

Тема лекции:

Основные понятия молекулярной физики и
термодинамики

Основная гипотеза молекулярно-кинетической теории (МКТ)

Мы переходим к другому разделу физики, изучающему строение и свойства веществ – газов, жидкостей и твердых тел, исходя из молекулярно-кинетических представлений. Согласно *основной гипотезе* молекулярно-кинетической теории, *все вещества состоят из огромного числа частиц, которые находятся в состоянии беспорядочного хаотического движения. Частицы взаимодействуют друг с другом, а интенсивность их движения определяется температурой вещества.*

Термодинамические параметры

Молекулярно-кинетическая теория вещества ставит своей целью описание **состояния вещества** и его свойств с помощью таких параметров, как

1. объем V ;
2. давление p ;
3. температура T ;
4. внутренняя энергия $W_{\text{внутр}}$;
5. количество теплоты ΔQ ;
6. энтропия S .

Оказывается, *можно найти связь между этими параметрами, используя известные нам законы механики и законы статистики*. Эти связи реализуются в виде так называемых **уравнений состояния** вещества, к рассмотрению которых мы приступаем.

Внутренняя энергия

Мы уже говорили о том, что при рассмотрении процессов, сопровождающихся трением, *необходимо включать в энергетический баланс внутреннюю энергию среды.*

Полная энергия системы W_{Σ} состоит из механической энергии движущихся частей системы $W_{\text{мех}} = K + U$ и внутренней энергии системы $W_{\text{внутр}}$:

$W_{\Sigma} = W_{\text{мех}} + W_{\text{внутр}} = \text{const}$, если система замкнута. Но, в конце концов, механическое движение в замкнутой системе прекращается, то есть $W_{\text{мех}} \rightarrow 0$, значит, увеличивается $W_{\text{внутр}}$. А что это такое? *Это понятная для нас с точки зрения механики величина – сумма кинетических энергий и потенциальных энергий взаимодействия отдельных частиц - атомов и молекул - среды, в которой происходило движение.*

Внутренняя энергия

Следовательно

$$W_{\text{внутр}} = K_{\text{внутр.}} + U_{\text{внутр.}} \quad U_{\text{внутр}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij}$$

Здесь U_{ij} – потенциальная энергия взаимодействия i – ой и j – ой молекул, обычно – притяжение на больших расстояниях и отталкивание – на малых. Очевидно, что это – сложная функция координат всех частиц.

$$K_{\text{внутр}} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2}$$

полная кинетическая энергия системы, N – число частиц в системе.

Самый простой вариант – это когда потенциальную энергию взаимодействия атомов можно *не принимать во внимание*, и тогда

$$W_{\text{внутр}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2}$$

Идеальный газ

$$W_{\text{внутр}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2}$$

это основное свойство так называемого *идеального газа*.

Идеальный газ – это газ, молекулы которого принимаются за упругие шарики и для которого можно пренебречь потенциальной энергией взаимодействия молекул по сравнению с их кинетической энергией. Обмен энергией между частицами происходит за счет упругих столкновений.

N – общее число молекул в системе – обычно столь велико ($\sim 10^{19}$ в 1 см^3), и разброс скоростей так велик, что рассматривать движение каждой частицы – бесполезное занятие.

Статистический подход

Для описания свойств таких систем можно использовать **статистический подход**, рассуждая, например, так:

Пусть в сосуде объема V имеется N частиц, которые двигаются совершенно беспорядочно – *хаотически*. Именно в силу этой хаотичности мы можем утверждать, что в отсутствие внешних сил *частицы равномерно распределены по объему*. При этом

В любом достаточно большом элементе объема ΔV находится $\Delta N = \frac{N}{V} \Delta V$ частиц.

В каждый момент времени вдоль осей x , y , z двигается в среднем $\frac{1}{3}N$ частиц; вдоль положительного и отрицательного направлений оси x двигается $\frac{1}{6}N$ частиц.

Средняя кинетическая энергия

Ясно, что внутренняя энергия будет тем больше, чем быстрее – в среднем - движатся частицы.

Можно ввести понятие **«средняя кинетическая энергия частиц»** $\langle K \rangle$.

