

## ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

Молекулярная физика и термодинамика – разделы физики, в которых изучаются макроскопические процессы в телах, связанные с огромным числом содержащихся в них атомов и молекул (макроскопические системы).

Для исследования этих процессов применяются два качественно различных метода: статистический и термодинамический. Первый лежит в основе молекулярной физики, второй – термодинамики.

**Молекулярная физика** изучает макроскопические процессы исходя из представлений об атомно-молекулярной природе вещества и рассматривает теплоту как беспорядочное (тепловое) движение атомов и молекул. Тепловое движение определяет внутреннее состояние любого макроскопического тела (системы).

**Термодинамика** является аксиоматической наукой, она не вводит каких-либо конкретных представлений о строении вещества и физической природе теплоты. Ее выводы основаны на общих принципах или началах, которые являются обобщением опытных фактов. Теплота рассматривается как какое-то внутреннее движение без его конкретизации.

Важным свойством теплового движения является его способность «заставлять» макроскопическую систему «забывать» свое начальное состояние, если исключены меры, поддерживающие начальное состояние.

Если систему поместить в неизменные внешние условия, то независимо от начального состояния системы она перейдет в стационарное состояние (не меняющееся со временем).

При отсутствии движения через границы системы вещества, энергии, импульса, электрического заряда такое состояние называется состоянием теплового или термодинамического равновесия (равновесное состояние).

Свойства равновесного состояния не зависят от деталей движения отдельных частиц, а определяются поведением всей их совокупности. Это поведение характеризуется небольшим числом величин, называемых термодинамическими параметрами.

Равновесное состояние системы характеризуется постоянством во времени ее параметров. Термодинамические параметры определяют некую усредненную картину движения частиц системы, поэтому они имеют смысл средних значений физических величин, описывающих поведение отдельных частиц системы. Это проявляется в существовании статистических флуктуаций значений термодинамических параметров, которые в равновесном состоянии очень малы.

Процесс самопроизвольного перехода системы в равновесное состояние называется **релаксацией**, а время этого процесса – **временем релаксации**. До истечения времени релаксации состояние системы остается неравновесным, а сам процесс релаксации является неравновесным.

При изменении внешних условий или воздействии на систему параметры состояния будут изменяться, и система перейдет в новое состояние. Этот процесс перехода называется **термодинамическим процессом**, он может быть **равновесным** или **неравновесным**.

Процесс называется **равновесным**, если в ходе его система проходит последовательность равновесных состояний. Равновесными процессами являются бесконечно медленно протекающие процессы (хорошим приближением являются процессы, время протекания которых много больше времени температурной релаксации). Равновесное состояние и равновесный процесс изображаются на диаграмме состояний соответственно точкой и линией.

**Основные термодинамические параметры:**  $V$  – объем системы или тела;  $P$  – **давление** (абсолютное значение средней силы, действующей со стороны вещества жидкости или газа на каждую из поверхностей помещенной в них единичной площадки);  $T$  – **абсолютная температура**, характеризует интенсивность теплового движения частиц системы.

В случае классического характера движения частиц системы средняя кинетическая энергия поступательного движения одной частицы пропорциональна температуре:

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{mv_{\text{кв}}^2}{2} = \frac{3}{2}kT,$$

где  $m$  – масса одной частицы,  $v$  – ее скорость,  $v_{\text{кв}}$  – средняя квадратичная скорость движения молекул,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана.

## Молекулярно-кинетическая теория идеальных газов

### Уравнение состояния

В состоянии термодинамического равновесия объем  $V$ , давление  $P$  и температура  $T$  находятся в функциональной зависимости, которую можно выразить уравнением

$$F(P, V, T) = 0.$$

Это соотношение называется **уравнением состояния** тела (системы). Вид функции  $F(P, V, T)$  различен для разных тел и точно установлен только в одном случае, а именно для идеального газа.

Идеальным называется газ, в котором

$$\frac{\tau'}{\tau} \ll 1,$$

где  $\tau'$  – среднее время столкновения частиц,  $\tau$  – среднее время свободного пробега частиц. При этом средняя длина свободного пробега частиц должна быть много меньше размеров сосуда, в котором заключен газ. Данные условия выполняются достаточно хорошо для газов, молекулы которых имеют простое строение даже при давлениях, близких к атмосферному.



