



11 ноября 2011 года

# ЛЕКЦИЯ 2.1 (9)

**МОДУЛЬ 2. ТЕРМОДИНАМИКА И  
МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ**

**ЛЕКЦИЯ 9. Термодинамический и  
статистический методы**

# СОДЕРЖАНИЕ ЛЕКЦИИ 9:

Предмет изучения и различия в подходе (термодинамический и статистический методы). Два основных положения молекулярно-кинетической теории.

Молекулярная и атомная массы. Моль вещества, молярная масса. Число Авогадро. Термодинамические параметры системы (температура, объём, давление). Шкалы температур Цельсия и Кельвина, **соотношение между ними.**

Равновесное и неравновесное состояния системы. Равновесный (обратимый) и неравновесный процессы. Круговой процесс.

# 9.1. Молекулярная физика (МФ)

Это раздел физики, изучающий физические свойства тел, особенности агрегатных состояний вещества и процессы фазовых переходов в зависимости от молекулярного строения тел, сил межмолекулярного взаимодействия и характера теплового движения частиц.

**Основная задача МФ** - изучение закономерностей физических процессов и свойств тел в зависимости от их внутреннего состояния и процессов перехода.

В МФ различают два различных метода исследований физических явлений :

- статистический (микроскопический);
- термодинамический (макроскопический, феноменологический).

# Термодинамическая система

В термодинамике изучают ТДС – макроскопические объекты (тела и поля), которые могут обмениваться энергией как друг с другом, так и с внешней средой.

Для описания состояния ТДС вводят физические величины - параметры состояния системы (*термодинамические параметры*).

*Например:* давление, объем, температура и др.

# Термодинамическая система

Это совокупность физических тел, которые могут:

- энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами;
- обмениваться с ними веществом.

**Термодинамическая система (ТДС):**

- состоит из большого количества частиц;
- подчиняется в своем поведении статистическим закономерностям, проявляющимся на всей совокупности частиц.

Для ТДС выполняются законы термодинамики.

# Равновесное состояние ТДС

Это состояние ТДС, в котором:

- все макроскопические параметры системы с течением времени не меняются;
- в системе отсутствуют стационарные потоки теплоты, вещества и др.

При этом внутри равновесной системы продолжают происходить микроскопические процессы: изменяются положения молекул и их скорости при столкновениях.



# Молекулярно-кинетическая теория (МКТ)

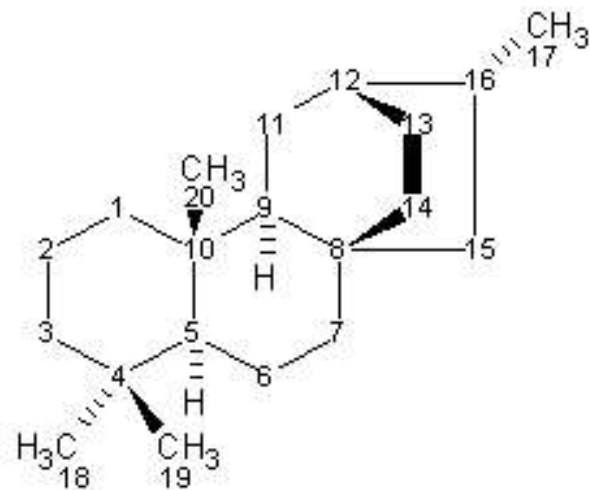
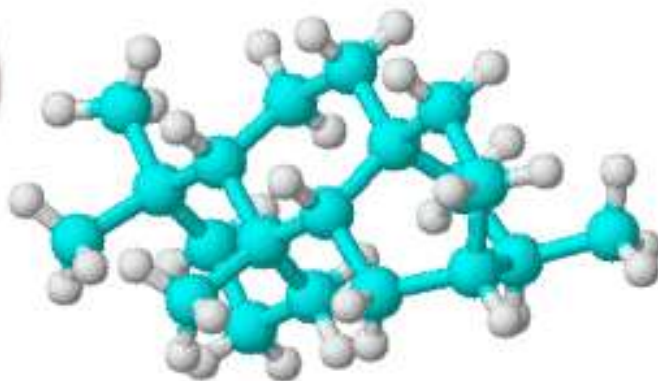
Теория, рассматривающая строение вещества с точки зрения трёх основных приближенно верных положений:

- все тела состоят из большого числа частиц (атомов, молекул и ионов), размером которых можно пренебречь;
- частицы находятся в непрерывном хаотическом (тепловом) движении;
- частицы взаимодействуют друг с другом путем упругих столкновений.