В каждый момент времени кинетическая энергия системы

$$K_{\text{внутр}} = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} + \dots + \frac{mv_N^2}{2} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2}$$

Средняя кинетическая энергия одной молекулы

$$\langle K \rangle = \frac{\sum_i \frac{mv_i^2}{2}}{N}$$

Среднеквадратичная скорость

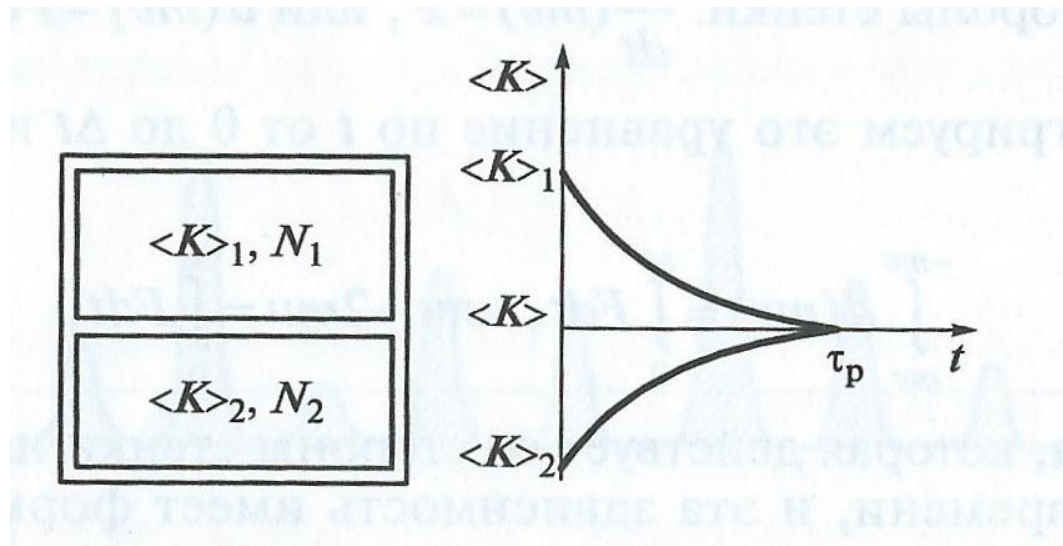
То есть $K_{\text{внутр}} = N \langle K \rangle$. Средней кинетической энергии соответствует некая «среднеквадратичная» скорость

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2 \langle K \rangle}{m}}$$

Хотя каждая данная частица постоянно изменяет свою скорость (за счет столкновений с другими частицами), в среднем оказывается, что величину $\langle K \rangle$ при некоторых условиях можно с большой точностью считать постоянной.

