

# Молекулярная физика.

- Лектор:
- Парахин А.С., к. ф.-м. наук, доцент.

# 1. Основные понятия.

- 1.1. Тепловое движение, термодинамические системы, молярная масса.
- Все тела в природе состоят из частиц – атомов или молекул. Эти частицы движутся, и их движение подчиняется законам механики (классической или квантовой). Поэтому для строгого описания их движения можно было бы для каждой частицы написать второй закон Ньютона и решить получившуюся систему уравнений.
- [Progr D: Progr E: Progr F: Progr G: Progr H:](#)

# Невозможность детального описания поведения молекул.

- Однако число частиц в реальных телах равно около  $10^{26}$  штук, и число уравнений Ньютона было бы того же порядка. Решить такую систему уравнений нельзя даже в принципе. Поэтому для описания систем из большого числа частиц, таких как реальные тела, используют энергетический способ.

# Хаотичность движения молекул.

- Это означает, что изначально отказываются от необходимости детально описать движение каждой частицы, а лишь найти энергии этих частиц, да и то не каждой, а лишь среднюю энергию. Благодаря большому числу частиц, их движение приобретает качественно новое свойство, не изучаемое в механике – оно становится абсолютно беспорядочным, хаотическим.
- [Progr D: Progr E: Progr F: Progr G: Progr H:](#)

# Термодинамическая система.

- Определение. Беспорядочное, хаотическое движение частиц реальных тел называется тепловым движением.
- Определение. Часть физики, изучающая тепловое движение называется термодинамикой.
- Определение. Любая система, свойства которой определяются тепловым движением, называется термодинамической системой.

# Количество вещества.

- Поведение т.д.с. зависит в первую очередь от количества вещества, т.е. от количества частиц в системе. Единицей измерения количества вещества можно было бы выбрать одну частицу, но это слишком малая единица, и пришлось бы использовать в уравнениях числа с большими порядками.

# Единица измерения количества вещества.

- Поэтому за единицу вещества принимают не одну частицу, а  $N_a$  частиц. В качестве такого числа выбирают отношение единицы массы в системе СИ к а.е.м.(см. механику). Т.е.  $N_a = 6.02 \cdot 10^{26}$ , это число называется числом Авогадро.
- Определение. Количество вещества, содержащее  $N_a$  частиц, называется киломолем вещества.

# Формула количества вещества.

- В системе СИ используют в 1000 раз меньшую единицу – моль. В этом случае и число Авогадро уменьшается в 1000 раз, т.е.
- $N_a = 6.02 \cdot 10^{23}$
- Тогда, чтобы определить количество вещества, которое обозначается  $\nu$ , нужно количество частиц в системе разделить на число Авогадро
- $\nu = \frac{N}{N_a}$ .



# Молярная масса.

- Разделим и умножим это равенство на массу одной частицы
- $$\nu = \frac{m_0 N}{m_0 N_a}$$
- Очевидно  $m_0 N = m$  есть масса всей системы, а  $m_0 N_a = \mu$  есть масса вещества, взятого в количестве одного моля, эту массу называют молярной массой.
- Тогда 
$$\nu = \frac{m}{\mu}$$

# 1.2. Термодинамические параметры. Уравнение состояния ТДС.

- Определение. Параметры, описывающие состояние термодинамической системы, называются термодинамическими параметрами.

# Средняя кинетическая энергия молекул

- Основным т.д.п. является т.н. температура, связанная с интенсивностью теплового движения. Интенсивность теплового движения, в свою очередь, определяется кинетической энергией движения частиц. Однако каждая частица в системе обладает, вообще говоря, своей энергией. Поэтому для характеристики интенсивности теплового движения частиц выбирают среднюю кинетическую энергию движения всех частиц

- $$K_{\text{ср}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2}.$$

# Абсолютная температура.

- Однако для использования это слишком неудобная величина, она слишком мала. Если взять не среднюю, а полную кинетическую энергию частиц, она будет макроскопической, но зато будет зависеть от размеров системы. Поэтому на практике используют величину, пропорциональную средней кинетической энергии частиц. Эту величину и называют абсолютной температурой.
- $T = \frac{2}{3k_B} K_{\text{ср}}$ .
- [Progr D](#): [Progr E](#): [Progr F](#): [Progr G](#): [Progr H](#):

# Постоянная Больцмана.

- Исторически сложилось так, что коэффициент пропорциональности выбран именно в таком виде. При этом, единица измерения температуры соответствует средней кинетической энергии молекул, равной  $\frac{3}{2} k_B$  Дж. Эта величина называется Кельвином и обозначается К. Постоянная  $k_B$  называется постоянной Больцмана и равна  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ .

# Давление.

- Вторым термодинамическим параметром системы является давление, оказываемое на систему со стороны окружающих тел. Как и в механике, давление определяется силой, действующей на единицу площади поверхности, перпендикулярно к этой поверхности, и обозначается  $p$ .

# Объём ТДС.

- На поведение термодинамической системы оказывает влияние и объём пространства, который она занимает. Таким образом, температура, давление и объём – основные параметры, описывающие поведение термодинамической системы.

# Термодинамическое равновесие.

- Характерной особенностью всех термодинамических систем является тот факт, что представленные самим себе они всегда стремятся к т.н. термодинамическому равновесию.
- Определение. Говорят, что термодинамическая система находится в состоянии термодинамического равновесия, если все её термодинамические параметры в отсутствии внешнего воздействия остаются постоянными сколь угодно долго.
- [Progr D:](#) [Progr E:](#) [Progr F:](#) [Progr G:](#) [Progr H:](#)



# Термодинамика неравновесных процессов.

- Если термодинамическая система не находится в равновесии, её параметры могут иметь разные значения в разных точках. Такие состояния изучает термодинамика неравновесных процессов.

# Связь между термодинамическими параметрами.

- Разным равновесным состояниям системы отвечают, вообще говоря, разные параметры. Однако, изменяться параметры не могут независимо. Изменение одних параметров обязательно приводит к соответствующему изменению других. С математической точки зрения это означает, что между параметрами, описывающими одну и ту же термодинамическую систему существует функциональную связь.

# Уравнение состояния ТДС

- Определение. Функциональная связь между термодинамическими параметрами, описывающими некоторую т.д.с., называется уравнением состояния этой системы.
- Для трёх параметров это некоторое уравнение вида:
- $F(T, p, V) = 0$ .

# Уравнения состояний в явном виде.

- Из этого уравнения может быть явно выражен один из параметров
- $T = f(p, V)$ ,
- или
- $p = f(T, V)$ ,
- или
- $V = f(T, p)$ .

# Термодинамический процесс.

- Определение. Говорят, что система находится в термодинамическом процессе, если не все её параметры остаются с течением времени постоянными.
- Протекание процесса, кроме уравнения состояния ТДС, подчиняется некоторому дополнительному условию, называемому условием процесса.
- Определение.
- Уравнение состояния ТДС при выполнении условия процесса называется уравнением процесса.

## Примеры процессов.

- 1. Изотермический процесс. Условие процесса  $T = \text{const}$ .
- 2. Изохорический процесс. Условие процесса  $V = \text{const}$ .
- 3. Изобарический процесс. Условие процесса  $p = \text{const}$ .
- 4. Адиабатический процесс. Условие процесса – отсутствие обмена энергией с окружающей средой.

# Дифференциал параметра.

- Из уравнения состояния ТДС, в котором явно выражен один из параметров, можно найти его дифференциал
- $$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV,$$
- В этом выражении индекс за скобками внизу справа означает параметр, который остаётся постоянным при дифференцировании по другому параметру.

# Связь частных производных термодинамических параметров друг по другу.

- В том случае, когда давление остаётся неизменным,  $dp = 0$
- $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV = 0,$
- откуда, в свою очередь находим весьма общее, но полезное равенство
- $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$  или  
 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$



## 2. Основы термодинамики.

### Газовые законы.

- 2.1. Основное уравнение МКТ.
- Определение температуры через среднюю кинетическую энергию молекул требует знания кинетической энергии молекул, что непосредственным измерением сделать нельзя. Поэтому такое определение было бы бесполезно, если бы не было возможности косвенно определять кинетическую энергию молекул через макроскопические параметры систем. А именно, средняя кинетическая энергия молекул связана, как оказывается, с давлением.

# Удары молекул о стенки сосуда.

- Пусть в некотором сосуде в виде куба со стороной  $a$  находится газ. Его частицы ударяются о стенки, передают этим стенкам некоторый импульс, тем самым давят на стенки. Это и создаёт давление.  
Определим, импульс, передаваемый молекулами стенке за единицу времени.
- [Progr D:](#) [Progr E:](#) [Progr F:](#) [Progr G:](#) [Progr H:](#)

# Импульс, переданный стенке.

- Пусть  $n$  - концентрация молекул. В условиях термодинамического равновесия частицы летят по разным направлениям равномерно. Это значит, что к одной из стенок куба летит  $1/6$  часть всех молекул. За время  $\frac{a}{v}$  все эти молекулы ударятся о стенку и отразятся. Они передадут стенке импульс, равный импульсу всех упавших и отразившихся молекул  $\Delta P = 2 \frac{1}{6} n a^3 m v$ .