Важно запомнить:

Размеры молекул имеют порядок  $10^{-8}$  м.

Масса молекул имеет порядок  $10^{-26}$  кг.



**Начнем обсуждение методов  
исследования ТДС со статистического  
метода - молекулярно-кинетической  
теории (МКТ) идеального газа**

# Идеальный газ (ИГ)

**Модель газа, в которой:**

- между молекулами отсутствуют силы взаимного притяжения;
- сами молекулы принимаются за материальные точки;
- взаимодействия между молекулами сводится к их абсолютно упругим ударам.

Разреженные реальные газы при температурах, далеких от температуры конденсации, близки по своим свойствам к ИГ.

# Уравнение состояния ИГ

**Уравнение состояния (УС)** — уравнение, связывающее между собой термодинамические (макроскопические) параметры системы, такие, как температура, давление, объём, химический потенциал и др.

УС можно написать всегда, когда можно применять термодинамическое описание явлений. При этом реальные уравнения состояний реальных веществ могут быть крайне сложными.

Для системы с постоянным числом частиц его общий вид можно записать так:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (9.1)$$

Пример. Уравнение Клайперона-Менделеева

# Уравнение состояния ИГ

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad (9.2)$$

# Уравнение Клайперона- Менделеева

Уравнение Клайперона для 1 моля ИГ:

$$p \cdot V_{\mu} = R \cdot T, \quad (9.3)$$

где  $R$  – универсальная (молярная) газовая  
постоянная,  $V_{\mu}$  – молярный объем  
( $[V_{\mu}] = \text{м}^3/\text{моль}$ );  $R=8,31$  Дж/(моль·К)

# Уравнение состояния Клапейрона-Менделеева

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \quad (9.4)$$

NB! Из уравнения Клапейрона-Менделеева вытекают закон Бойля-Мариотта, закон Шарля и закон Гей-Люссака.



# Уравнение состояния

$$p = nkT \quad (9.5)$$

где  $n$  - концентрация молекул ( $[n]=\text{м}^{-3}$ );

$k$  - постоянная Больцмана,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

# Менделеев, Дмитрий Иванович

(1834-1907)



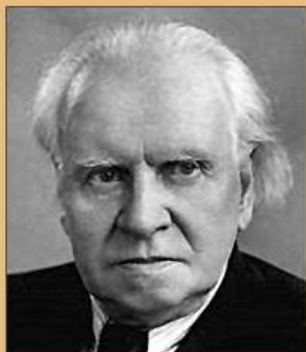
Выдающийся русский химик,  
метролог,  
ученый-энциклопедист

# Виртуальный музей

Санкт-Петербургского государственного университета  
информационных технологий, механики и оптики

[Версия для печати](#)

## Маликов Михаил Федосеевич



(1882 - 1960)

Выдающийся метролог.

Окончил Санкт-Петербургский университет (1910).

Работал в Главной палате мер и весов - ВНИИ метрологии имени Д.И. Менделеева (1910-60), являлся создателем эталонов (основных мер) электрических единиц и автором оригинальных конструкций образцовых электрических мер и усовершенствований методики электрических измерений. Сотрудник Д.И. Менделеева. Под его руководством и при его непосредственном участии разработаны все законопроекты об единицах измерений. Являлся главным метрологом Главной палаты мер и весов СССР (впоследствии - ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева).

**Работал в ЛИТМО с 1932 года: профессор, организатор и заведующий кафедрой Метрологии, организатор и заведующий кафедрой Счетно-математических приборов (1937-42), профессор той же кафедры (с 1944 года).**

Доктор технических наук (1937). Профессор. Баллотировался в члены-корреспонденты Академии наук СССР (1946).

Являлся признанным главой советской школы метрологов. Присвоено почетное звание "Заслуженный деятель науки и техники РСФСР" за выдающиеся заслуги в области метрологии (1944).

Опубликовал более 30 научных работ. Является автором четырех общесоюзных стандартов.

[Фотоальбом \(6\)](#)

[Предыдущий](#) [На главную страницу](#) [Следующий](#)

# Клапейрон (Clapeyron), Бенуа Поль (1799-1864)

Французский физик и инженер.

