

А.П. Тыщенко

**Основы молекулярной физики и
термодинамики.**

**Москва
Издательство Нобель Пресс**

УДК 50
ББК 22
А11

А11 **А.П. Тыщенко**
Основы молекулярной физики и термодинамики. / А.П. Тыщенко – М.: Lennex Corp, — Подготовка макета: Издательство Нобель Пресс, 2023. – 168 с.

ISBN 978-5-458-64711-3

Учебное пособие написано в соответствии с программой курса физики для физических специальностей университетов. Книга может быть также использована учащимися технических и педагогических университетов. В учебнике предложена оригинальная молекулярно-кинетическая интерпретация понятия температуры вещества, которая позволяет естественным образом преобразовать основное уравнение молекулярно-кинетической теории для давления в уравнение состояния идеального газа и дать простое и конкретное толкование энтропии с молекулярно-кинетической точки зрения, ввести все функции состояния (свободную энергию, термодинамический потенциал и т. д.). В итоге удалось построить логически последовательный курс молекулярной физики, полностью не зависящий от термодинамики. Значительное место в учебнике отведено практическому применению законов молекулярной физики.

ISBN 978-5-458-64711-3

© Издательство Нобель Пресс, 2023
© А.П. Тыщенко, 2023

Содержание

Предисловие	7
Введение	8

Глава 1. Идеальный газ

1.1. Размеры и масса частиц	9
1.2. Пространственные характеристики вещества	10
1.3. Давление (средняя сила давления)	11
1.4. Флуктуации статистических параметров	12
1.5. Средняя энергия молекул идеального газа	13
1.6. Закон равнораспределения энергии по степеням свободы	14
1.7. Температура	14
1.8. Температурные шкалы	16
1.9. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории для давления (уравнение Клаузиуса)	17
1.10. Закон Дальтона для газовой смеси	18
1.11. Состояние системы. Процесс	19
1.12. Уравнение Менделеева-Клапейрона. Изопроцессы	20
1.13. Внутренняя энергия вещества	21
1.14. Работа	22
1.15. Теплота	23
1.16. Закон сохранения энергии в молекулярной физике (I начало термодинамики)	24
1.17. Направление передачи теплоты. (II начало термодинамики)	24
1.18. Теплоёмкость идеального газа	25
1.19. Молярная теплоёмкость идеального газа	26
1.20. Энтропия идеального газа. Теорема Нернста	28
1.21. Некоторые сведения из теории вероятности	30
1.22. Энтропия и статистический вес	31
1.20. Энтальпия	35
1.21. Свободная энергия и термодинамический потенциал	35
1.22. Адиабатический процесс	36
1.23. Политропический процесс	38
1.24. Работа изопроцессов	39

Глава 2. Элементы статистической физики

2.2. Функция распределения	41
2.3. Функция распределения Максвелла	42
2.4. Вычисление средней и средней квадратичной скоростей молекул	44
2.5. Опыты Штерна	45
2.6. Барометрическая формула	46

2.7. Распределение Больцмана	47
2.8. Опыты Перрена по определению числа Авогадро	48
2.9. Распределение Максвелла-Больцмана	49
2.10. Распределение Больцмана для дискретных энергетических уровней	50

Глава 3. Явления переноса в идеальном газе

3.1. Некоторые газокинетические характеристики молекул газов	51
3.2. Стационарная диффузия в газах	53
3.3. Явление внутреннего трения (вязкость)	56
3.4. Теплопроводность газов	58

Глава 4. Реальные газы

4.1. Собственный объем молекул	61
4.2. Потенциальное взаимодействие молекул	62
4.3. Уравнение Ван-дер-Ваальса	63
4.4. Изотермы Ван-дер-Ваальса	64
4.5. Экспериментальные изотермы реального газа (изотермы Эндрюса)	66
4.6. Внутренняя энергия ван-дер-ваальсовского газа	68
4.7. Эффект Джоуля-Томсона	69
4.8. Получение сжиженных газов и низких температур	71

Глава 5. Разреженные газы

Явления переноса в вакууме

5.1. Тепловая эффузия	74
5.2. Встречная изотермическая эффузия двух газов	75
5.3. Силы трения в вакууме	77
5.4. Теплопередача в вакууме	78

Методы получения вакуума

5.5. Форвакуумный пластинчато-роторный насос	80
5.6. Высоковакуумные пароструйные (диффузионные) насосы	81
5.7. Магниторазрядный высоковакуумный насос	82

Методы измерения малых давлений

5.8. Манометр Мак-Леода	82
5.9. Термопарный манометр	83
5.10. Ионизационный электронный вакуумметр	84
5.11. Преобразователь манометрический магниторазрядный (ПММ)	85

Глава 6. Твёрдые тела

6.1. Общие свойства твёрдых тел	86
6.2. Структура кристаллов.....	87
6.3. Физические типы кристаллических решёток	88
6.4. Тепловое движение в кристаллах	91
6.5. Механические свойства кристаллов.....	92
6.6. Дефекты в кристаллах.....	93
6.7. Тепловое расширение кристаллов	96
6.8. Теплоёмкость твёрдых тел. Закон Дюлонга и Пти. Классическая теория теплоёмкости	98
6.9. Теория теплоёмкости Эйнштейна	99
6.10. Представление о квантовой теории П.Дебая.....	100

Глава 7. Жидкое состояние вещества

7.1. Общие физические свойства жидкостей.....	101
7.2. Поверхностное натяжение.....	101
7.3. Явления на границе жидкости и твёрдого тела.....	104
7.4. Давление над искривленной поверхностью жидкости	106
7.5. Капиллярные явления	107
7.6. Жидкие растворы	109
7.7. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа	110
7.8. Жидкие кристаллы	111

Глава 8. Фазовые равновесия и превращения

8.1. Введение.....	115
8.2. Испарение и конденсация.....	116
8.3. Плавление и кристаллизация	119
8.4. Двухкомпонентные сплавы. Диаграммы плавкости	122
8.5. Сублимация и кристаллизация из газовой фазы	124
8.6. Химический потенциал.....	125
8.7. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.....	126
8.8. Диаграммы состояния вещества. Тройная точка	127
8.9. Применение фазовых превращений первого рода.....	129

Глава 9. Элементы термодинамики

9.1. Введение.....	133
9.2. Первое начало термодинамики.....	133
9.3. Тепловая машина.....	134
9.4. Коэффициент полезного действия тепловой машины	135

9.5 Коэффициент полезного действия четырехтактного двигателя внутреннего сгорания	136
9.6. Коэффициент полезного действия четырехтактного двигателя Дизеля.....	137
9.7. Второе начало термодинамики	139
9.8. Цикл Карно. КПД цикла Карно для идеального газа	140
9.9. Тепловой насос	140
9.10. Теоремы Карно	142
9.11. Термодинамическая шкала температуры	144
9.12. Неравенство Клаузиуса. Приведённая теплота.....	145
9.13. Энтропия	147
9.14. Теорема Нернста.....	149
9.15. О теории тепловой смерти Вселенной	150
Именной указатель	151
Предметный указатель.....	152
Основные величины и формулы молекулярной физики и термодинамики	157

Предисловие

Настоящее учебное пособие представляет собой новый вариант книги, изданной в 2005 году.

Как и в предыдущем издании, автор преследовал две цели. Во-первых, хотелось создать компактный и простой учебник для студентов вузов. Во-вторых, автор, как и ранее, полагает, что предложенная им молекулярно-кинетическая интерпретация понятия температуры позволяет полностью реализовать дедуктивный метод при изложении свойств идеального газа. Кроме того, появляется возможность дать простое и весьма наглядное молекулярно-кинетическое истолкование энтропии, естественным образом ввести представление о свободной энергии и других термодинамических функциях. В конечном итоге все это делает курс молекулярной физики полностью не зависящим от термодинамики и после описания идеального газа дает возможность последовательно перейти к изложению разделов «Реальные газы», «Твёрдое тело» и «Жидкости» и др.

Естественно, что в новом издании по возможности исправлены замеченные ошибки и опечатки, внесены некоторые сокращения и дополнения. В материале, посвящённом уравнению состояния идеального газа, на мой взгляд, нет смысла подробно рассматривать частные случаи (законы Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля), вытекающие из уравнения Менделеева-Клапейрона. Раздел, посвященный энтропии, дополнен выводом формулы Больцмана для энтропии и статистического веса. Эта формула получена для большого числа частиц с использованием методов статистики (теории вероятности). В термодинамике, как известно, не рассматривается внутреннее строение вещества, нет понятия «частица» (атом, молекула). Включение в эту дисциплину параграфа, устанавливающего связь энтропии со статистическим весом, выглядит очевидной нелепостью.

