

5. Молекулярно-кинетическая теория

5.1. Статистический и термодинамический методы исследования

Существует два способа описания процессов, происходящих в макроскопических телах (т.е. телах, состоящих из очень большого числа частиц – атомов или молекул), статистический и термодинамический.

Статистической физикой называется раздел физики, посвященный изучению свойств макроскопических тел, исходя из свойств образующих тело частиц и взаимодействий между ними.

В этом случае состояние частиц характеризуется средними значениями тех же величин, которыми они характеризуются в механике.

Средние значения величин одинаковы для всех частиц и постоянны, если состояние системы не изменяется, в то время как характеристики отдельных частиц будут разными, переменными, случайными.

Средние значения рассчитываются на основе функций распределения частиц по состояниям (функций Максвелла, Больцмана, Бозе-Эйнштейна, Ферми-Дирака. Таким образом, при статистическом методе рассмотрения систем многих частиц задача сводится к нахождению функций распределения по состояниям.

В основе термодинамики лежит небольшое число фундаментальных законов, установленных путем обобщения очень большого количества опытных фактов. В этом случае состояние системы описывается величинами (параметрами), характеризующими состояние системы в целом. Значения параметров обусловлены совокупным, т.е. коллективным поведением частиц, из которых состоит система, а не поведением отдельных частиц. При рассмотрении макроскопических тел, как систем структурных частиц такими параметрами являются, например, давление p , объем V , температура T , концентрация молекул n , масса m , плотность ρ , внутренняя энергия U , энтропия S , напряженность электрического и магнитного полей и т.д.

Состояния системы, описанное с помощью макроскопических параметров, называется **макросостоянием**.

При термодинамическом методе изучения систем многих частиц внутреннее строение системы и микроскопический механизм процессов непосредственно не рассматривается. Поэтому термодинамический метод рассмотрения систем многих частиц напоминает способ решения основной задачи классической механики на основе законов сохранения.

5.2. Состояние термодинамической системы

Термодинамической системой называется совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией между собой и с внешней средой.

Термодинамическая система может находиться в различных состояниях, отличающихся температурой, давлением, объемом, плотностью и т.д.

Подобные величины, характеризующие состояние системы, называются **параметрами состояния**.

Параметры состояния не всегда имеют определенные значения. Например, у тела, подогреваемого с одной стороны и охлаждаемого с другой, температура в разных точках будет различной и телу, как целому, нельзя приписать определенное значение температуры.

Состояние, в котором хотя бы один из параметров не имеет определенного значения, называется **неравновесным**.

Состояние термодинамической системы будет **равновесным**, если все параметры состояния имеют определенные значения, не изменяющиеся с течением времени.

Термодинамические системы, которые не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом, называются **изолированными (или замкнутыми)**.

Если систему, находящуюся в неравновесном состоянии, изолировать от внешней, т.е. предоставить самой себе, то она перейдет в равновесное состояние.

Термодинамическим процессом называется переход системы из одного состояния в другое.

Такой переход всегда связан с нарушением равновесия системы. Например, чтобы уменьшить объем газа, заключенного в теплоизолированном цилиндрическом сосуде, нужно вдвинуть поршень. При этом газ будет сжиматься и в первую очередь повысится давление газа вблизи поршня – равновесие будет нарушено. Нарушения равновесия будет тем значительнее, чем быстрее перемещается поршень. Если двигать поршень очень медленно, то равновесие нарушается незначительно и давление в разных точках мало отличается от равновесного значения, отвечающего данному объему газа. В пределе при бесконечно медленном сжатии давление газа будет иметь в каждый момент времени определенное значение. Следовательно, состояние газа все время будет равновесным.

Бесконечно медленный процесс, состоящий из последовательности равновесных состояний, называется **равновесным или квазистатическим**.

Бесконечно медленный процесс является абстракцией. Практически можно считать квазистатическим процесс, протекающий настолько медленно, что отклонения значений параметров от равновесных, пренебрежимо мало.

При изменении направления равновесного процесса (например, замене сжатия расширением) система будет проходить через те же равновесные состояния, что и при прямом ходе, но в обратной последовательности, поэтому равновесные процессы называют также **обратимыми**.

Если по координатным осям откладывать значения каких-либо двух параметров (например, p и V или p и T и т.д.), то равновесное состояние системы можно изобразить точкой на координатной плоскости (рис. 5.2.1), а

обратимый процесс – сплошной линией. Неравновесные процессы так изображать нельзя, поэтому мы будем их условно изображать штриховыми линиями.

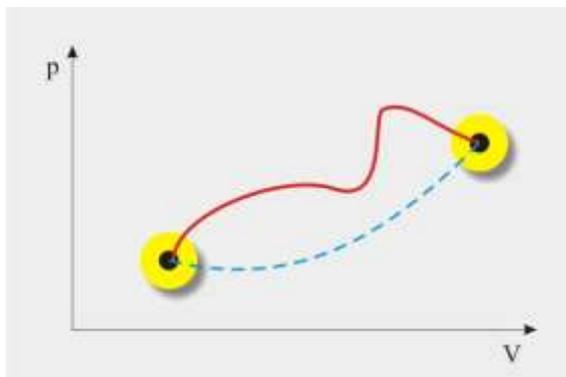


Рис. 5.2.1.

5.3. Молекулярно-кинетические представления

Теорию, объясняющую строение и свойства тел на основе закономерностей движения и взаимодействия молекул, из которых состоят тела, называют **молекулярно-кинетической**.

Согласно молекулярно-кинетическим представлениям любое тело состоит из мельчайших обособленных частиц, называемых молекулами. Эти частицы находятся в беспорядочном, хаотическом движении, интенсивность которого зависит от температуры тела. Такое движение молекул называется **тепловым**. Молекулы взаимодействуют друг с другом. В зависимости от расстояния преобладает либо сила притяжения, либо сила отталкивания молекул. Существует такое расстояние между молекулами, на котором сила притяжения равна силе отталкивания, т.е. их результирующая сила равна нулю.

С точки зрения молекулярно-кинетических представлений, состояние вещества зависит от результата противоборства двух тенденций: стремления сил притяжения связать молекулы в единое целое и стремления теплового движения разъединить молекулы. Количественными мерами этих тенденций являются потенциальная энергия притяжения молекул и суммарная кинетическая энергия теплового движения молекул, связанная с температурой вещества. Если суммарная кинетическая энергия атомов и молекул много больше суммарной потенциальной энергии их взаимного притяжения по абсолютному значению (потенциальная энергия притяжения отрицательна), то вещество находится в газообразном состоянии; если много меньше, - то в твердом. Жидкое состояние образуется при примерном равенстве этих энергий.

5.4. Уравнение состояния идеального газа

Параметры состояния закономерно связаны друг с другом. Соотношение, определяющее связь между параметрами состояния какого-либо тела, называется *уравнением состояния*.

В простейшем случае равновесное состояние тела определяется значениями трех параметров: давления, объема и температуры (масса тела предполагается известной). Связь между этими параметрами может быть выражена аналитически формулой.

$$F(p, V, T) = 0, \quad (5.4.1)$$

где $F(p, V, T)$ - некоторая функция параметров. Уравнение (1.4.1) и есть уравнение состояния данного тела.

Опытным путем установлено, что при обычных условиях (т.е. при комнатной температуре и атмосферном давлении) параметры состояний таких газов, как кислород и азот, довольно хорошо подчиняются уравнению:

$$\frac{pV}{T} = b, \quad (5.4.2)$$

где b – константа, пропорциональная массе газа. Оказалось также, что чем разреженнее газ (чем меньше его плотность), тем точнее выполняется это уравнение.

У разреженных газов молекулы практически не взаимодействуют между собой. Они лишь иногда сталкиваются друг с другом. Однако эти столкновения происходят настолько редко, что большую часть времени молекулы движутся свободно.

Газ, взаимодействием между молекулами которого можно пренебречь, называется *идеальным*.

Такой газ строго подчиняется уравнению (5.4.2), которое, следовательно, является уравнением состояния идеального газа. Особенно близки по своим свойствам к идеальному газу гелий и водород.

Для произвольной массы идеального газа уравнение состояния (*уравнение Менделеева-Клапейрона*) имеет вид:

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad (5.4.3)$$

где R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/(моль·К)).

При учете соотношений $m=(N/N_A)M$ и $n=N/V$, получим:

$$p = n \frac{R}{N_A} T = nkT, \quad (5.4.4)$$

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

Уравнения (5.4.3) и (5.4.4) представляют собой различные формы записи уравнения состояния идеального газа.