В 1820-30-ых годах работал в Петербурге, член-корреспондент Петербургской АН (1830).

Ввел в термодинамику индикаторные диаграммы, вывел т.н. уравнения Клапейрона (1834) – зависимость состояния газа от температуры (1874, общее уравнение состояния ИГ; уравнение Клапейрона-Менделеева) и Клапейрона-Клаузиуса.



## 9.2. Молекулярная и атомная МАССЫ

- **Молекулярная масса, молекулярный вес** - значение массы молекулы, выраженное в атомных единицах массы (*а.е.м.*).
- Практически молекулярная масса равна сумме масс всех атомов, входящих в состав молекулы; умножение молекулярной массы на принятую величину атомной единицы массы  $(1,66043 \pm 0,00031) \cdot 10^{-24}$  г даёт массу молекулы в граммах.
- *Например:* для кислорода 15,9994 а. е. м.; умножаем на  $1,66043 \cdot 10^{-24}$  г и получаем  $26,5656 \cdot 10^{-24}$  г

- **Атомная масса**, относительная атомная масса (устаревшее название — *атомный вес*) — значение массы атома, выраженное в атомных единицах массы (*а.е.м.*).
- Другими словами, **молекулярной массой** называется сумма **атомных масс** элементов, составляющих её, умноженных на стехиометрические коэффициенты элементов по химической формуле соединения.
- Строго говоря, **масса молекулы** меньше **массы составляющих её атомов** на величину, равную энергии связи молекулы. Однако этот дефект массы на 9-10 порядков меньше массы молекулы, и им можно пренебречь.



- Определение **моля** (и **числа Авогадро**) выбирается таким образом, чтобы масса одного моля вещества (**молярная масса**), выраженная в **граммах**, была численно равна атомной (или молекулярной) массе этого вещества.
- Например, **атомная масса** железа равна 55,847. Поэтому один моль атомов железа (т. е. их количество, равное числу Авогадро,  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  1/моль) содержит 55,847 граммов.

# Число Авогадро

- **Число Авогадро — количество молекул в одном моле вещества.**
- Определяется как количество атомов в 0,012 кг чистого углерода-12.
- $N_A = (6,02214179 \pm 0,000000030) \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ;
- **$N_A \approx 6,022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$**



# Число Авогадро

- На заре развития атомной теории (1811) Авогадро выдвинул гипотезу, согласно которой при одинаковых температуре и давлении в равных объемах идеальных газов содержится одинаковое число молекул.
- Позже было показано, что эта гипотеза есть необходимое следствие кинетической теории –

**Закон Авогадро: 1 моль любого газа при нормальных условиях ( $0^{\circ}\text{C}$ ,  $1,01 \times 10^5 \text{ Па}$ ) занимает один и тот же объем, равный 22,41383 л (молярный объем газа).**

# Амедео Авогадро

(граф итал. *Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e Cerreto*)

1776 —1856



Итальянский учёный, физик, химик.

Авогадро впервые высказал гипотезу о том, что «одинаковые объёмы различных газов, при одинаковых температурах и давлениях, содержат одинаковое число молекул» (1811).

# Термодинамические параметры системы

Называют физические величины, применяемые при описании состояний и процессов в термодинамических системах (ТДС).

Термодинамика рассматривает эти величины как некоторые макроскопические параметры и функции, присущие системе, но не связанные с её микроскопическим устройством. Вопросы микроскопического устройства изучает статистическая физика.

- Давление  $p$
- Объем  $V$
- Температура  $T$

# Давление

# Давление

Физическая скалярная величина, равная отношению:

- перпендикулярной составляющей силы, равномерно распределенной по поверхности тела,
- к площади этой поверхности

$$p = \frac{|\vec{F}_{\perp}|}{S} \quad (9.6)$$

В системе СИ:  $[p] = \text{Па} = \text{Н/м}^2$

**Объем**

# Объем

**Объём** — вместимость геометрического тела, т.е. части пространства, ограниченной одной или несколькими замкнутыми поверхностями. Вместимость или ёмкость выражается числом заключающихся в объёме кубических единиц.

В системе СИ:  $[V] = \text{м}^3$

Важно помнить, что  $1 \text{ литр} = 1 \text{ дм}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$  (!!!)

**Удельный объем** - физическая величина, обратная плотности вещества.

Удельный объем измеряется в куб.м/кг.

# Температура



# Температура

Физическая величина, характеризующая среднюю кинетическую энергию частиц макроскопической системы, находящейся в состоянии ТДР.

В равновесном состоянии температура имеет одинаковое значение для всех макроскопических частей системы.

Для измерения температуры выбирается некоторый ТД параметр термометрического вещества. Изменение этого параметра однозначно связывается с изменением температуры.

# Важно знать и помнить!

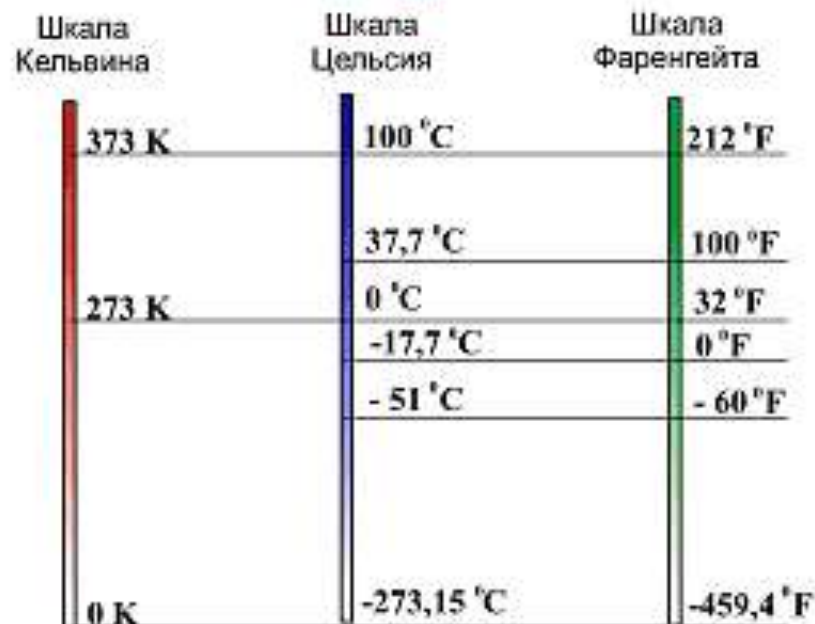
- **Кельвин** (обозначение: **К**) — единица измерения температуры в СИ, предложена в 1848 году.
- Один кельвин 1 К
- 1 К равен  $1/273,16$  термодинамической температуры тройной точки воды. Начало шкалы (0 К) совпадает с абсолютным нулём.
- Один градус Цельсия 1°С

# Важно знать и помнить!

- Международный комитет мер и весов собирается в 2011 году изменить определение кельвина, чтобы избавиться от трудновоспроизводимых условий тройной точки воды. В новом определении кельвин будет выражен через секунду и значение постоянной Больцмана.
- Один градус Цельсия  $1^{\circ}\text{C}$

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА  
И ТЕРМОДИНАМИКА

## Температурные шкалы



0° - абсолютный нуль (-273,15 °C) величина градуса совпадает со шкалой Цельсия

0° - температура таяния льда  
100° - температура кипения воды

0 °F - температура, при которой находится в равновесии, смеси снега и нашатыря (-17,7 °C)

100 °F - нормальная температура человеческого тела (37,7 °C)

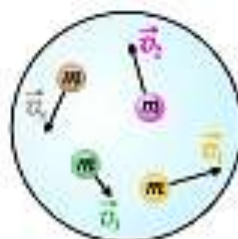
Формулы перехода

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273$$

$$1(^{\circ}C) = \frac{5}{9}(t(^{\circ}F) - 32)$$



### Основное уравнение молекулярно-кинетической теории



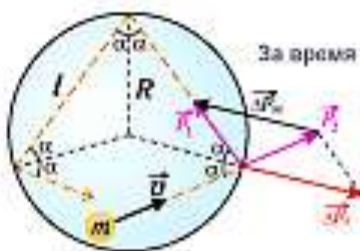
$S = 4\pi R^2$  - площадь поверхности сосуда