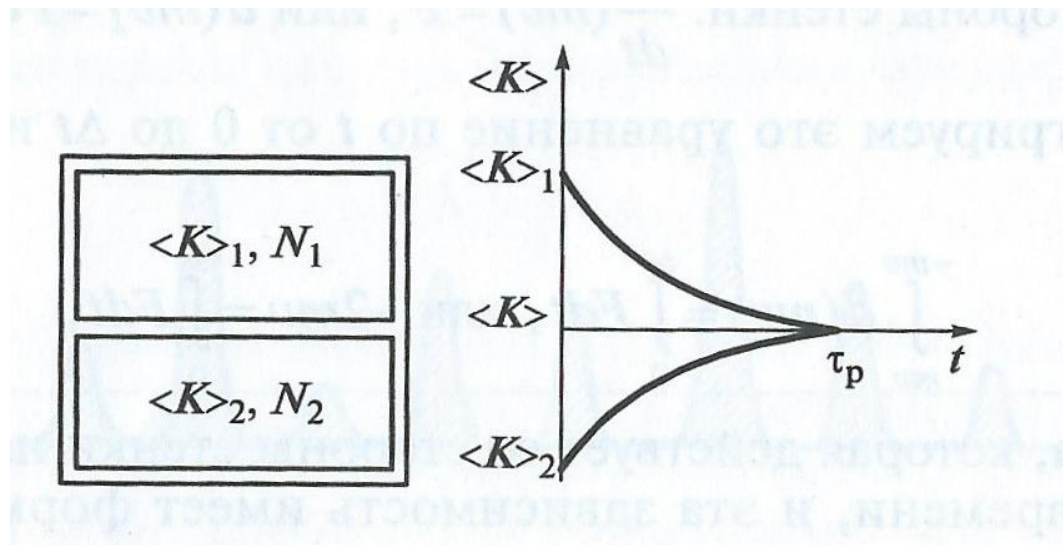
Количество теплоты

Вполне допустимо говорить, что замкнутая система имеет *определенное количество внутренней энергии*. Иногда говорят – тепловой энергии – и это тоже правильно. Но когда мы говорим, что *системе сообщается определенное количество теплоты ΔQ* , имеется в виду следующая ситуация. Представим себе две системы, имеющие различные значения; $\langle K \rangle$; $\langle K_1 \rangle$ и $\langle K_2 \rangle$; $\langle K_1 \rangle > \langle K_2 \rangle$, (рис.). Число частиц в одной системе N_1 , в другой – N_2 .



Количество теплоты

Приводим системы в *тепловой контакт*, когда становится возможным обмен энергией между системами. Начинается выравнивание средних значений $\langle K \rangle$ обеих систем, и через некоторое время $t = \tau_p$ – время релаксации – вся система в целом придет в *состояние равновесия*, при котором $\langle K \rangle_1 = \langle K \rangle_2 = \langle K \rangle$ (рис.). Если в процессе выравнивания полная внутренняя энергия системы не изменяется, имеем

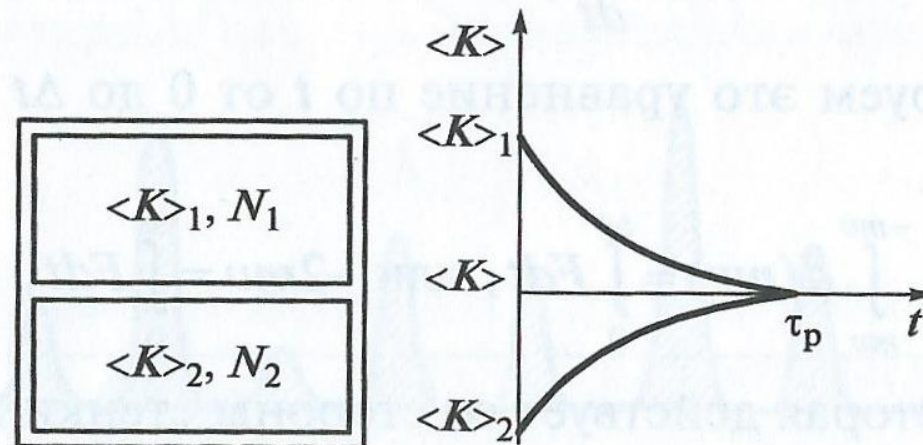


Количество теплоты

$$\begin{aligned} W_{\text{внутр}} &= N_1 \langle K \rangle_1 + N_2 \langle K \rangle_2 = (N_1 + N_2) \langle K \rangle = \\ &= N_1 \langle K \rangle + N_2 \langle K \rangle = (N_1 \langle K \rangle_1 - \Delta Q) + (N_2 \langle K \rangle_2 + \Delta Q) \end{aligned}$$

то есть при непосредственном (тепловом) контакте в процессе перехода к равновесию внутренняя кинетическая энергия одной системы уменьшилась на ΔQ , а второй системы – увеличилась на ΔQ .

Количество тепловой энергии, которое переходит в процессе релаксации от системы 1 к системе 2 при непосредственном («тепловом») контакте, называется количеством теплоты и обозначается ΔQ .