Я долго сомневался относительно того, следует ли включать в новое издание раздел, посвященный термодинамике, поскольку изложенный здесь курс молекулярной физики самодостаточен и в услугах термодинамики не нуждается. Термодинамика сама по себе - фактически прикладная инженерная дисциплина, имеющая к общей и теоретической физике весьма отдалённое отношение. Однако, поскольку в учебных программах университетов это курс значится, то я счел возможным оставить главу, посвящённую термодинамике, и даже дополнить её некоторыми новыми материалами.

Введение

Молекулярная физика – раздел физики, в котором изучается строение вещества, процессы, происходящие в веществе; превращение вещества из одной фазы в другую. Описания свойств и превращений макроскопических тел через параметры микрочастиц на основе методологии механики невозможно, поскольку для этого пришлось бы записать второй закон Ньютона для каждой частицы, а затем решать совместно громадное ($>10^{20}$) количество уравнений. В молекулярной физике используется другая методика: вводятся усреднённые параметры микрочастиц, и с их помощью описывают поведение макроскопической системы. Молекулярную физику называют также статистической физикой, так как она использует средние величины, законы и математический аппарат статистики.

Термодинамика – раздел физики, который также изучает вещество и процессы превращения энергии в веществе из одного вида в другой. Однако подход здесь другой: постулируются некоторые фундаментальные положения, называемых началами термодинамики; затем, применяя эти начала к конкретным системам, получают с помощью логических построений новые закономерности и конкретные результаты.

Предметом исследования молекулярной физики является **вещество – совокупность большого количества одинаковых по своим физическим свойствам частиц, участвующих в одинаковых формах движения** (газ, жидкость, твердое тело, электроны в металле, звёздная материя и т.п.).

Структурной единицей вещества называется наименьшее его количество, сохраняющее все физические и химические свойства вещества. Структурную единицу (молекулу, атом) далее мы будем также называть просто частицей.

В основе молекулярной физики лежит молекулярно-кинетическое представление о строении вещества:

1. Все тела в природе состоят из невидимых глазом частиц – молекул или атомов.

2. Частицы вещества находятся в непрерывном движении.

Эти положения установлены на основе практической деятельности человека и наблюдений над явлениями в природе. В пользу молекулярно-кинетических представлений свидетельствуют следующие факты и явления:

1. Дробимость и деформируемость тел;
2. Диффузия, внутреннее трение, теплопроводность;
3. Фазовые превращения вещества: испарение, плавление и т.д.;
4. Растворимость;
5. Броуновское движение и т.п.

Вещество может находиться в различных фазовых состояниях, отличающихся степенью упорядоченности частиц и формой их движения: твёрдое тело, жидкость, газ. Простейшей формой фазового состояния вещества является газ.

Глава 1. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Газ характеризуется хаотическим движением частиц и отсутствием всякой упорядоченности в их расположении. Поскольку описать всё многообразие физических свойств вещества в принципе невозможно, то в молекулярной физике, как и в любой науке, используются модели вещества (абстракции), учитывающие существенные свойства исследуемого объекта и отбрасывающие второстепенные. Одна из таких моделей молекулярной физики - модель *идеального газа*. Под идеальным газом далее мы будем понимать газ, который обладает двумя свойствами:

1. Размеры частиц идеального газа много меньше расстояния между ними (молекулы газа можно считать материальными точками);
2. Взаимодействие молекул носит только упругий характер, потенциального взаимодействия (взаимодействия на расстоянии) нет.

1.1. Размеры и масса частиц

Размеры и масса частиц, из которых состоит вещество, невелики. Так диаметр молекул газов имеет значение порядка $(2\div 3) \cdot 10^{-10}$ м, масса молекул - $\sim 10^{-26}$ кг. Для измерения массы микрочастиц был установлен специальный эталон – атомная единица массы (а.е.м.). Атомная единица массы (углеродная единица) – эталон измерения массы, численно равный $1/12$ массы нуклида углерода ^{12}C . В системе СИ а.е.м. равна $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. Соответственно масса нуклида углерода ^{12}C равна 12 а.е.м.; масса молекулы водорода – 2 а.е.м., кислорода – 32 а.е.м., относительная молекулярная масса воды – 18 углеродных единиц.

Количество вещества в молекулярной физике измеряется в молях. *Моль – количество вещества, содержащее столько структурных единиц, сколько их содержится в 12 граммах нуклида углерода ^{12}C* . Число частиц, содержащееся в таком количестве вещества, называется числом Авогадро N_A ; число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Способ измерения количества вещества в молях отражает то обстоятельство, что в молекулярной физике не играют существенной роли индивидуальные характеристики отдельных частиц (аналогичным образом военачальники измеряют количество солдат не числом килограммов, а количеством дивизий, полков или других соединений). Число молей вещества мы будем обозначать буквой ν . Зная число молей, несложно посчитать количество частиц вещества:

$$N = \nu \cdot N_A \quad (1.1.1)$$

Масса одного моля вещества носит название молярной массы. Далее молярную массу будем обозначать буквой μ , её размерность - кг/моль. Численное значение молярной массы равно молекулярной (атомной) массе вещества, выраженной в граммах. Молярная масса углерода – 12 г/моль, кислорода - 32 г/моль, водорода – 2 г/моль, воды – $18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль и т.д.

Если известна молярная масса вещества и его количество m в кг, то несложно вычислить количество молей

$$\nu = m/\mu. \quad (1.1.2)$$

Отсюда из (1.1.2) следует, что $m = \nu \cdot \mu$, а из (1.1.1) - $N = m/\mu \cdot N_A$

1.2. Пространственные характеристики вещества

Геометрическое место точек пространства, ограничивающее данное вещество или отделяющее одну часть вещества от другой, называется **поверхностью** s . Площадь поверхности измеряется в системе СИ в м^2 .

Объём вещества V представляет собой область пространства, в которой находятся (могут находиться) координаты всех частиц вещества. Объём измеряется в м^3 , в молекулярной физике часто используется внесистемная единица объёма – 1 л = 10^{-3} м^3 .

Концентрация n – количество частиц в единице объёма:

$$n = N/V. \quad (1.2.1)$$

С учетом соотношения (1.1.2) $n = \frac{\nu N_A}{V} = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{N_A}{V}$, $[n] = \text{м}^{-3}$

Парциальная концентрация - число частиц данного вида в единице объёма

$$n_j = N_j/V. \quad (1.2.2)$$

Для газовой смеси, содержащей N частиц, полная концентрация

$$n = N/V = (N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_l)/V = N_1/V + N_2/V + N_3/V + \dots + N_l/V = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_l,$$

т.е. $n = \sum_{j=1}^l n_j$ (l – количество компонентов газовой смеси).

Полная концентрация газовой смеси равна сумме парциальных концентраций компонентов смеси.

Абсолютная концентрация c_j - произведение парциальной концентрации данного газа на массу m_{oj} молекулы этого газа:

$$c_j = n_j \cdot m_{oj}. \quad (1.2.3)$$

Таким образом, абсолютная концентрация компонента газовой смеси совпадает с его парциальной плотностью.

Молярной концентрацией n_μ называют количество молей вещества, заключённое в единице объёма:

$$n_\mu = \nu/V = \frac{m}{\mu} / V. \quad (1.2.4)$$

Количество степеней свободы i – число независимых координат, необходимых для однозначного определения положения частицы в пространстве, или число независимых простых перемещений, из которых складывается сложное движение данной частицы. Число степеней свободы определяется

строением молекулы и количеством видов движения, в которых участвует частицы.

Поясним эту мысль для молекулы идеального газа, участвующей в поступательном и вращательном движении (рис. 1.2.1). Для того чтобы однозначно определить в пространстве положение одноатомной молекулы идеального газа, достаточно указать три её координаты x, y, z в поступательном движении (рис. 1.2.1, *a*); вращение материальной точки вокруг любой координатной оси не изменяет состояния материальной точки.

Двухатомную молекулу можно представить в виде системы из двух частиц, расположенных на фиксированном расстоянии относительно друг друга (рис. 1. 2.1, *b*). Для того чтобы поместить такую молекулу в некоторой

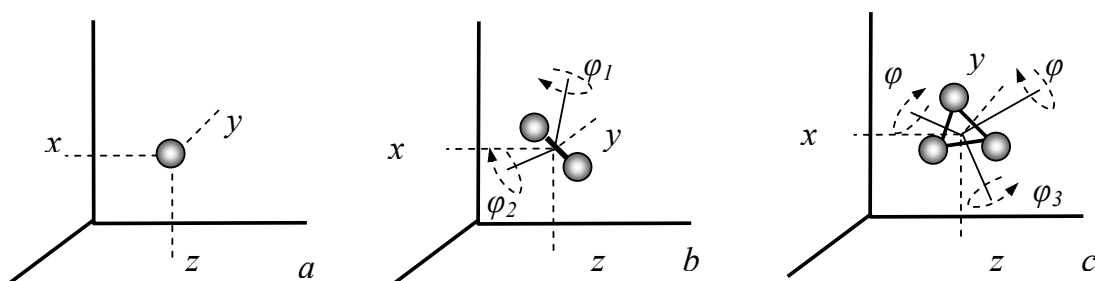


Рис. 1.2.1. Число степеней свободы одноатомной, двухатомной и трёхатомной молекулы в поступательном и вращательном движениях

точке пространства в определенном положении, необходимо совершить 3 поступательных перемещения относительно координат x, y, z и 2 поворота; вращение вокруг оси, проходящей через центры тяжести атомов, не изменяет положения молекулы в пространстве.