$V = \frac{4}{3}\pi R^3$  - объем сосуда

$N$  - число молекул в сосуде

$\frac{N}{V} = n$  - концентрация молекул

При упругом взаимодействии со стенкой молекула передает импульс:



$$\Delta p_n = 2mv \cos \alpha$$

За время  $t$  молекула  $k$  раз сталкивается со стенкой:

$$k = \frac{vt}{l} = \frac{vt}{2R \cos \alpha}$$

и передает импульс

$$\Delta p_n = \Delta p_n k = \frac{m v^2}{R} t$$

$N$  молекул за время  $t$  передают стенке импульс:

$$\Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_3 + \dots + \Delta p_N = \frac{m t N}{R} \frac{\sum v_i^2}{N} = \frac{m t N}{R} \langle v^2 \rangle$$

и действуют на стенку с силой:  $F = \frac{\Delta p}{t} = \frac{m N}{R} \langle v^2 \rangle$

$\langle v^2 \rangle$  - среднее значение квадрата скорости

Давление газа на стенку:  $p = \frac{F}{S} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{3} \frac{N}{\frac{4}{3}\pi R^3}$

$$p = \frac{1}{3} m n \langle v^2 \rangle$$



$$p = \frac{1}{3} mn \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} mn \frac{\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} =$$
$$= \frac{2}{3} n \frac{\langle mv^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{ном}} \rangle$$

$$\begin{cases} p = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{ном}} \rangle \\ p = nkT \end{cases} \Rightarrow \langle E_{\text{ном}} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Абсолютная температура есть величина, пропорциональная средней энергии поступательного движения молекул.

# Материалы к лекции 2.2 (10)

Лекция 2.2 (10)

## Идеальный газ

**УРАВНЕНИЕ  
КЛАПЕЙРОНА-МЕНДЕЛЕЕВА**

**ЗАКОН  
ГЕЙ-ЛЮССАКА**

процесс-  
изобарический

$$P = \text{const}$$
$$m = \text{const}$$

**ЗАКОН  
БОЙЛЯ-МАРИОТТА**

процесс-  
изотермический

$$T = \text{const}$$
$$m = \text{const}$$

**ЗАКОН  
ШАРЛЯ**

процесс-  
изохорический

$$V = \text{const}$$
$$m = \text{const}$$



МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА  
И ТЕРМОДИНАМИКА

Законы идеального газа

Изобарический процесс

$$P = \text{const}$$

$$m = \text{const}$$

Изохорический процесс

$$V = \text{const}$$

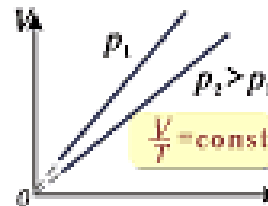
$$m = \text{const}$$

Изотермический процесс

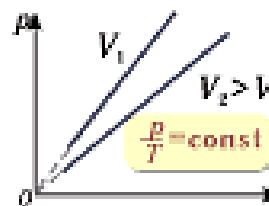
$$T = \text{const}$$

$$m = \text{const}$$

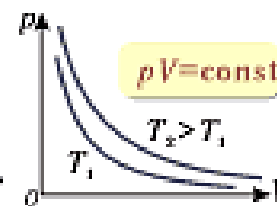
ЗАКОН ГЕЙ-ЛЮССАКА



ЗАКОН ШАРЛЯ



ЗАКОН БОЙЛЯ-МАРИОТТА



Уравнение состояния идеального газа

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

УРАВНЕНИЕ МЕНДЕЛЕЕВА-КЛАПЕЙРОНА

Закон Дальтона

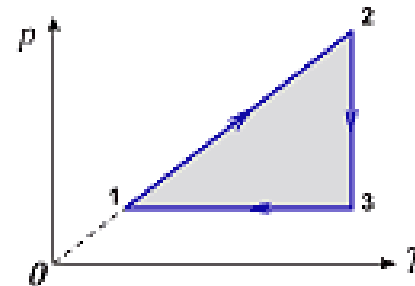
Давление смеси газов равно сумме их парциальных давлений

$$p = \sum_{i=1}^N p_i$$

$p_i$  - парциальное давление  $i$ -го компонента смеси

Задание

Изобразите процесс 1-2-3 в координатах  $V - T$  и  $P - V$



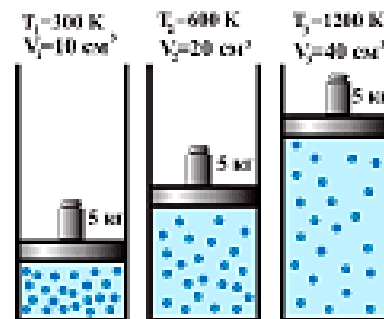
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА  
И ТЕРМОДИНАМИКА