5.5. Основное уравнение МКТ идеального газа

Уравнение, выражающее связь давления идеального газа со средними значениями характеристик молекул, называется основным уравнением МКТ идеального газа.

Если сила приложена не к одной точке, а к некоторой поверхности, для описания распределения силы по поверхности вводится давление (механическое напряжение):

$$p = \frac{dF_D}{dS}, \quad (5.5.1)$$

где dF_D – сила давления, действующая перпендикулярно поверхности; dS – площадь поверхности, на которую действует dF_D .

Кроме аэро- или гидростатического давления, обусловленного весом вышележащих слоев газов и жидкостей, на стенки сосуда газы и жидкости оказывают давление вследствие столкновений молекул со стенками.

По второму закону Ньютона:

$$F_D = \frac{\Delta p_x}{\Delta t}, \quad (5.5.2)$$

здесь Δp_x – импульс, полученный стенкой за время Δt в направлении, перпендикулярном поверхности стенки.

Тогда давление:

$$p = \frac{\Delta p_x}{\Delta S \Delta t}, \quad (5.5.3)$$

т.е. давление по величине равно импульсу, передаваемому единице площади поверхности сосуда за единицу времени.

Вычисление давления газа на основе молекулярно-кинетических представлений приводит к основному уравнению МКТ идеального газа:

$$p = \frac{1}{3} n m_M v_{\text{кв}}^2, \quad (5.5.4)$$

где n – концентрация молекул; m_M – масса молекулы газа; $v_{\text{кв}}$ – средняя квадратичная скорость молекул газа.

Мы предполагали массу всех молекул одинаковой. Поэтому в формуле (5.5.4) m можно внести под знак среднего и представить выражение для p в виде:

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mV^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle, \quad (5.5.5)$$

где $\varepsilon_{\text{пост}}$ – средняя энергия поступательного движения молекулы.

5.6. Средняя энергия молекул

Из сравнения выражений (5.4.4) и (5.5.5) следует, что:

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{2}{3} kT \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (5.6.1)$$

Таким образом, термодинамическая температура есть величина, пропорциональная средней кинетической энергии молекул.

Если учесть, что $\left\langle \frac{mV^2}{2} \right\rangle = \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle$ и выражение (5.6.1), то можно найти среднеквадратичную скорость молекул:

$$v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\langle V^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad (5.6.2)$$

Поступательно движутся лишь одноатомные молекулы. Многоатомные молекулы, кроме поступательного, могут совершать также вращательное и колебательное движения. Эти виды движения связаны с некоторым запасом энергии, вычислить который позволяет устанавливаемый классической статистической физикой **закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул**.

Число степеней свободы механической системы, называется наименьшее число независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы в пространстве.

При любом числе степеней свободы молекулы, три из них поступательные, причем ни одна из них не имеет преимущества перед другими. Поэтому на каждую из поступательных степеней свободы приходится **в среднем одинаковая энергия, равная $\frac{1}{2}kT$**

Согласно закону равнораспределения на каждую степень свободы поступательного, вращательного и колебательного движения в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная $\frac{1}{2}kT$.

Система, совершающая гармонические колебания, называется **гармоническим осциллятором**.

Колебательное движение, связано с наличием у колеблющейся системы не только кинетической, но и потенциальной энергии. В учении о колебаниях доказывается, что средние значения кинетической и потенциальной энергий гармонического осциллятора одинаковы. Отсюда следует, что колебательная степень свободы молекулы обладает, по сравнению с поступательной или вращательной, удвоенной энергетической емкостью – на каждую степень свободы приходится в среднем две половинки kT - одна в виде кинетической и одна в виде потенциальной энергии.

Из закона равнораспределения кинетической энергии по степеням свободы вытекает, что средняя энергия молекулы определяется формулой:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (5.6.3)$$

где i – сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы: $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие величины характеризуют состояние термодинамической системы (являются параметрами ее состояния)
2. Какое состояние системы называется равновесным?
3. Какие термодинамические системы называются изолированными (замкнутыми)
4. Перечислить основные положения молекулярно-кинетической теории (МКТ)

5. Чем отличается твердое состояние вещества от газообразного?
6. Какой газ называется идеальным?
7. От чего зависит термодинамическая температура?
8. Закон равнораспределения энергии по степеням свободы гласит: