

№ 1921

МИСиС

Ю.А. Рахштадт

Физика

Молекулярная физика и термодинамика

Учебное пособие
Часть 2

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 1921

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ
И СПЛАВОВ

МИСиС



Кафедра физики

Ю.А. Рахштадт

Физика

Молекулярная физика и термодинамика

Учебное пособие

Часть 2

Рекомендовано редакционно-издательским
советом университета

УДК 539.1+536
P27

Рецензент
д-р техн. наук, проф. *К.Л. Косырев*
(председатель НМСН *Металлургия*)

Рахштадт Ю.А.

P27 Физика. Молекулярная физика и термодинамика: Учеб. пособие. Ч. 2. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 126 с.

Учебное пособие состоит из пяти частей, соответствующих пяти разделам курса физики. Во второй части «Молекулярная физика и термодинамика» излагаются основы статистической физики и термодинамики, даются основные закономерности явлений переноса, рассматриваются законы термодинамики, понятие энтропии.

Предназначено для студентов очной и заочной форм обучения по направлению «Металлургия».

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 5. Основы молекулярной физики	4
5.1. Молекулярно-кинетическая теория	5
5.2. Термодинамические распределения	11
Контрольные вопросы.....	36
Примеры решения задач	38
Глава 6. Основы классической термодинамики	45
6.1. Первое начало термодинамики	45
6.2. Политропические процессы	57
6.3. Второе и третье начала термодинамики.....	64
Контрольные вопросы.....	82
Примеры решения задач	84
Глава 7. Реальные газы.....	97
7.1. Уравнение Ван-дер-Ваальса	97
7.2. Экспериментальные изотермы реального газа.	
Фазовый переход газ-жидкость.....	102
Контрольные вопросы.....	107
Домашние задания.....	108
Приложения	123
Библиографический список	125

Глава 5. ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

Молекулярная физика изучает состояние и поведение макроскопических объектов при внешних воздействиях (нагревании, деформации, действии электромагнитного поля), процессы переноса (теплопроводность, вязкость, диффузию), фазовые превращения (кристаллизацию, плавление, испарение и т.д.). Макроскопические объекты – это объекты, состоящие из большого числа частиц (молекул или атомов).

Молекулярно-кинетическая теория. *Молекулярно-кинетическая теория (МКТ)* основана на *статистическом методе*, поэтому иногда ее называют *статистической физикой*. МКТ изучает *микроскопическую структуру макроскопических объектов*. В соответствии с этими представлениями все тела состоят из молекул и атомов, которые находятся в постоянном движении и взаимодействуют друг с другом. В дальнейшем молекулы и атомы будем называть просто частицами. Движение и взаимодействие частиц подчиняются законам квантовой механики, но для широкого класса задач оказывается вполне применимым классический подход, когда движение и взаимодействие частиц определяются законами классической механики Ньютона. Задачей МКТ является не описание движения *отдельных* частиц, а определение макроскопических параметров системы, таких как масса, объем, давление, температура и т.п. Эти параметры относятся ко всей системе в целом и их можно измерить макроскопическими приборами. В результате таких измерений всегда регистрируются средние значения макроскопических параметров, которые являются результатом взаимодействия прибора с большим числом частиц. Поставленная задача решается на основе статистических методов.

Термодинамика. Термодинамика основана на термодинамическом методе изучения макроскопических объектов как сплошной среды, не имеющей внутренней структуры.

Великий физик XX века А. Эйнштейн утверждал, что «...термодинамика – это единственная наука, относительно которой я глубоко убежден, что в достоверности ее основных положений она никогда не будет опровергнута...».

Главное содержание термодинамики – это описание превращения теплоты в работу и обратного превращения механической работы в теплоту. В основе термодинамики лежат несколько фундаменталь-

ных законов (*начал*), которые обобщают экспериментальные данные и выполняются независимо от конкретной природы макроскопической системы.

Обосновать эти законы и определить границы применимости термодинамики позволяет МКТ.

5.1. Молекулярно-кинетическая теория

5.1.1. Характерные масштабы величин в МКТ

5.1.1.1. Масса и размер молекул

Массы атомов и молекул неорганических веществ составляют величины порядка 10^{-26} кг. Размер d атомов и неорганических молекул составляет величину порядка 10^{-10} м (1 \AA).

Органические молекулы могут состоять из сотен атомов и имеют значительно большие по сравнению с неорганическими молекулами размеры и массу.

5.1.1.2. Количество вещества

Макроскопическая система должна содержать число частиц, сравнимое с *числом Авогадро*, чтобы ее можно было рассматривать в рамках статистической физики.

Числом Авогадро называется число атомов, содержащихся в 12 граммах углерода, –

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}. \quad (5.1)$$

Отношение числа молекул N в макрообъекте к числу Авогадро N_A называют *количеством вещества*:

$$\nu = \frac{N}{N_A}. \quad (5.2)$$

В качестве единицы количества вещества используется *моль*, т.е. количество вещества, которое содержит столько же частиц (атомов, молекул), сколько атомов содержится в 12 граммах углерода. Поэтому размерность числа Авогадро – моль^{-1} .

Масса одного моля вещества называется *молярной массой* μ . Молярная масса μ связана с массой одной ($N = 1$) молекулы m_0 соотношением

$$\mu = m_0 N_A \quad (5.3)$$

и измеряется в кг/моль.

Если m – масса всего вещества, то количество вещества ν в молях равно

$$\nu = \frac{m}{\mu}. \quad (5.4)$$

Объем одного моля газа (V_1) при нормальных условиях¹ составляет $22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Поэтому число молей газа, содержащихся в объеме V , можно записать и так:

$$\nu = \frac{V}{V_1}.$$

5.1.1.3. Расстояние между молекулами в газах, жидкостях и твердых телах

Это расстояние можно оценить, зная плотность вещества ρ и молярную массу μ . Концентрация n – число частиц в единице объема, связана с плотностью, молярной массой и числом Авогадро соотношением

$$n = \frac{\rho N_A}{\mu}, \quad (5.5)$$

где ρ – плотность вещества, $\rho = \frac{m}{V}$.

Величина, обратная концентрации, –

$$1/n = V_0,$$

есть объем, приходящийся на одну частицу, а расстояние между частицами $a \sim \sqrt[3]{V_0}$, таким образом, расстояние между частицами

$$a \sim \sqrt[3]{\frac{\mu}{\rho N_A}}. \quad (5.6)$$

¹ Давление $P_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па; температура $T_0 = 273$ К.

Для жидкостей и твердых тел плотность слабо зависит от температуры и давления, поэтому a является практически постоянной величиной и примерно равна 10^{-10} м, т.е. расстояние между молекулами порядка размеров самих молекул.

Плотность газа сильно зависит от давления и температуры. При нормальных условиях (давление 10^5 Па, температура 273 К) плотность воздуха составляет примерно 1 кг/м^3 , молярная масса воздуха $0,029 \text{ кг/моль}$, тогда оценка a по формуле (5.6) дает значение $a \approx 10^{-9} \dots 10^{-8}$ м. Таким образом, в газах расстояние между молекулами много больше размеров самих молекул.

5.1.1.4. Газокинетические параметры

Средняя длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle$ – среднее расстояние, пробегаемое молекулой газа между двумя последовательными столкновениями, – определяется формулой

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \sigma n}. \quad (5.7)$$

В этой формуле величина $\sigma = \pi d^2$ – площадь *эффективного поперечного сечения соударения молекул*. Принято считать, что рассматриваемая молекула столкнется только с теми молекулами, центры которых лежат в цилиндре, площадь основания которого имеет радиус d , равный удвоенному радиусу молекулы (рис. 5.1).

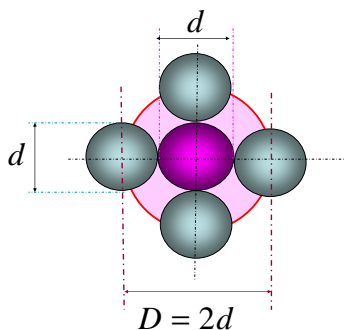


Рис. 5.1. К определению понятия эффективного поперечного сечения молекулы

При нормальных условиях (см. пример 5.4) $\langle \lambda \rangle \sim 10^{-7} \dots 10^{-8}$ м, т.е. длина свободного пробега значительно больше расстояния между молекулами.

Среднее время свободного пробега τ – время между двумя последовательными столкновениями – зависит от средней скорости² $\langle v \rangle$ молекул и λ :

$$\tau = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle v \rangle}. \quad (5.8)$$

Среднее число столкновений одной молекулы в единицу времени

$$z = 1/\tau. \quad (5.9)$$

Средние скорости молекул зависят от температуры газа, соответствующие выражения приводятся в 5.2.2.

5.1.2. Давление идеального газа

Давление газа на стенку сосуда является результатом столкновений с ней молекул газа. Каждая молекула при столкновении передает стенке определенный импульс, следовательно, воздействует на стенку с некоторой силой. Отношение этой силы к площади поверхности и даст величину давления, оказываемого газом на стенку. Получить значение этого давления можно достаточно простым методом, если считать удары молекул о стенку абсолютно упругими (т.е. величина скорости молекулы до и после соударения одинакова, угол падения равен углу отражения).

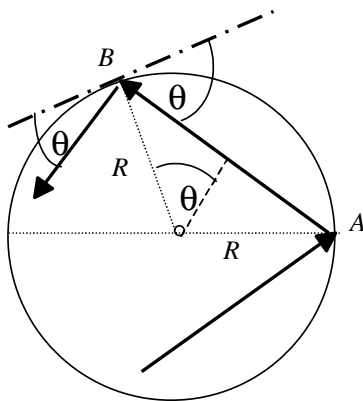


Рис. 5.2. Соударение молекулы со стенкой

² О понятии средней скорости см. 5.2.2, формула (5.28).