**Закон Гей-Люссака  
(изобарический процесс)**

Для газа данной массы при постоянном давлении отношение объема газа к абсолютной температуре есть величина постоянная

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad \text{при } P = \text{const}, m = \text{const}$$

Процесс, происходящий при постоянном давлении называется **изобарическим**

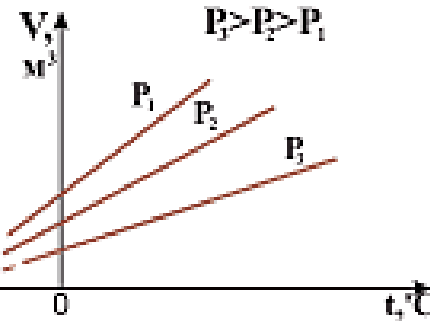
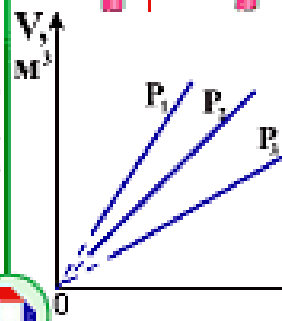


$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3}$$

$$V = V_0 (1 + \alpha t),$$

где  $\alpha = \frac{1}{273 \text{ K}}$ .

$V_0$  - объем газа при  $0^\circ\text{C}$



МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА  
И ТЕРМОДИНАМИКА

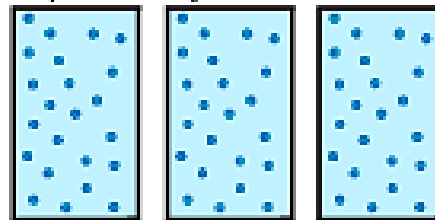
### Закон Шарля (изохорический процесс)

Для газа данной массы при постоянном объеме отношение давления газа к абсолютной температуре есть величина постоянная

$$\frac{P}{T} = \text{const} \quad \text{при } V = \text{const}, m = \text{const}$$

Процесс, происходящий при постоянном объеме называется **изохорическим**

$P_1 = 1 \text{ атм}$      $P_2 = 2 \text{ атм}$      $P_3 = 4 \text{ атм}$   
 $T_1 = 300 \text{ К}$      $T_2 = 600 \text{ К}$      $T_3 = 1200 \text{ К}$