# Сила, действующая на стенку.

- Чтобы найти силу, действующую на стенку, нужно разделить этот переданный импульс на время, в течение которого он был передан.
- $$F = \frac{1}{3} \frac{na^3mv}{a/v} = \frac{2}{3} na^2 \frac{mv^2}{2}.$$

# Давление, оказываемое на стенку.

- И, наконец, чтобы найти давление, нужно разделить силу на площадь стенки  $a^2$
- $$p = \frac{2}{3} n \frac{mv^2}{2}.$$
- Однако скорость разных частиц разная, поэтому для определения давления эту величину усредняют по всем молекулам.

# Основное уравнение МКТ.

- $p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle.$
- Это утверждение и называется основным уравнением МКТ. Оно гласит: «Давление, оказываемое газом на стенки сосуда, равно две трети средней плотности кинетической энергии теплового движения его молекул.»
- Именно этот закон и позволяет измерять среднюю кинетическую энергию молекул, потому что давление измерить легко.

# Проверка основного уравнения МКТ

- [Progr D:](#) [Progr E:](#) [Progr F:](#) [Progr G:](#) [Progr H:](#)

## 2.2. Законы идеального газа.

- Определение. Идеальным газом называется газ, частицы которого представляют собой материальные точки и взаимодействуют между собой только в момент столкновения.



# Связь давления с температурой.

- Для идеального газа давление определяется только ударами молекул о стенку сосуда. Поэтому давление, определяемое основным уравнением МКТ, и есть давление внутри газа. Выражая в основном уравнении МКТ среднюю кинетическую энергию через температуру, найдём

- $$p = \frac{2}{3} n \frac{3}{2} k_B T = nk_B T.$$

# Проверка

- Progr D: Progr E: Progr F: Progr G: Progr H:

# Связь давления, объёма и температуры.

- Из этого уравнения вытекает уравнение состояния идеального газа. Т.к.

- $n = \frac{N}{V}$ , то из предыдущего равенства следует:

- $p = \frac{N}{V} k_B T.$

# Универсальная газовая постоянная.

- Поскольку  $N = N_a \nu$ , то
- $pV = \nu N_a k_B T$ .
- Величина  $N_a k_B = R$  называется универсальной газовой постоянной и равна  $R = 8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

# Уравнение Менделеева-Клапейрона.

- С помощью универсальной газовой постоянной можно короче записать предыдущее равенство:

$$pV = \nu RT$$

- Это уравнение называется уравнением Менделеева-Клапейрона. В нём уже нет микроскопических параметров, хотя и получено оно из молекулярно-кинетических представлений.

# Проверка уравнения Менделеева-Клапейрона.

- [Progr D:](#) [Progr E:](#) [Progr F:](#) [Progr G:](#) [Progr H:](#)

# Изопроцессы.

- Из него следуют уравнения всех основных изопроцессов идеального газа.
- Определение. Изопроцессами называются такие процессы, при которых один из термодинамических параметров остаётся неизменным.

# Уравнение Гей-Люссака или изобарический процесс.

- Если давление остаётся величиной постоянной, то из уравнения Менделеева-Клапейрона следует, что объём газа прямо пропорционален температуре. Коэффициент пропорциональности зависит от давления и количества молей вещества.

- $\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ , или  $V = \frac{\nu R}{p} T$



# Проверка закона Гей-Люссака

- [Progr D:](#) [Progr E:](#) [Progr F:](#) [Progr G:](#) [Progr H:](#)

# Один из способов измерения температуры.

- Этот процесс называется изобарическим или законом Гей-Люссака. Графиком этой зависимости является прямая линия. Из этого закона следует, что при объём газа тоже должен стать равным нулю.
- На этом равенстве основан один из самых распространённых способов измерения температуры. Достаточно померить объём газа и по уравнению Гей-Люссака можно найти температуру.

# Закон Шарля, изохорический процесс.

- Если в законе Менделеева-Клайперрона остаётся неизменным объём, давление оказывается прямо пропорциональным температуре. Этот закон называется изохорическим или законом Шарля. Его можно записать
- $\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$ , или  $p = \frac{\nu R}{V} T$
- Графиком этого процесса так же является прямая линия.

# Проверка закона Шарля.

- [Progr D:](#) [Progr E:](#) [Progr F:](#) [Progr G:](#) [Progr H:](#)

# Изотермический процесс, закон Бойля-Мариотта.

- Наконец, если остаётся постоянной температура, то из уравнения М.-К. следует
- $p_1 V_1 = p_2 V_2$  или  $pV = \text{const}$
- Этот закон и называется законом Бойля-Мариотта, а процесс называется изотермическим.
- Графиком этого процесс является гипербола.

# Проверка закона Бойля-Мариотта

- [Progr D:](#) [Progr E:](#) [Progr F:](#) [Progr G:](#) [Progr H:](#)