Пусть одна молекула движется прямолинейно и равномерно с некоторой скоростью v , ударяется о стенку сосуда и отскакивает от нее под углом, равным углу падения (рис. 5.2). Проходя хорды одинаковой длины (например, AB) от одного удара об стенку до другого удара за время

$$dt = \frac{2R \sin \theta}{v_1},$$

молекула наносит стенке сосуда за 1 с число ударов

$$z = \frac{1}{dt} = \frac{v_1}{2R \sin \theta}. \quad (5.10)$$

При каждом ударе импульс молекулы (рис. 5.3) меняется на

$$\begin{aligned} d\vec{p}_1 &= \vec{p}'_1 - \vec{p}_1; \\ |d\vec{p}_1| &= 2p_1 \sin \theta = 2m_0 v_1 \sin \theta, \end{aligned}$$

где m_0 – масса одной молекулы.

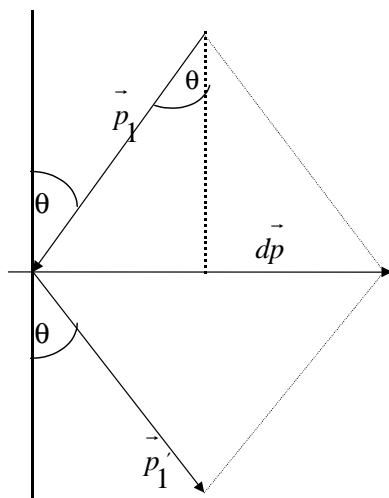


Рис. 5.3. Изменение импульса молекулы при соударении со стенкой

Изменение импульса при каждом ударе молекулы о стенку дает свой вклад в общую силу давления газа. В соответствии с основным законом механики можно принять, что сила давления есть не что

иное, как изменение импульса *одной* молекулы, происходящее за одну секунду:

$$\left| \frac{d\vec{p}_1}{dt} \right| = z \cdot 2m_0 v_1 \sin \theta = \frac{2m_0 v_1 \sin \theta v_1}{2R \sin \theta} = \frac{m_0 v_1^2}{R}. \quad (5.11)$$

Для всех молекул изменение импульса за одну секунду

$$\left| \frac{d\vec{p}}{dt} \right| = \frac{m_0 (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots)}{R} = |\vec{F}| \quad (5.12)$$

есть сила давления на стенки сосуда.

Пусть в газе содержится N молекул, тогда можно ввести в рассмотрение средний квадрат скорости молекулы³, который определяется формулой

$$\langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}.$$

Выражение для силы давления в этом случае можно записать кратко:

$$|\vec{F}| = \frac{m_0}{R} N \cdot \langle v^2 \rangle. \quad (5.13)$$

Давление молекул на стенки сферического сосуда площадью $4\pi R^2$ равно

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\frac{m_0}{R} N \cdot \langle v^2 \rangle}{4\pi R^2} = \frac{m_0 N \cdot \langle v^2 \rangle}{4\pi R^3}.$$

Заменив $4\pi R^3$ на $3V$ (утроенный объем сферического сосуда), получим следующую формулу:

$$P = \frac{m_0 N \cdot \langle v^2 \rangle}{3V} = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{3} n = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{кин}} \rangle, \quad (5.14)$$

где $\langle \epsilon_{\text{кин}} \rangle$ – средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы, определяемая выражением

³ Понятие среднего значения квадрата скорости и средней квадратичной скорости см. в 5.2.2.

$$\langle \epsilon_{\text{кин}} \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v^2 \rangle. \quad (5.15)$$

Итак, давление газа пропорционально числу молекул газа и среднему значению кинетической энергии поступательного движения молекулы газа.

Уравнение

$$P = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{кин}} \rangle \quad (5.16)$$

называется *основным уравнением МКТ*.

5.2. Термодинамические распределения

5.2.1. Дискретная случайная величина. Понятие вероятности

Рассмотрим понятие вероятности на простом примере.

Пусть в коробке перемешаны белые и черные шары, которые ничем не отличаются друг от друга, кроме цвета. Для простоты будем считать, что число белых шаров N_1 равно числу черных шаров N_2 , а общее число шаров – N . Если наугад брать из коробки шар, фиксировать его цвет, затем возвращать шар в коробку и вновь повторять опыт, то можно убедиться, что при достаточно большом числе опытов N_0 примерно в половине случаев появляется белый шар, а примерно в половине случаев – черный. Появление шара определенного цвета – случайный процесс, а цвет шара – случайная величина, которая в этом примере принимает два определенных значения, это *дискретная случайная величина*. Таким образом, если $N_б$ и $N_ч$ – число опытов, в которых появлялись соответственно белые и черные шары, то $\frac{N_б}{N_0} \approx \frac{N_ч}{N_0} \approx \frac{1}{2}$. В пределе при $N_0 \rightarrow \infty$ эти отношения будут точно равны 1/2. Величина 1/2 является вероятностью появления белого или черного шара в данном опыте.

Эту вероятность можно найти и по-другому. Вероятность W_1 появления белого шара или вероятность W_2 появления черного шара можно определить как отношение числа шаров соответствующего цвета к общему числу шаров: