

Раздел № 02 Молекулярная физика.

Термодинамика

Тема № 02 Термодинамика

Лекция № 14 Методы описания систем многих частиц:

термодинамический метод.

Внутренняя энергия идеального газа

**Учебные вопросы:**

1. Макроскопические (термодинамические) параметры системы.
2. Состояние термодинамического равновесия (равновесное состояние).
3. Внутренняя энергия идеального газа.
4. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы.
5. Число степеней свободы молекулы.

**Литература:**

1. Кузнецов С.И. Курс физики с примерами решения задач. Часть I. Механика. Молекулярная физика. Термодинамика: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С.274, 279.
2. Леденёв А.Н. Физика: учебное пособие для вузов. В 5 кн. Кн.2. Молекулярная физика. Термодинамика. – М.: Физматлит, 2005. – С.66 – 68.

## Макроскопические (термодинамические) параметры системы

В предыдущих лекциях были рассмотрены динамический и статистический методы описания систем многих частиц. Динамический метод предполагал детальное описание системы на основе информации о положении и скорости всех частиц. Статистический метод описывает систему, опираясь на параметры, относящиеся к большим совокупностям частиц. Оба перечисленных метода учитывают внутреннее устройство материальных тел.

Но систему многих частиц можно рассматривать и по-другому, совсем не интересуясь её внутренней структурой. При таком методе описания нужно использовать понятия и физические величины, относящиеся к системе в целом. Таких физических величин немного, и носят они название *макроскопических (термодинамических) параметров системы*. Например, макроскопическими параметрами являются:

- $V$  – объём – область пространства, занимаемая системой;
- $\rho$  – плотность – масса единицы объёма системы ( $\rho = \frac{dm}{dV}$ );
- $n$  – концентрация – число частиц в единице объёма ( $n = \frac{dN}{dV}$ );
- $P$  – давление – сила, с которой части системы действуют друг на друга, отнесенная к единице поверхности;
- $T$  – температура – интенсивность теплового движения частиц системы, мера нагретости тела.

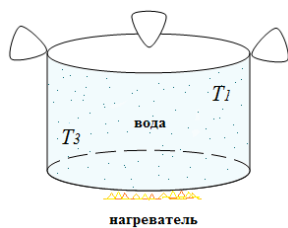
Значения этих параметров могут быть установлены с помощью измерительных приборов. Экспериментальные исследования призваны установить связи между этими величинами, а теория, построенная на общих положениях (например, на законе сохранения энергии), объяснить эти связи.

Такой метод изучения систем многих частиц получил название *термодинамический*. Он не интересуется внутренними механизмами процессов, определяющих поведение системы. Система при этом рассматривается как целое.

Статистический и термодинамический методы изучения систем многих частиц дополняют друг друга. Их комбинированное применение способствует наиболее эффективному решению научных проблем, в которых приходится иметь дело с подобными системами.

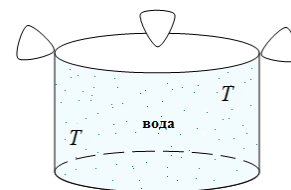
## Состояние термодинамического равновесия (равновесное состояние)

Начиная описывать системы термодинамическим методом, договоримся рассматривать только системы, находящиеся в *состоянии термодинамического равновесия* (или в *равновесном состоянии*). Не всегда макроскопический параметр, описывающий систему многих частиц, имеет одно и то же значение во всех частях системы.

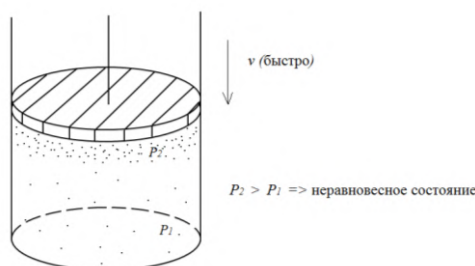


Если, например, температура в разных точках системы неодинакова, то системе нельзя приписать определённое значение макропараметра  $T$ . Представим себе кастрюлю с водой, стоящую на нагревателе. Слои воды у дна кастрюли имеют более высокую температуру, чем те, которые находятся ближе к крышке.  $T_3 > T_1$ . В этом случае состояние системы называется **неравновесным**.

Если снять кастрюлю с нагревателя и предоставить самой себе, то спустя некоторое время температура воды в ней выровняется и станет одинаковой во всех точках этой системы. Следовательно, можно утверждать, что система перейдёт в **равновесное состояние**. Значение температуры кастрюли и воды в ней не изменятся до тех пор, пока мы снова не поставим её на нагреватель, то есть пока внешнее воздействие не выведет систему из состояния равновесия.