Количество теплоты

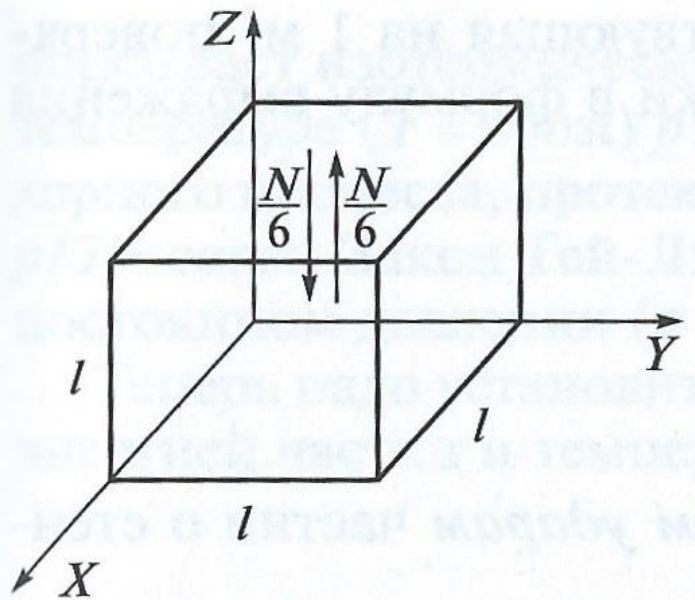
$$\begin{aligned} W_{\text{внутр}} &= N_1 \langle K \rangle_1 + N_2 \langle K \rangle_2 = (N_1 + N_2) \langle K \rangle = \\ &= N_1 \langle K \rangle + N_2 \langle K \rangle = (N_1 \langle K \rangle_1 - \Delta Q) + (N_2 \langle K \rangle_2 + \Delta Q) \end{aligned}$$

то есть при непосредственном (тепловом) контакте в процессе перехода к равновесию внутренняя кинетическая энергия одной системы уменьшилась на ΔQ , а второй системы – увеличилась на ΔQ .

Количество тепловой энергии, которое переходит в процессе релаксации от системы 1 к системе 2 при непосредственном («тепловом») контакте, называется количеством теплоты и обозначается ΔQ .

Поэтому естественно, что утверждение «в системе содержится определенное количество теплоты» является бессодержательным.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов



Рассмотрим замкнутый объем - куб со стороной l , в котором хаотически движутся N частиц (рис.). В среднем $N/3$ частиц движутся вдоль каждой из осей. Давление газа на стенки сосуда возникает, как результат *упругих соударений* огромного числа частиц со стенками. **Давление** – сила, действующая на единицу поверхности стенки сосуда. Когда частица, имеющая скорость \vec{v} направленную нормально к стенке, подлетает к стенке, ударяется об нее и отскакивает, ее импульс изменяется на величину

$$\Delta mv = \underbrace{(-mv)}_{p \text{ после удара}} - \underbrace{(mv)}_{p \text{ до удара}} = -2mv$$

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов

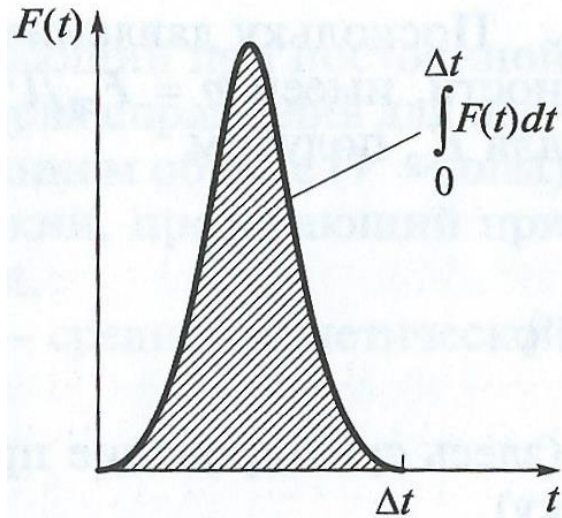
Импульс частицы изменяется за время Δt за счет действия на нее силы F со стороны стенки:

$$\frac{d}{dt}(mv) = F \quad \text{или} \quad d(mv) = F dt$$

Проинтегрируем это уравнение по t от 0 до Δt и по mv от mv до $-mv$:

$$\int_{mv}^{-mv} d(mv) = \int_0^{\Delta t} F dt \quad \text{или} \quad -2mv = \int_0^{\Delta t} F dt$$

F – сила, которая действует со стороны стенки на частицу; она зависит от времени, и эта зависимость имеет форму «колокола» (см. рис.). *Точно такая же по величине, но противоположная по направлению сила действует со стороны частицы на стенку $F' = -F$.*