И, наконец, для однозначного определения положения в пространстве трёхатомной или многоатомной молекулы необходимо указать три координаты центра тяжести молекулы в её поступательном движении и, кроме того, задать еще три угловых координаты (рис. 1.2.1, *c*). Таким образом, для одноатомной молекулы, участвующей в поступательном и вращательном движении, количество степеней свободы равно трём, для двухатомной - пяти, трёхатомной - шести. В общем случае число степеней свободы

$$i = i_{\text{пост.}} + i_{\text{вращ.}} + 2 i_{\text{колеб.}} \quad (1.2.5)$$

Число колебательных степеней свободы удваивается, поскольку существует два вида колебаний: линейные и крутильные. Для сложной молекулы, содержащей N атомов, количество колебательных степеней свободы $i_{\text{колеб.}} = 3N - 6$, если её атомы не лежат на одной прямой, и $i_{\text{колеб.}} = 3N - 5$, если центры колеблющихся атомов расположены вдоль прямой линии.

1.3. Давление (средняя сила давления)

Давлением (средней силой давления) называется физическая величина, численно равная отношению силы, действующей перпендикулярно поверхности, к площади этой поверхности:

$$P = F_n / \Delta s. \quad (1.3.1)$$

По второму закону Ньютона нормальная составляющая силы $F_n = dK_n / dt$, где $K_n = (mv)_n$ - суммарное значение импульса молекул, передаваемого перпендикулярно поверхности. Тогда давление

$$P = \frac{dK_n}{dt} \frac{1}{\Delta s}. \quad (1.3.2)$$

Таким образом, с молекулярно-кинетической точки зрения давление представляет собой суммарный импульс, передаваемый молекулами газа нормально единичной площадке за единицу времени.

Размерность давления в системе СИ: $[P] = \text{Н/м}^2 = \text{паскаль (Па)}$. На практике часто используются и другие единицы измерения давления: 1 мм рт. ст., 1 мм вод. ст., физическая и техническая атмосферы.

1 мм ртутного столба (1 торр - в честь Э.Торричелли) – давление, создаваемое столбиком ртути высотой $h = 1$ мм. Используя известную формулу $P = \rho gh$ (ρ - плотность вещества, g - ускорение свободного падения), выразим значение этой единицы в паскалях.

$$1 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ торр} = 13,6 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 133.$$

1 мм водяного столба – давление столбика воды высотой 1 мм, Па:

$$1 \text{ мм вод. ст.} = 10^3 \cdot 9,81 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 9,81$$

Одна **физическая атмосфера (атм)** соответствует нормальному атмосферному давлению воздуха, Па:

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1,013 \cdot 10^5$$

Одна **техническая атмосфера (ат)** - давление, создаваемое грузом массой в 1 кг на поверхность площадью 1 см² (вес груза массой 1кг - 1кГ=1·9,81 кг·м/с²), Па:

$$1 \text{ ат} = 1 \text{ кГ/см}^2 = 1 \cdot 9,81 \cdot 10^4 = 0,981 \cdot 10^5.$$

Измеряют давление газов манометрами, барометрами, вакуумметрами; датчиками преобразования давления в электрический или иной сигнал.

1.4. Флуктуации статистических параметров

Как было отмечено выше, давление идеального газа определяется суммарным импульсом, который передается единичной поверхности за единицу времени. Но количество частиц, падающих на одну и ту же площадку, импульс молекул и угол их падения будут различными вследствие хаотичности движения частиц. Следовательно, "мгновенные" значения давления в различные моменты времени должны быть различными. Эти различия обычно невелики и не обнаруживаются измерительными приборами вследствие их малой чувствительности: манометры или барометры регистрируют усреднённое (статистическое) значение давления. Допустим теперь, что барометр, измеряющий атмосферное давление, имеет чрезвычайно высокую чувствительность ($\sim 10^{-13}$ Па). Стрелка такого барометра совершала бы колебания относительно некоторого среднего значения $\bar{P}$, а изменение показаний такого барометра во времени имело бы вид,