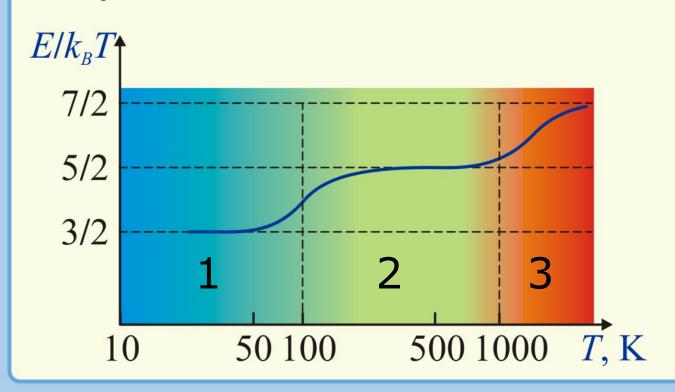
$$E = \frac{5}{2}k_BT$$

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

Замечание

Приведенное выражение справедливо **только** для комнатных температур

Рассмотрим газ H₂ (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

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

Средняя квадратичная скорость

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

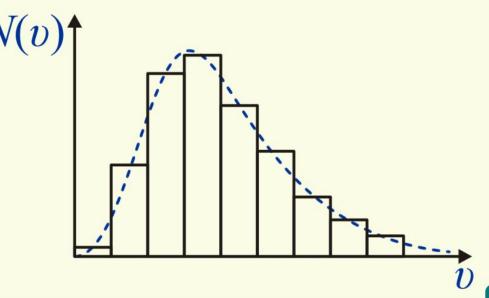
Средняя арифметическая скорость

$$\langle \upsilon \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i} \upsilon_{i}$$

§§ Распределение Максвелла

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

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

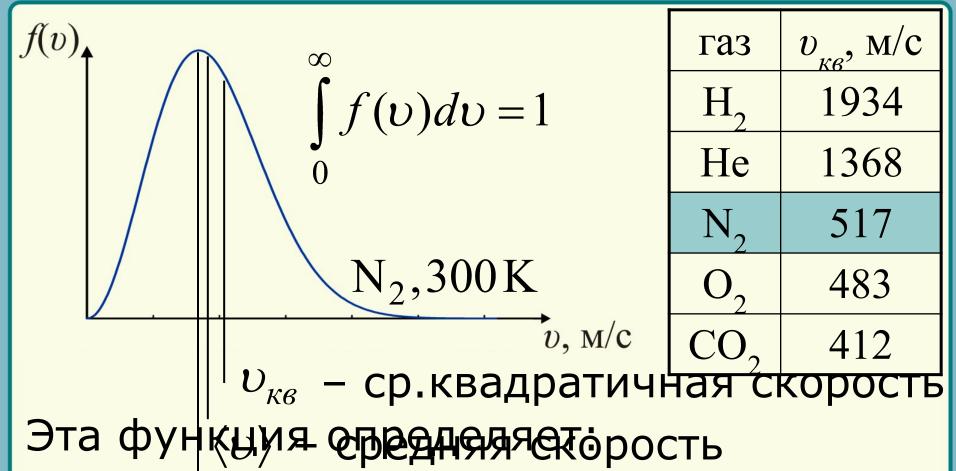


 $f(\upsilon)$ – функция распределения молекул по скоростям

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

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

– <u>функция распределения Максвелла</u>



- 1) мгновенноерряспаядофисеьпо скоростям всех молекул
 - 2) распределение скорости конкретной молекулы за промежуток времени

Вычислим наиболее вероятную скорость

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

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

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

Вычислим среднюю скорость.

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

ГДа

$$\langle \upsilon \rangle = \int_{0}^{\infty} \upsilon f(\upsilon) d\upsilon = \bigotimes_{0}^{\infty} \upsilon^{3} \exp(-\alpha \upsilon^{2}) d\upsilon$$

$$= \frac{8}{2} \int_{0}^{\infty} v^{2} \exp(-\alpha v^{2}) dv^{2} = \left| x = v^{2} \right|$$

$$= \frac{\bigotimes \int_{0}^{\infty} x \exp(-\alpha x) dx}{2 \int_{0}^{\infty} x \exp(-\alpha x) dx} \begin{vmatrix} u = x & dv = \exp(-\alpha x) dx \\ du = dx & v = -\frac{1}{\alpha} \exp(-\alpha x) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{\otimes}{2\alpha} \int_{0}^{\infty} \exp(-\alpha x) dx = \frac{\otimes}{2\alpha^{2}} \Rightarrow \langle \upsilon \rangle = \sqrt{\frac{8k_{B}T}{m_{0}}}$$

вероятная скорость:
$$\upsilon_{eep} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m_0}}$$

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

ср. квадратичная:
$$\upsilon_{\kappa e} = \sqrt{\frac{3}{2}} \upsilon_{eep} \approx 1,22 \upsilon_{eep}$$

Замечание

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

§§ Понятие температуры

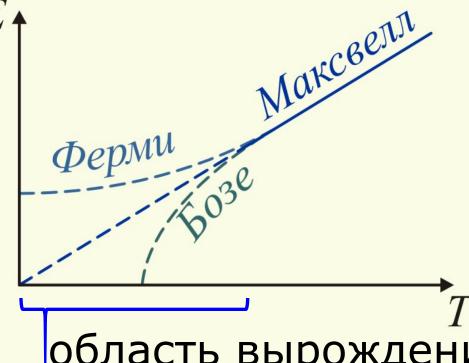
Распределение молекул по скоростям у разряженного газа, находящегося при высокой температуре описывается законом Максвелла

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

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 остается и при T = 0 K) или **распределение Бозе** (движение замирает раньше, чем $T = 0 \, \mathrm{K}$)



При повышении температуры они стремятся к распределению Максвелла

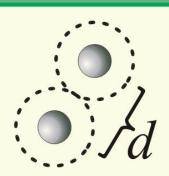
область вырождения

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 ($d \sim 2-3 \text{ Å}$)

 $\langle \upsilon \rangle$ – 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

	$\langle \upsilon \rangle_{M} \not$	$\langle \lambda \rangle_{M}$	Z
H_2	1700	1,1	15.10
O_2	425	010^{-7}	8.5

45