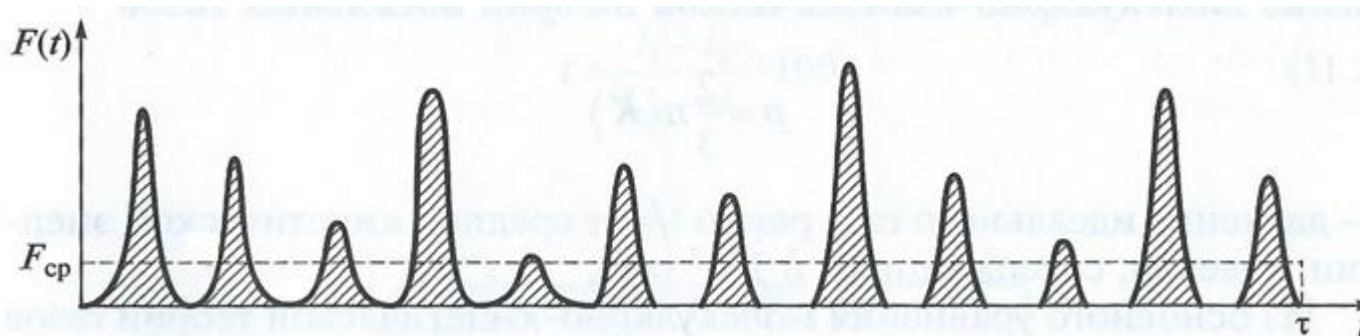


Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов

Имеем для одного соударения $\int_0^{\Delta t} F' dt = 2mv$. Если мы возьмем достаточно длительный промежуток времени τ , $\tau \gg \Delta t$, то стенку ударится очень много частиц, имеющих различные скорости и создающих некоторую среднюю силу $F_{\text{ср}}$, действующую на стенку. Ее можно определить как

$$\sum_i^{N'} 2mv_i = \sum_i \int_0^{\Delta t} F'_i dt = F_{\text{ср}} \tau$$

Таким образом, мы вводим *среднюю силу* $F_{\text{ср}}$ так, чтобы площадь $F_{\text{ср}} \tau$ равнялась сумме всех площадей под «колоколами», получающимися от отдельных соударений (см. рис.), то есть:



Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов

$$F_{\text{ср}} = \frac{\sum_i^{N'} F_i dt}{\tau} = \frac{\sum_i^{N'} 2mv_i}{\tau}$$

Давление – это сила, действующая на 1 м² поверхности: $p = F_{\text{ср}}/l^2$. Поэтому

$$p = \frac{\sum_i^{N'} 2mv_i}{\tau l^2}$$

здесь суммирование производится *по всем ударам* частиц о стенку.

Но каждая частица за время τ ударяется о стенку не один, а *много раз*: если i – ая частица имеет скорость v_i вдоль оси z , то с ней происходит следующее: она ударяется о стенку, затем упруго отражается, проходит до противоположной стенки расстояние $2l$, опять отражается... Таким образом, за время τ происходит $\nu_i = \frac{\tau}{2l/v_i}$ ударов об одну стенку каждой частицы.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов

Но всего вдоль оси z двигается в среднем $N/3$ частиц, поэтому

$$\sum_{i=1}^{N'} 2mv_i = \sum_{n=1}^{N/3} 2mv_n v_n = \sum_{n=1}^{N/3} 2mv_n \frac{\tau}{2} \frac{v_n}{l} = \sum_{n=1}^{N/3} 2 \frac{mv_n^2}{2} \frac{\tau}{l}$$

Здесь суммирование идет уже не по ударам, а по частицам.

Умножаем числитель и знаменатель уравнения на $N/3$, тогда

- средняя кинетическая энергия частиц, и $\sum_{i=1}^{N'} 2mv_i = \frac{2N}{3} \frac{\tau}{l} \langle K \rangle$

$$\frac{\sum_{n=1}^{N/3} \frac{mv_n^2}{2}}{N/3} = \langle K \rangle$$

Давление на стенку

$$p = \frac{\sum_{i=1}^{N'} 2mv_i}{\tau l^2} = \frac{2N}{3} \frac{\tau}{l} \langle K \rangle \frac{1}{\tau l^2} = \frac{2N}{3l^3} \langle K \rangle$$

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов

Поскольку $n = \frac{N}{l^3}$ – число частиц в единице объема, получаем **основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов**

$$p = \frac{2}{3} n \langle K \rangle$$

давление идеального газа равно $2/3$ от средней кинетической энергии молекул, содержащихся в 1 м^3 газа.

Теперь надо установить связь между $\langle K \rangle$ – средней кинетической энергией частиц и температурой вещества.

Температура

Что такое температура? Определение температуры, как «степени нагретости» системы, не полностью проясняет смысла этого понятия. Договоримся поэтому сначала, каким образом эта величина может быть измерена. Примем во внимание, что при изменении степени нагретости любой системы – ее охлаждении или нагревании – система – любое вещество меняет некоторые свои параметры – *линейные размеры у твердых тел, объем жидкости, давление газа, электрическое сопротивление проводников* и т.д. Любой из этих параметров может быть использован для измерения температуры, для этого необходимо выбрать **термометрическое вещество** и **термометрическое свойство**. Исторически в быту наиболее употребимы так называемые жидкостные термометры – жидкость как термометрическое вещество и зависимость объема от степени нагретости – как термометрическое свойство.

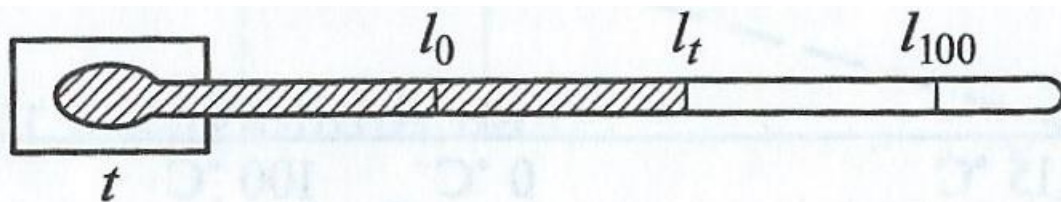
Температура

Схема жидкостного термометра представлена на рисунке.

При некоторой неизвестной температуре t длина столбика жидкости в трубке l_t . Берем две «реперные» точки – тающий лед, при этом длина столбика l_0 , и кипящую воду – длина столбика увеличивается за счет расширения жидкости до l_{100} .

Делим разность $l_{100} - l_0$, на 100 частей: $\frac{l_{100} - l_0}{100}$ и эта величина будет соответствовать одному градусу Цельсия, и температура – степень нагретости тела в градусах Цельсия определяется как

$$t = \frac{l_t - l_0}{l_{100} - l_0} \cdot 100$$



Температура

$$t = \frac{l_t - l_0}{l_{100} - l_0} \cdot 100$$

Это соотношение эквивалентно утверждению, что длина столбика жидкости при температуре t $l_t = l_0(1 + \alpha t)$, α – постоянная для данного термометра величина, равная

$$\alpha = \frac{l_{100} - l_0}{100l_0}$$

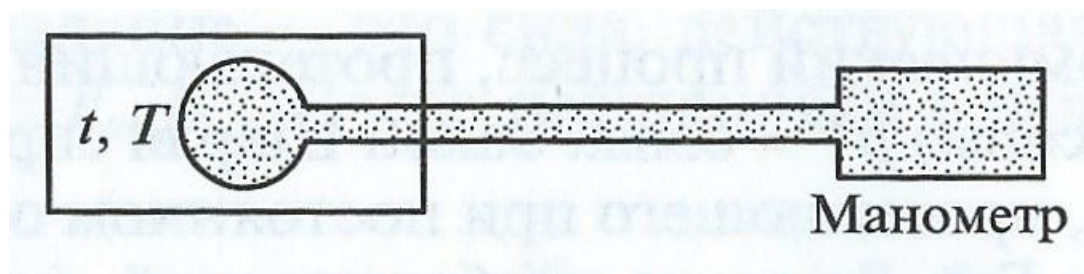
Величина α различна для разных жидкостей, кроме того, имеется зависимость коэффициента α от температуры, поэтому для точных измерений жидкостные термометры малопригодны.

Температура

Для установления единой стандартной шкалы температур принимается способ измерения, для которого результат не зависит от выбора термометрического вещества.

Таковыми веществами являются **идеальные газы**, то есть любой разреженный газ, который можно считать идеальным.

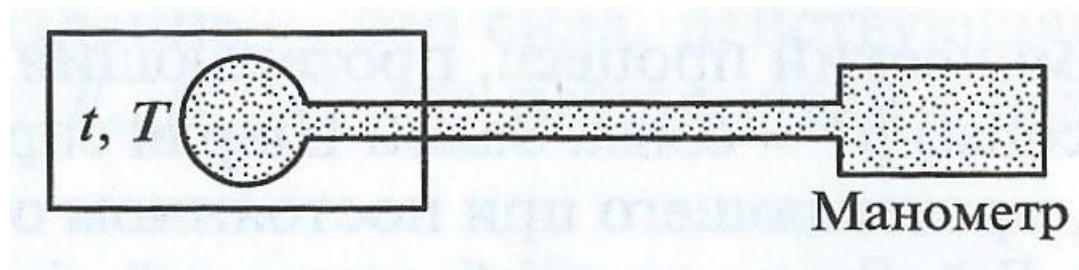
Термометрическим свойством является величина давления газа при постоянном объеме, зависящая от температуры (рис.).



Температура

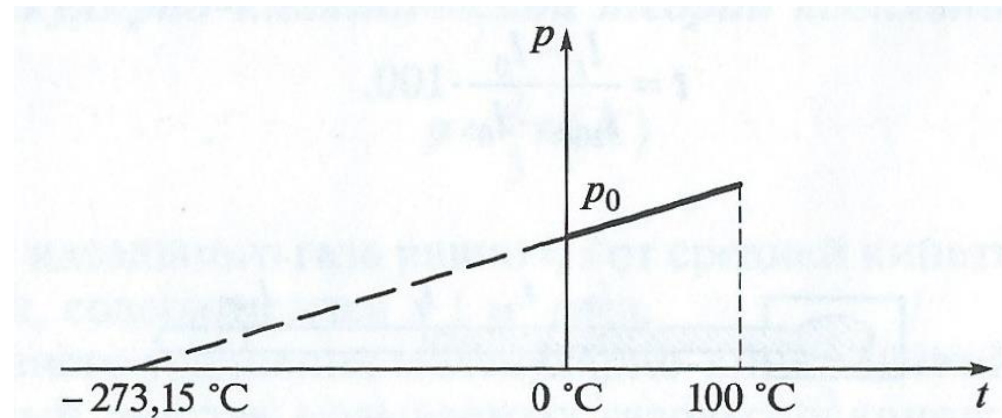
Давление газа зависит от степени его нагретости: при $V = const$ $p = p_0(1 + \alpha t)$. Пусть при температуре тающего льда давление p_0 , а при температуре кипящей воды — p_{100} .

Вводя постоянную $\alpha = \frac{p_{100} - p_0}{100 p_0}$ мы опять получаем шкалу Цельсия. Но в этом случае оказывается, что **для всех разреженных газов** $\alpha = 0,0036613!$



Температура

Если на рис., показывающем зависимость давления газа от t , продолжить прямые, соответствующие различным начальным объемам (V' , ...) в сторону отрицательных температур, они пересекут ось температур при $p = 0$ и $t = -273,15^\circ \text{C}$. Действительно, при этой температуре $0 = p_0(1 + \alpha t)$,
$$t = -\frac{1}{\alpha} = -\frac{1}{0,0036613} = -273,15^\circ \text{C}.$$
 Эту температуру, при которой давление газа обращается в нуль (а, следовательно, в соответствии с основным уравнением молекулярно-кинетической теории идеальных газов, прекращается движение молекул газа: $\langle K \rangle = 0$), называют **абсолютным нулем температуры**.



Абсолютная шкала температур

Если ввести новую шкалу температур, где температура измеряется в градусах Цельсия, но нуль смещен к температуре, равной $-273,15^\circ \text{C}$: $T = t + 273,15^\circ \text{C}$, получим **шкалу абсолютных температур** (шкалу температур Кельвина).