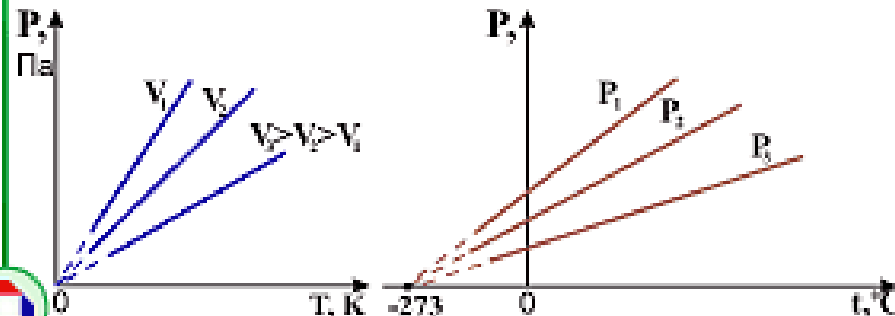


$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \frac{P_3}{T_3}$$

$$P = P_0 (1 + \alpha t),$$

$$\text{где } \alpha = \frac{1}{273} \frac{1}{\text{К}},$$

$P_0$  - давление газа при  $0^\circ \text{C}$



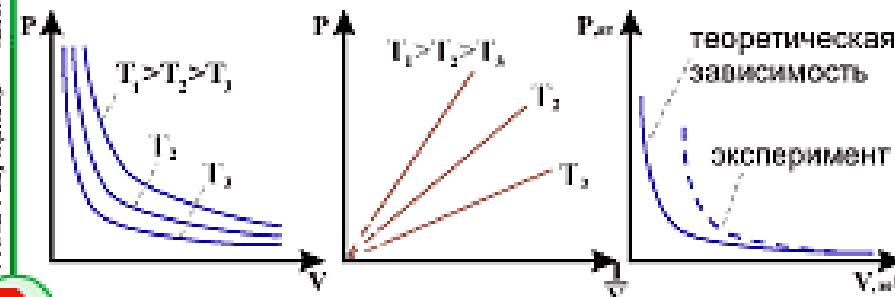
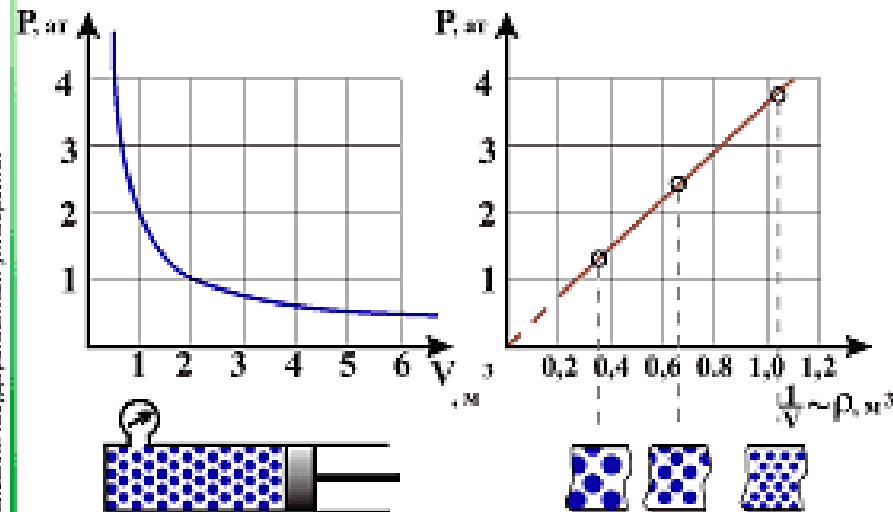
МОЛЕКУЛЯРНАЯ  
ФИЗИКА  
И ТЕРМОДИНАМИКА

Закон Бойля-Мариотта

Для данной массы газа при неизменной температуре произведение давления на его объем есть величина постоянная

$$PV = \text{const}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$



Физико-Уральский государственный университет

ФНПО Росучпробор



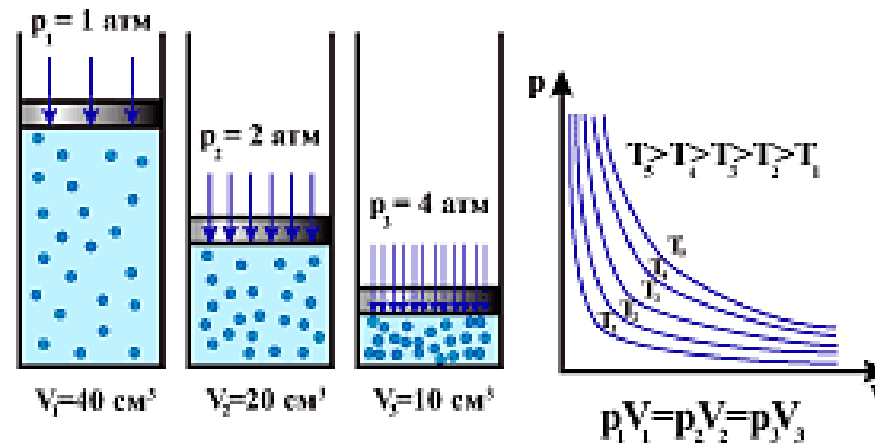
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА  
И ТЕРМОДИНАМИКА

**Закон Бойля-Мариотта  
(изотермический процесс)**

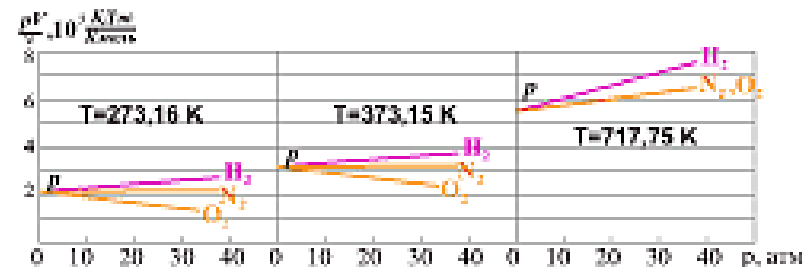
Для газа данной массы при неизменной температуре произведение давления на объем есть величина постоянная

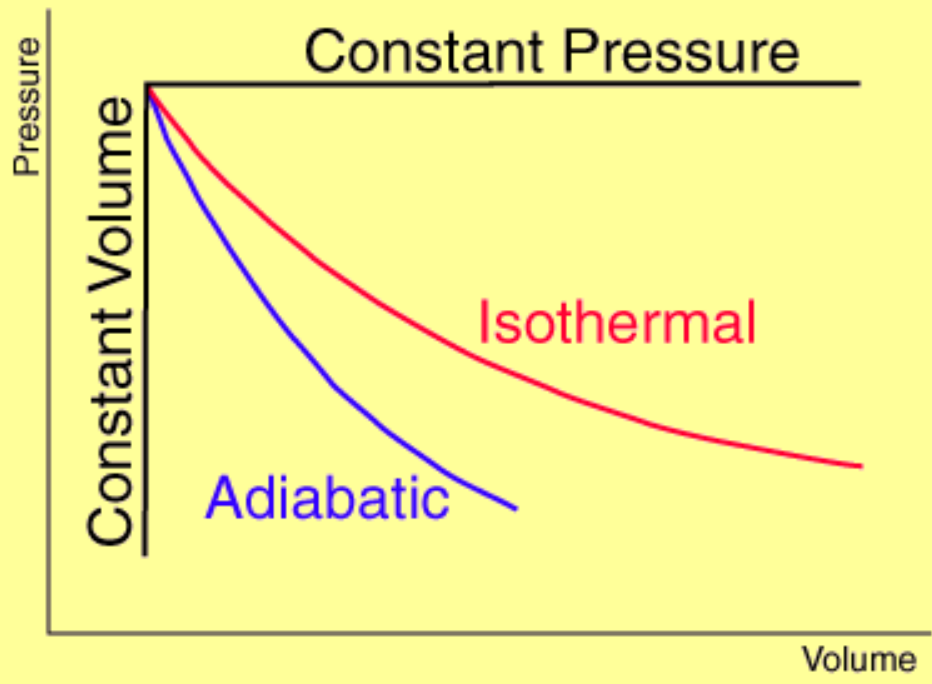
$$pV = \text{const, при } T = \text{const, } m = \text{const}$$

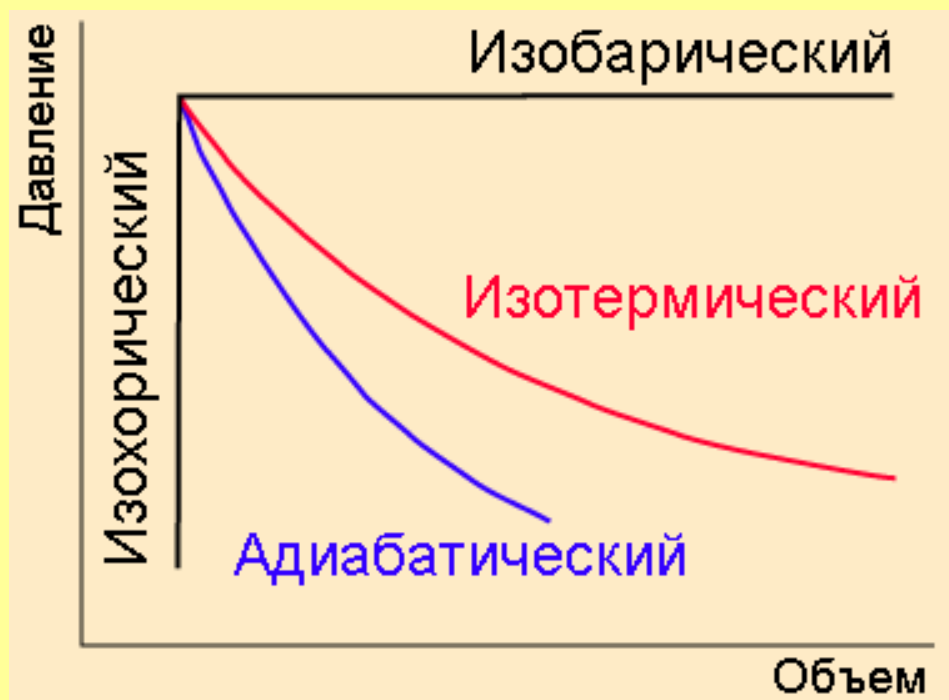
Процесс, происходящий при постоянной температуре называется **изотермическим**



Отклонение от закона Бойля-Мариотта для реальных газов







**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**