**Уравнение состояния** идеального газа можно получить, рассмотрев давление, создаваемое газом на стенку сосуда. Оно возникает в результате передачи импульса участку стенки при столкновениях с ним молекул газа. Учитывая, что в равновесном состоянии соударения молекул в среднем носят упругий характер, давление идеального газа оказывается пропорциональным средней энергии поступательного движения частиц, заключенных в единице объема:

$$P = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle$$

где  $n$  – плотность (концентрация) частиц,  $n = N/V$ ,  $N$  – число частиц.

Используя связь кинетической энергии молекул и температуры, получаем

$$P = \underline{nkT}.$$

Существует несколько форм записи этого уравнения:

$$PV = \underline{NkT};$$

$$PV = \frac{N}{N_A} \underline{N_A kT} = \nu RT,$$

где  $\nu = \frac{N}{N_A}$  – количество вещества,  $R = N_A \cdot k = 8,31$  Дж/(моль·К) –

универсальная газовая постоянная.

Используя выражение для количества вещества через массу и молярную массу газа можно получить известное **уравнение Менделеева–**

**Клапейрона:**  $PV = \frac{M}{\mu}RT$ , где  $M$  – масса газа,  $\mu$  – молярная масса газа.

Из последнего уравнения состояния можно получить известный закон Дальтона и уравнения изопроцессов:

а) давление механической смеси газов равно сумме парциальных давлений газов, входящих в смесь:

$$PV = \left( \frac{M_1}{\mu_1} + \frac{M_2}{\mu_2} + \dots + \frac{M_n}{\mu_n} \right) RT;$$

б) изотермический процесс –  $T = \text{const}$ ,  $PV = \text{const}$ ,  $P_1V_1 = P_2V_2$ ;

изобарический процесс –  $P = \text{const}$ ,  $\frac{V}{T} = \text{const}$ ,  $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ ;

изохорический процесс –  $V = \text{const}$ ,  $\frac{P}{T} = \text{const}$ ,  $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ .

## Внутренняя энергия

Важной характеристикой состояния системы является ее **внутренняя энергия**. Она определяется как среднее значение полной энергии ее частиц. Во внутренней энергии можно выделить следующие составляющие:

- энергия поступательного, вращательного и колебательного движений атомов и молекул;
- энергия межмолекулярного взаимодействия;
- энергия связи атомов в молекулах (химическая энергия);
- энергия связи электронов в атомах;
- энергия связи атомных ядер и др.

## Свойства внутренней энергии

- в состоянии теплового равновесия движение частиц системы таково, что в любой момент времени полная энергия частиц с высокой степенью точности равна внутренней энергии (статистические флуктуации очень малы);
- внутренняя энергия системы является функцией ее термодинамических параметров;
- внутренняя энергия обладает свойством аддитивности, т.е. внутренняя энергия системы равна сумме внутренних энергий частей (макроскопических), составляющих данную систему.

Определим внутреннюю энергию идеального газа в равновесном состоянии – это энергия поступательного, вращательного и колебательного движений атомов и молекул. Поступательное движение частиц газа носит классический характер, а вращательное и колебательное движение – квантовый, т.е. такие движения возникают только при сообщении молекулам конечной порции энергии  $\Delta E$ .

При обычных условиях можно движение молекул считать классическим и для вычисления внутренней энергии воспользоваться законом равнораспределения энергии по классическим степеням свободы: «В состоянии теплового равновесия на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится в среднем энергия, равная  $kT/2$ , а на колебательную –  $kT$ ».

Числом степеней свободы называется минимальное количество координат, однозначно определяющих положение тела (системы) в пространстве, или количество независимых движений, благодаря которым тело обладает энергией. В атомарном газе каждый атом имеет три поступательных степени свободы, в газе с двухатомными молекулами каждая молекула имеет три поступательных и две вращательных степени свободы, в газе с многоатомными молекулами, в общем случае, – три поступательных и три вращательных. Тогда внутренняя энергия газ имеет вид

$$U = N \frac{i}{2} kT = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT,$$

где  $i$  – число степеней свободы молекул газа.

# ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

## Первое начало термодинамики

Внутренняя энергия макроскопической системы качественно отличается от механической энергии частиц, образующих систему. Это проявляется в существовании двух форм изменения внутренней энергии – **работы** и **теплопередачи** (теплообмена). Работа совершается в тех случаях, когда при взаимодействии системы с окружающими телами возникает какое-либо упорядоченное движение. В частности, газ совершает работу только при изменении его объема. В процессе теплопередачи также может происходить изменение внутренней энергии, обусловленное изменением энергии частиц, образующих систему, и не связанное с совершением работы. Изменение внутренней энергии в этом случае измеряется количеством тепла.