Аналогичные примеры можно привести и для других термодинамических параметров, например давления. Рассмотрим очень разреженный газ в цилиндрическом сосуде под плотно



пригнанным поршнем. Если начать быстро вдвигать поршень в сосуд, то под ним образуется газовый слой, давление в котором будет выше, чем в остальной части газа. Значит, описать газ определённым значением величины давления в этом случае не удастся. Состояние газа в каждый момент будет неравновесным.

Однако, если прекратить перемещение поршня, то давление в разных точках сосуда быстро выравнивается, газ перейдёт в равновесное состояние. Этот опыт можно повторить, медленно вдвигая поршень в сосуд, так, чтобы скорость поршня была много меньше средней скорости частиц газа. В этом случае частицы вместо того, чтобы скапливаться под поршнем (как в примере выше), будут успевать равномерно распределяться по всему объёму системы. Поскольку скорость молекул при комнатной температуре составляет сотни метров в секунду (см. Лекцию 1.13), то вдвигание поршня со скоростью несколько метров в секунду будет проходить через равновесные состояния газа.



Таким образом, **равновесным состоянием** или **термодинамическим равновесием** называется такое состояние, при котором все макропараметры, описывающие систему, имеют определённые значения, остающиеся постоянными сколь угодно при неизменных внешних условиях.

Во всех последующих лекциях будем рассматривать только системы многих частиц, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия. Состояния таких систем будем описывать с помощью макропараметров (термодинамических параметров).

Заметим, что такие параметры, как плотность, концентрация (число частиц в единице объёма), давление (передаваемый импульс на единицу площади) на самом деле являются случайными. Количество молекул, оказавшиеся в выбранном элементе объема, число их ударов о стенку и переданный ей импульс из-за хаотического поведения молекул непредсказуемо отклоняются от своего среднего значения. Такие отклонения называются **флуктуациями** (**флуктуациями**). Оказывается, что относительное значение флуктуации обратно пропорционально квадратному корню из числа частиц ( $\propto \frac{1}{\sqrt{N}}$ ). При количестве частиц порядка числа Авогадро ( $N \approx 10^{24}$ ) это  $10^{-12}$ , то есть случайные изменения величины происходят в 12-й значащей цифре. Такая точность недоступна большинству современных измерительных приборов, поэтому флуктуациями можно пренебречь и использовать средние значения в качестве значений соответствующих макропараметров. Так и поступают в термодинамическом методе описания систем большого числа частиц.

### Внутренняя энергия идеального газа

Термодинамический метод описания использует макроскопические параметры – физические величины, относящиеся к системе в целом. Основная часть макропараметров была перечислена в начале лекции. Ещё одним макропараметром, описывающим системы, является внутренняя энергия  $U$ , понятие которой было введено в лекции 1.11. Эта энергия связана с движением частиц системы и их взаимодействием между собой, включая энергию, обусловленную взаимодействием и движением частиц, составляющих сложные частицы.

$$U = E'_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}^{\text{взаим}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N E_{\text{пот}ij}.$$

Как было сказано в той же лекции 1.11, простейшей моделью систем с большим количеством частиц является идеальный газ (ИГ). В модели ИГ принимается, что частицы не взаимодействуют друг с другом и потенциальная энергия взаимодействия равна нулю. Внутренняя энергия определяется как сумма энергий частиц

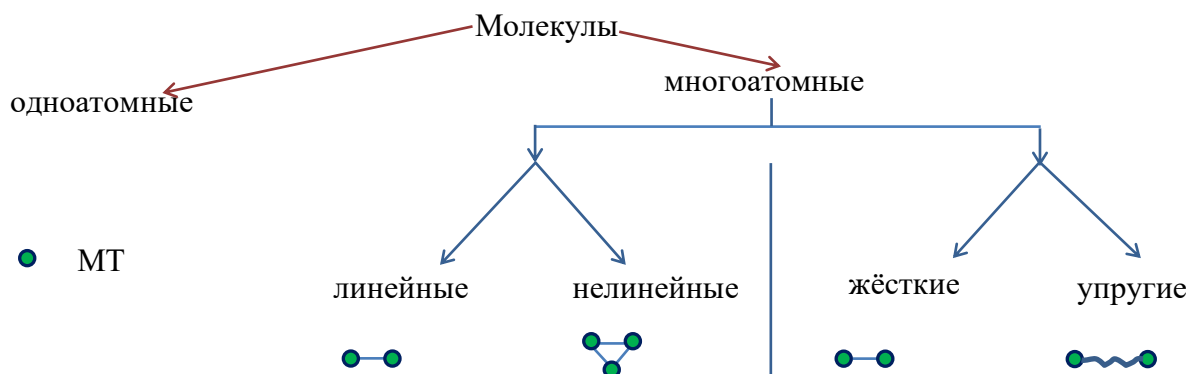
$$U_{\text{иг}} = \sum_{i=1}^N E_i.$$

Умножим и разделим это выражение на число частиц в системе  $N$ :

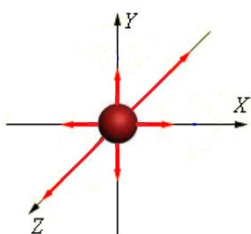
$$U_{\text{иг}} = N \cdot \frac{\sum_{i=1}^N E_i}{N} = N \cdot \langle E \rangle,$$

где  $\langle E^{\square} \rangle$  – среднее значение энергии одной частицы.

Рассмотрим эту величину подробнее, учитывая возможное строение частиц (молекул).



### 1. Одноатомная молекула.



Вся энергия такой молекулы – кинетическая энергия её поступательного движения

$$\langle E^{\square} \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{m}{2} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) =$$

Мы помним, что все частицы в системах с большим  $N$  одинаковы, а их направления движения равноправны. Природа не знает, где «лево», а где «право», где ось  $X$ , а где ось  $Z$  системы координат. Это всего лишь наши договорённости. Следовательно, в нашей сумме все три слагаемых равны:

$$= 3 \cdot \frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle = 3 \cdot \frac{m}{2} \cdot \frac{kT}{m} = 3 \cdot \frac{kT}{2}.$$

Здесь мы использовали значение  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$ , вычисленное в лекции 1.12.

Если бы мы подробнее занимались статистическим методом описания частиц, мы могли бы показать, что на каждое слагаемое типа  $\frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle$ , соответствующее изменению одной из координат, приходится одинаковая энергия, равная  $\frac{kT}{2}$ . Это положение – суть **теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы**, которая связывает температуру системы с её средней энергией. Теорема утверждает (в рамках классической статистической физики), что *при тепловом равновесии на каждое квадратичное слагаемое в выражении для энергии в среднем приходится одинаковое количество энергии*:

$$\langle \varepsilon_n \rangle = \frac{kT}{2}.$$

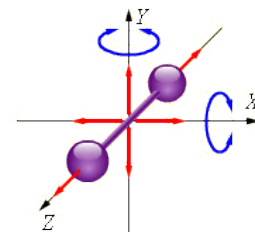
Молекула *одноатомного* идеального газа имеет  $i = 3$  степени свободы (см. Лекцию 1.3) и в состоянии термодинамического равновесия обладает средней энергией равной:

$$\langle E^{\square} \rangle = 3 \frac{kT}{2},$$

$k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – макропараметр системы – мера интенсивности теплового движения, а также температура, которую можно измерить (см. Начало лекции).

## 2. Двухатомная жёсткая молекула.

Помимо поступательного движения (вдоль  $X, Y, Z$  – осей) такая молекула может ещё и вращаться, но вклад в энергию может вносить вращение только вокруг двух осей (на картинке это оси  $X, Y$ ). Вращение вокруг третьей оси ( $Z$ ) неразлично, так как атомы – материальные точки, а момент инерции  $I_z$  относительно этой оси равен нулю (см. Лекции 1.9, 1.10). В силу симметрии молекулы моменты инерции относительно двух других осей будут равны:



$$I_x = I_y.$$

Таким образом, двухатомная молекула имеет:

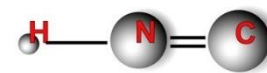
- ✓ 3 поступательные степени свободы;
- ✓ 2 вращательные степени свободы.

$$\langle E_{\text{[1]}} \rangle = \left\langle \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} + \frac{I_x \omega_x^2}{2} + \frac{I_y \omega_y^2}{2} \right\rangle = 3 \cdot \frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle + 2 \cdot \frac{I_x}{2} \langle \omega_x^2 \rangle = 5 \frac{kT}{2},$$

согласно всё той же теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы,  $i = 5$  – число степеней свободы двухатомной жёсткой молекулы.

