

# СТАТИСТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Молекулярная физика и термодинамика** – разделы физики, в которых изучаются зависимости свойств тел от их строения, взаимодействия между частицами, из которых состоят тела, и характера движения частиц.

Для исследования физических свойств макроскопических систем применяют **два** качественно *различных* и *взаимно дополняющих* друг друга **метода**: **статистический** (или **молекулярно-кинетический**) и **термодинамический**.

**Статистический метод** – это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий **статистическими** закономерностями и **средними** (усреднёнными) значениями физических величин, характеризующих всю систему.

Этот метод лежит в основе **молекулярной физики** – раздела физики, изучающего строение и свойства вещества **исходя из молекулярно-кинетических представлений**, основывающихся на том, что **все тела состоят из атомов, молекул или ионов, находящихся в непрерывном хаотическом движении**.

**Термодинамический метод** – это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий величинами, характеризующими **систему в целом** (например, давление, объём, температура) при различных превращениях энергии, происходящих в системе, не учитывая при этом внутреннего строения изучаемых тел и характера движения отдельных частиц.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМА И ПАРАМЕТРЫ

Термодинамические системы, не обменивающиеся с внешней средой ни энергией, ни веществом, называются **замкнутыми**.

Основа термодинамического метода – определение **состояния** термодинамической системы.

Состояние системы задаётся **термодинамическими параметрами (параметрами состояния)** – совокупностью физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы. Обычно в качестве параметров состояния выбирают **температуру, давление и объём**.

Параметры состояния системы могут **изменяться**. Если для данной системы **внешние условия не изменяются**, и **состояние системы с течением времени не меняется**, то эта система находится в **термодинамическом равновесии**.

В настоящее время используют две температурные шкалы.

**Международная практическая шкала (шкала Цельсия)** градуированная в градусах Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ) по двум **реперным точкам** – температурам замерзания и кипения воды при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па, которые принимаются соответственно  $0^{\circ}\text{C}$  и  $100^{\circ}\text{C}$ .

**Термодинамическая температурная шкала (шкала Кельвина)**, градуированная в градусах Кельвина (К) определяется по одной реперной точке – **тройной точке воды** – температуре, при которой лёд, вода и насыщенный пар при давлении 609 Па находятся в термодинамическом равновесии. Температура этой точки по данной шкале равна 273,16 К. Температура  $T = 0$  К называется **нулём Кельвина**.

Термодинамическая температура ( $T$ ) и температура ( $t$ ) по Международной практической шкале связаны соотношением  **$T = 273,15 + t$** .

**Нормальные условия:**  $T_0 = 273,15$  К =  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $p_0 = 101325$  Па .

## ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ. ЗАКОН БОЙЛЯ-МАРИОТА

Идеальным газом называют физическую модель, согласно которой:

- 1) собственный объём молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объёмом сосуда;
- 2) между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;
- 3) столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

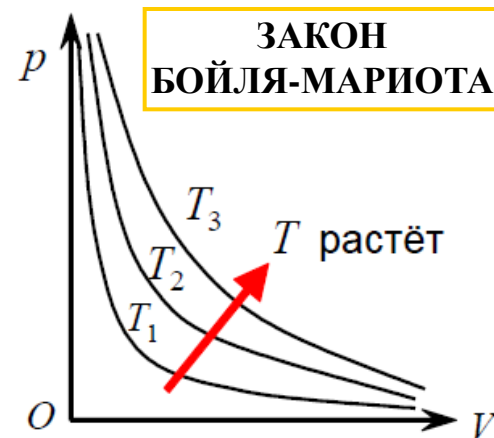
Исходя из этого идеальный газ можно рассматривать как совокупность беспорядочно движущихся молекул-шариков, имеющих пренебрежимо малый собственный объём и не взаимодействующих друг с другом на расстоянии.

**Законы, описывающие поведение идеальных газов – законы Бойля-Мариотта, Авогадро, Дальтона, Гей-Люссака.**

Для данной массы газа  $m$  при постоянной температуре  $T$  произведение давления  $p$  на объём  $V$  есть величина постоянная

$$pV = \text{const при } T = \text{const и } m = \text{const.}$$

Кривая, изображающая зависимость между  $p$  и  $V$ , характеризующая свойства вещества при постоянной температуре, называется **изотермой**. Изотермы – это гиперболы, расположенные на графике тем выше, чем выше температура происходящего процесса.



## ЗАКОН АВОГАДРО. ЗАКОН ДАЛЬТОНА

**Количество вещества**  $\nu$  – это физическая величина, определяемая числом специфических структурных элементов – молекул, атомов или ионов, из которых состоит вещество.

**Единица количества вещества – моль** – это количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится в 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

В одном моле различных веществ содержится одно и то же число молекул  $N_A$ , называемое **числом Авогадро**.