Закон сохранения энергии, в котором учитывается особая форма передачи энергии путем теплопередачи, является фундаментальным законом физики и называется **первым началом термодинамики**: «Количество тепла, полученное системой, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на совершение системой работы над внешними телами (системами)».

Первое начало сформулировано на основании обобщения опытных фактов и справедливо для всех тепловых процессов. Последнее соотношение является термодинамическим определением внутренней энергии системы.

«Внутренняя энергия системы является функцией ее состояния, определенной с точностью до произвольной постоянной, приращение которой равно разности между количеством тепла, полученным системой, и работой, совершенной системой в ходе теплового процесса».

Изменение внутренней энергии зависит только от начального и конечного состояний системы. Работа и количество тепла зависят от вида процесса, переводящего систему из начального состояния в конечное, т.е. они не являются функциями состояния системы.

Если система периодически возвращается в первоначальное состояние, то  $\Delta U=0$  и  $A=Q$ , т.е. нельзя построить вечный двигатель, который совершал бы большую по величине работу, чем количество сообщенной ему извне энергии.

По форме обмена энергией можно выделить три вида систем:

- 1) изолированные ( $\delta Q=0, \delta A=0$ ),
- 2) теплоизолированные (адиабатические) ( $\delta Q=0, \delta A \neq 0$ ),
- 3) тепловые резервуары ( $\delta A=0, \delta Q \neq 0$ ).

## Работа газа при изменении его объема

Найдем работу, совершаемую газом при изменении его объема. Рассмотрим газ, находящийся под поршнем в цилиндрическом сосуде (рисунок 1).

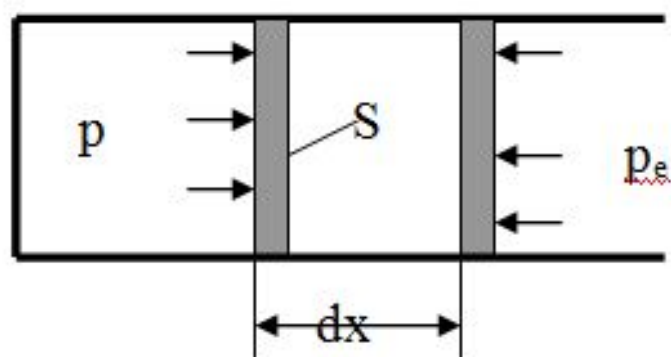


Рис. 1

Если газ, расширяясь, передвигает поршень на расстояние  $dx$ , то он производит работу против сил внешнего давления  $p_e$ :

$$\delta A = p_e \cdot S \cdot dx = p_e \cdot dV,$$

где  $S$  – площадь поршня,  $dV$  – изменение объема газа. Полная работа  $A_{12}$ , совершаемая газом при изменении его объема от  $V_1$  до  $V_2$ :

$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$$

Если процесс расширения газа является равновесным, т.е. идущим без перепадов давлений и температур, то работа может быть вычислена через давление самого газа ( $p_e = p$ ). Графически работа газа равна площади под кривой процесса на диаграмме  $PV$  (рисунок 2). Если газ совершает круговой процесс (цикл), то работа будет равна площади цикла.

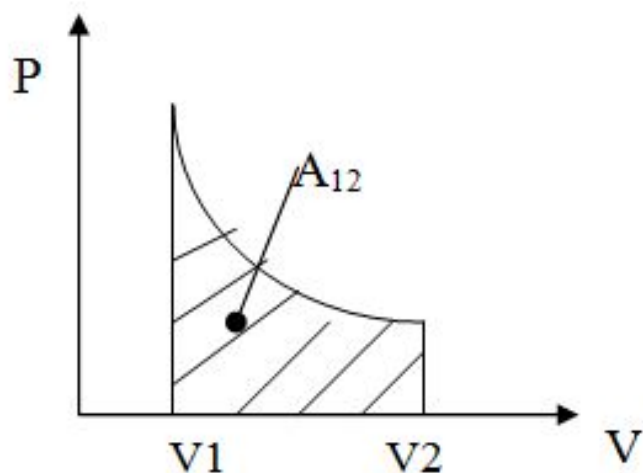


Рис. 2

## Работа газа в изо процессах:

1) изохорный  $V=\text{const}, dV=0, A_{12}=0;$

2) изотермический  $T=\text{const}, A_{12} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1};$

3) изобарный  $p=\text{const}, A_{12} = p(V_2 - V_1) = \frac{M}{\mu} R(T_2 - T_1).$