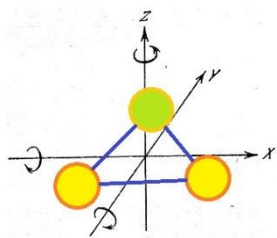
Полученное выражение справедливо для любой многоатомной *линейной жёсткой* молекулы (на картинке  $HCN$  – молекула синильной кислоты):

$$\langle E_{\text{[1]}} \rangle = 5 \frac{kT}{2}.$$



## 3. Трёхатомная (многоатомная) нелинейная жёсткая молекула.

Трёхатомная (и более) нелинейная жёсткая молекула может вращаться вокруг всех трёх осей и имеет:



- ✓ 3 поступательные степени свободы;
- ✓ 3 вращательные степени свободы.

$$\begin{aligned} \langle E_{\text{[1]}} \rangle &= \left\langle \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2} + \frac{I_x \omega_x^2}{2} + \frac{I_y \omega_y^2}{2} + \frac{I_z \omega_z^2}{2} \right\rangle = \\ &= 3 \cdot \frac{m}{2} \langle v_x^2 \rangle + 3 \cdot \frac{I_x}{2} \langle \omega_x^2 \rangle = 6 \frac{kT}{2}. \end{aligned}$$

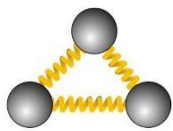
$$\langle E_{\text{[1]}} \rangle = 6 \frac{kT}{2}, \quad i = 6$$

Таким образом, вся энергия жесткой молекулы есть кинетическая энергия, и ее среднее значение может быть найдено по формуле:

$$\langle E_{\text{[1]}} \rangle = i \frac{kT}{2},$$

где  $i$  — число степеней свободы.

4. Упругие молекулы (молекулы с упругой связью между атомами).



У таких молекул к поступательным и вращательным степеням свободы добавляются ещё и колебательные степени. Атомы в такой молекуле могут совершать колебательные движения относительно центра масс молекулы подобно шарикам, соединённым между собой пружиной. Такое движение характеризуется

не только кинетической энергией, но и потенциальной энергией упругой деформации связи. Поэтому число колебательных степеней свободы молекулы в выражении для энергии удваивается:

$$\begin{aligned} \langle E^{\square} \rangle &= \langle E_{\text{кин}}^{\text{пост}} + E_{\text{кин}}^{\text{вращ}} + (E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}})^{\text{колеб}} \rangle = \\ &= (i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}) \frac{kT}{2} = i \frac{kT}{2}. \end{aligned}$$

Необходимо отметить, что упругие свойства молекул проявляются только при температурах больших  $T > 1000 \text{ K}$ . При меньших температурах колебательные степени свободы молекул считаются «выключенными». У атомов в молекулах не хватает энергии на колебания,

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}}.$$

Таким образом, внутренняя энергия идеального газа может быть рассчитана по формуле:

$$U_{\text{иг}} = N \cdot \langle E^{\square} \rangle = N \cdot i \cdot \frac{kT}{2}.$$

Чтобы избавиться от числа частиц системы  $N$  умножим и разделим наше выражение на число Авогадро  $N_A$ :

$$U_{\text{иг}} = \frac{i}{2} \cdot \frac{N}{N_A} \cdot kN_A \cdot T = \frac{i}{2} \nu RT.$$

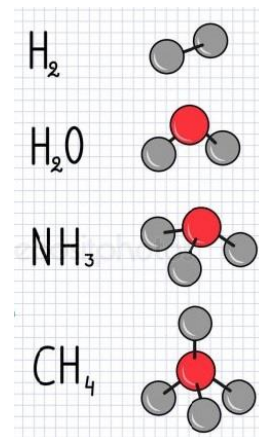
Здесь  $\nu$  — количество вещества,  $[\nu] = \text{моль}$ .

$R = kN_A = 8,31 \frac{\text{дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$  — универсальная газовая постоянная.

Окончательно, внутренняя энергия идеального газа равна

$$U_{\text{иг}} = \frac{i}{2} \nu RT.$$

Одноатомный идеальный газ:  $U_{\text{иг}} = \frac{3}{2} \nu RT$ ; двухатомный —  $U_{\text{иг}} = \frac{5}{2} \nu RT$ .



Как видно из формулы внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, следовательно она имеет вполне определённое значение в любом равновесном состоянии системы. Это означает, что внутренняя энергия  $U$  является функцией состояния, что согласуется с тем, что мы получили в лекции 1.11, а её бесконечно малое изменение будет обозначаться  $dU$  (см. Лекцию 1.16).

**Разработали**

**доцент кафедры физики Андреева Т.А.,**

**профессор кафедры физики Лукин А.Я.**