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{МОЛЬ}}$$

**Закон Авогадро:** моли любых газов при одинаковой температуре и давлении занимают одинаковые объёмы.

При нормальных условиях ( $T = T_0, p = p_0$ ) этот объём  $V_\mu$  (**молярный объём**) равен:  $\Rightarrow$

$$V_\mu = 22,41 \cdot 10^{-3} \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ}}$$

**Молярная масса**  $\mu = \frac{m}{\nu}$  – это масса одного моля вещества. Отсюда:  $\nu = \frac{m}{\mu}$

**Единица молярной массы** – килограмм на моль (кг/моль).

**Парциальное давление** – давление, которое производил бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объём, равный объёму смеси при той же температуре.

**Закон Дальтона:** давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений  $p_1, p_2, \dots, p_n$  входящих в неё газов:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

или

$$p = \sum_n p_n$$

## ЗАКОН ГЕЙЛЮСАКА

- 1) Давление  $p$  данной массы  $m$  газа при постоянном объёме изменяется линейно с температурой  $t$ :

$$p = p_0(1 + \alpha t), \text{ при } V = \text{const}, m = \text{const}.$$

- 2) Объём  $V$  данной массы  $m$  газа при постоянном давлении изменяется линейно с температурой  $t$ :

$$V = V_0(1 + \alpha t), \text{ при } p = \text{const}; m = \text{const}.$$

Здесь  $\alpha = 1/273 \text{ K}^{-1}$ ;  $V_0$  и  $p_0$  – объём и давление при  $t = 0^\circ \text{C}$ .

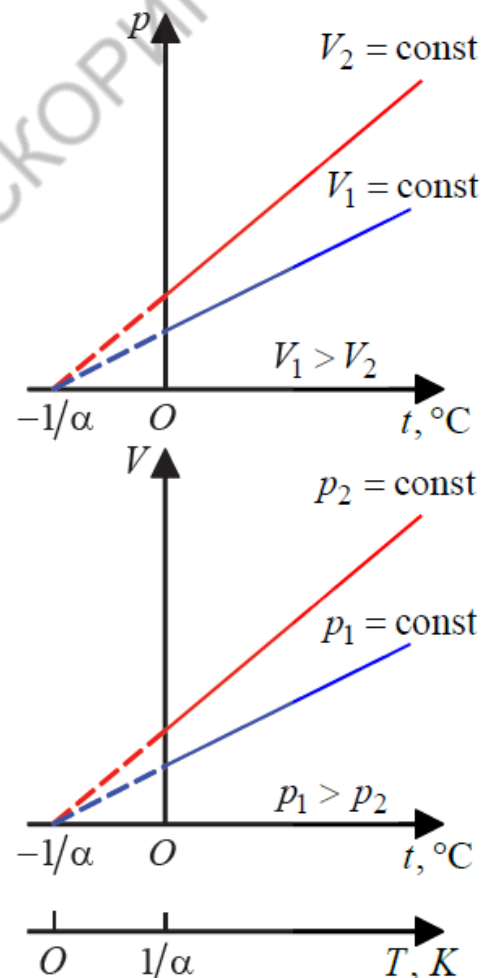
**Процесс**, протекающий при постоянном давлении, называется **изобарным**. На диаграмме в координатах  $(V, t)$  этот процесс изображается прямой, называемой **изобарой**.

**Процесс**, протекающий при постоянном объёме, называется **изохорным**. На диаграмме в координатах  $(p, t)$  он изображается прямой, называемой **изохорой**.

Изобары и изохоры пересекают ось температуры в

точке  $t = -1/\alpha = -273^\circ \text{C}$ . Если начало отсчёта сместить в эту точку, то получим шкалу Кельвина (термодинамическую температуру):

$$T = t + 1/\alpha$$



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУР ЗАКОН ГЕЙЛЮСАКА (в другом виде). ЗАКОН ШАРЛЯ

В термодинамической шкале температур:

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \alpha T, \quad p = p_0(1 + \alpha t) = p_0 \alpha T$$

Откуда следует

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{V}{T} = \text{const} \quad \text{при} \quad p = \text{const}; m = \text{const},$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{p}{T} = \text{const} \quad \text{при} \quad V = \text{const}; m = \text{const} \quad (\text{закон Шарля}),$$

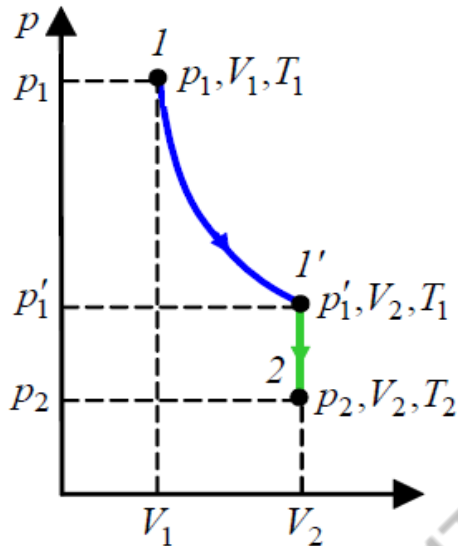
где индексы 1 и 2 относятся к произвольным состояниям, лежащим на одной изобаре или изохоре.

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

**Уравнением состояния** термодинамической системы называется уравнение, которое связывает давление  $p$ , объём  $V$  и температуру  $T$  термодинамической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия

$$f(p, V, T) = 0,$$

где каждая из переменных является функцией двух других.



Пусть некоторая масса газа занимает объём  $V_1$ , имеет давление  $p_1$  и находится при температуре  $T_1$ . Эта же масса газа в другом произвольном состоянии характеризуется параметрами  $p_2, V_2, T_2$ . Переход из состояния 1 в состояние 2 осуществляется последовательно **изотермическим** (1-1') и **изохорным** (1'-2) процессами.

По законам Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$p_1 V_1 = p_1' V_2,$$

$$\frac{p_1'}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Исключая  $p_1'$ , получим **уравнение состояния идеального газа**:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

или

$$\frac{pV}{T} = \text{const}.$$

## УРАВНЕНИЕ МЕНДЕЛЕЕВА -КЛАПЕЙРОНА

По закону Авогадро, при одинаковых  $p$  и  $T$  моли всех газов занимают одинаковый молярный объём  $V_\mu$ . **Уравнение состояния для моля** идеального газа:  $pV_\mu = RT$ , где константа  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) – называется **универсальной газовой постоянной**.

Объём газа массы  $m$ :  $V = \nu V_\mu = \frac{m}{\mu} V_\mu$ . Отсюда:  $pV = \frac{m}{\mu} pV_\mu = \frac{m}{\mu} RT = \nu RT$

**Уравнение Менделеева-Клапейрона** – это уравнение состояния для массы  $m$  идеального газа

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

Последнее уравнение называют **объединённым газовым законом**. Из него получаются законы Бойля — Мариотта, Шарля и Гей-Люссака:

$T = \text{const} \Rightarrow p \cdot V = \text{const}$  — **закон Бойля — Мариотта**.

$p = \text{const} \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{const}$  — **Закон Гей-Люссака**.

$V = \text{const} \Rightarrow \frac{p}{T} = \text{const}$  — **закон Шарля** (второй закон Гей-Люссака, 1808 г.)



## ПОСТОЯННАЯ БОЛЬЦМАНА. ЧИСЛО ЛОШМИДТА

Если использовать *постоянную Больцмана*  $k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ ,

то *уравнение состояния* примет вид:

$$p = \frac{RT}{V_\mu} = \frac{kN_A T}{V_\mu} = nkT,$$

где  $n = \frac{N}{V} = \frac{N_A}{V_\mu}$  – *концентрация молекул* – число молекул в единице объёма.

Таким образом:

- 1) **давление** идеального газа при данной температуре **прямо пропорционально концентрации** его молекул;
- 2) при одинаковых температуре и давлении все газы содержат в единице объёма **одинаковое** число молекул.

Число молекул, содержащихся в  $1 \text{ м}^3$  газа при нормальных условиях, называется **числом Лошмидта**

$$N_L = \frac{p_0}{kT_0} = 2,68 \cdot 10^{25} \frac{1}{\text{м}^3}$$

# ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

**Давление**, оказываемое газом на стенку сосуда:

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v_{ке} \rangle^2.$$

Другие варианты записи этого уравнения с учётом соотношений  $n = N/V$  и  $m = Nm_0$ :  $\Rightarrow$

Здесь  $E$  – суммарная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа,  $V_\mu$  – молярный объём,  $\mu$  – молярная масса.

Используя уравнение Клапейрона-Менделеева, получим  $RT = \frac{1}{3} \mu \langle v_{ке} \rangle^2$  откуда  $\curvearrowright$

$$pV = \frac{1}{3} N m_0 \langle v_{ке} \rangle^2$$

$$pV = \frac{1}{3} N 2 \frac{m_0 \langle v_{ке} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} E$$

$$pV = \frac{1}{3} m \langle v_{ке} \rangle^2$$

$$pV_\mu = \frac{1}{3} \mu \langle v_{ке} \rangle^2$$

**Средняя квадратичная скорость молекул идеального газа**

$$\langle v_{ке} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}},$$

где использовано  $\mu = m_0 N_A$  и  $k = R/N_A$ .

**Средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа**

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{E}{N} = \frac{m_0 \langle v_{ке} \rangle^2}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

## СКОРОСТИ ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ СОСТОЯНИЕ ГАЗА СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА МОЛЕКУЛЫ

Наиболее вероятная скорость $v_B$	Средняя скорость $\langle v \rangle$	Средняя квадратичная скорость $\langle v_{кв} \rangle$
$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$	$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = 1,13v_B$	$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1,22v_B$

Путь, который в среднем проходят молекулы между двумя последовательными столкновениями, называется **средней длиной свободного пробега молекул**.

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется **эффективным диаметром молекулы  $d$** .

Так как за 1 с молекула проходит путь, равный средней арифметической скорости  $\langle v \rangle$ , и если  $\langle z \rangle$  – **среднее число столкновений**, испытываемых одной молекулой газа за 1 с, то средняя длина свободного пробега:

$$\langle l \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\langle z \rangle}$$

Можно показать, что  $\langle z \rangle = \sqrt{2}\pi d^2 n \langle v \rangle$ , откуда:  $\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$ .

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ. ДИФФУЗИЯ

**Перенос энергии** (в форме теплоты) описывается законом Фурье:  $\Rightarrow$

$$j_E = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

Здесь  $j_E$  – **плотность теплового потока** – тепловая энергия, переносимая в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси  $x$ ,

$\lambda$  – **коэффициент теплопроводности**;  $\Rightarrow$

$$\lambda = \frac{1}{3} c_V \rho \langle v \rangle \langle l \rangle$$

$dT/dx$  – **градиент температуры** – скорость изменения

температуры на единицу длины  $x$  в направлении нормали к этой площадке,

$c_V$  – **удельная теплоёмкость газа** при постоянном объёме (количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг газа на 1 К).

**Перенос массы** (диффузия) для химически однородного газа подчиняется **закону Фика**:  $\Rightarrow$

$$j_m = -D \frac{d\rho}{dx}$$

Здесь  $j_m$  – **плотность потока массы** – масса вещества, диффундирующего в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси  $x$ ,

$D$  – **коэффициент диффузии**;  $\Rightarrow$

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle$$

$d\rho/dx$  – **градиент плотности**, равный скорости изменения

плотности на единицу длины  $x$  в направлении нормали к этой площадке.

## ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ (ВЯЗКОСТЬ). СВЯЗЬ МЕЖДУ $\lambda$ , $D$ и $\eta$

Вследствие хаотического теплового движения молекул *происходит обмен молекулами между слоями газа движущимися с различными скоростями*, в результате чего импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, а движущегося медленнее – увеличивается (происходит **перенос импульса**

**Внутреннее трение** описывается **законом Ньютона**:

Здесь  $j_p$  – **плотность потока импульса** – полный импульс, переносимый в единицу времени в положительном направлении оси  $x$  через единичную площадку, перпендикулярную оси  $x$ ;

$\eta$  – **динамическая вязкость**;



$dv/dx$  – **градиент скорости**, показывающий быстроту изменения скорости в направлении  $x$ , перпендикулярном направлению движения слоёв газа.

**Внешнее сходство** математических выражений, описывающих явления переноса, **обусловлено общностью** лежащего в основе явлений теплопроводности, диффузии и внутреннего трения **молекулярного механизма** перемешивания молекул в процессе их хаотического движения.

Формулы для коэффициентов  $\lambda$ ,  $D$  и  $\eta$  связывают коэффициенты переноса и характеристики теплового движения молекул.

Соотношения между  $\lambda$ ,  $D$  и  $\eta$ :

$$\eta = \rho D,$$

$$\frac{\lambda}{\eta c_V} = 1.$$

$$j_p = -\eta \frac{dv}{dx}$$

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \langle l \rangle$$

# ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ. ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛЫ. СРЕДНЯЯ ЭНЕРГИЯ МОЛЕКУЛЫ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ОДНОГО МОЛЯ.

**Внутренняя энергия  $U$**  – это энергия хаотического (теплового) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.) и энергия взаимодействия этих частиц.

**Число степеней свободы** – это число независимых переменных, полностью определяющих положение системы в пространстве.

**Число степеней свободы для идеального газа жёстких молекул**

Число степеней свободы	Одноатомный газ	Двухатомный газ	Многоатомный газ
			
Поступательных	3	3	3
Вращательных	0	2	3
Всего	3	5	6

**средняя энергия молекулы:**

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT$$

В идеальном газе молекулы между собой не взаимодействуют, и их потенциальная энергия равна нулю. Поэтому **внутренняя энергия одного моля** идеального газа  $U_\mu$  и произвольной массы  $m$  газа  $U$  будут, соответственно:

$$U_\mu = \langle \varepsilon \rangle N_A = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T$$

и

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} R T = \nu \frac{i}{2} R T.$$