Чем удобна эта шкала?

В шкале Цельсия $p_t = p_0(1 + \alpha t)$; в шкале Кельвина $p_T = p_0(1 + \alpha(T - 273,15)) = p_0(1 + \alpha(T - 1/\alpha)) = p_0\alpha T$, то есть $p_T = p_0\alpha T$.

Таким образом, давление идеального газа (при постоянном объеме) прямо пропорционально температуре в шкале Кельвина – абсолютной температуре.

Зависимость давления от температуры

Итак, мы имеем два уравнения: $p = p_0 \alpha T$ и $p = \frac{2}{3} n \langle K \rangle$, из которых следует, что между абсолютной температурой и средней кинетической энергией частиц имеется связь типа $T \sim \langle K \rangle_T$.

Определим коэффициент пропорциональности между этими величинами. Имеем $p_0 \alpha T = \frac{2}{3} n \langle K \rangle_T$, то есть

$$\langle K \rangle_T = \frac{3}{2} \cdot \frac{p_0 \alpha T}{n}$$

Умножим числитель и знаменатель этого уравнения на V_0 – объем при давлении p_0 , соответствующем 0°C . Тогда, учитывая, что $nV_0 = N$ – число частиц в системе, и $\frac{1}{\alpha} = -273,15^\circ\text{C} = T_0$, получаем

$$\langle K \rangle_T = \frac{3}{2} \cdot \frac{p_0 V_0}{T_0} \cdot \frac{T}{N}$$

Зависимость давления от температуры

Если мы берем 1 моль газа, то $\frac{p_0 V_0}{T_0} = R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, $N = N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро, $\frac{R}{N_A} = k_B$

постоянная Больцмана: $k_B = 1,36 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Поэтому

$\langle K \rangle_T = \frac{3}{2} k_B T$, а основное уравнение молекулярно-кинетической теории

принимает следующий вид:

$$p = \frac{2}{3} n \langle K \rangle = nk_B T$$

Зависимость давления от температуры

Таким образом, мы нашли коэффициент пропорциональности между $\langle K \rangle_T$ и абсолютной температурой T ; так называемая «среднеквадратичная» скорость молекул связана с температурой простым соотношением

$$\sqrt{\langle v_T^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

При комнатной температуре $T \cong 300$ К и примерной массе частиц системы $\sim 10^{-26}$ кг среднеквадратичная скорость $\sqrt{\langle v_T^2 \rangle} = \sim 5 \cdot 10^2 \div 10^3$ м/с.

Кроме того, абсолютная шкала температур приобретает ясный физический смысл: при $T = 0$ $\langle K \rangle = 0$, т.е. движение частиц газа прекращается.

Уравнение состояния идеального газа

Из уравнения $p = \frac{2}{3} n \langle K \rangle = nk_B T$ следует, что давление $p = nk_B T = \frac{N}{V} k_B T$ откуда сразу получаем **уравнение состояния идеального газа**; полагая $N = \nu N_A$ (ν - число молей), имеем

$$pV = \nu N_A k_B T = \nu RT$$

Уравнение состояния для одного моля идеального газа $pV=RT$.

Уравнение состояния идеального газа

Мы получили важный результат, из которого следует целый ряд так называемых газовых законов: Бойля – Мариотта, Шарля, Гей – Люссака, Авогадро. Закон Бойля-Мариотта описывает изотермический процесс, протекающий при постоянной температуре $T = \text{const}$ – $pV = \text{const}$. Закон Шарля справедлив для изохорного процесса, протекающего при постоянном объеме $V = \text{const}$, то есть $p/T = \text{const}$. Закон Гей-Люссака изобарический, протекающий при постоянном давлении $p = \text{const}$. Уравнение этого процесса $V/T = \text{const}$.

Литература

Б.А. Струков, Л.Г. Антошина, С.В. Павлов. Физика. М., 2011,
С. 99-108.

Видеоматериалы по теме лекции смотрите на сайте swcuspr.ukit.me
в разделе «видеоматериалы»:

«Идеальный газ в молекулярно-кинетической теории»,
«Температура и ее измерение», «Газовые законы»

Тема следующей лекции: Распределения Максвелла и Больцмана