

# История

- Левкит и Демокрит (379 г. до н.э.) – вещество из **атомов** (от греческого слова неделимый).
- Теория **теплорода** – невидимое и невесомое вещество которое входит и выходит из тела при нагреве и охлаждении. Существовала до 18-19 в.в. но такие термины как количество теплоты, теплоемкость используются до сих пор.
- Ломоносов (1711-1765): тепловые явления необходимо объяснять движением и взаимодействием молекул. Впервые ввел деление на молекулы и атомы. Говорил о корпускулах .

# Два подхода к изучению свойств вещества

- **Молекула (М)** – мельчайшая, самостоятельно существующая частичка вещества, сохраняющая его химические свойства. **М** - состоит из атомов. Ar, He – одноатомные молекулы; O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> – 2-х атомные. А бывают и макромолекулы из тысяч атомов (витамины, белки, гормоны) и точная граница не известна. Размер молекулы воды  $\sim 3 \text{ \AA} \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .
- **Молекулярная физика** изучает строение и свойства вещества исходя из молекулярно–кинетической теории, базирующейся на трех положениях:
  1. Все вещества состоят из молекул и атомов;
  2. Все молекулы непрерывно и хаотически движутся;
  3. Молекулы взаимодействуют друг с другом.

# Микроскопический и макроскопический подходы

- **Микроскопический подход** – изучает молекулы и их малые совокупности. Использует законы механики для отдельных **М**. Законы механики необходимы, но недостаточны. Но для большого количества молекул возникают принципиально новые закономерности, которые не работают для малого числа молекул. Для их описания и разработаны статистические методы которые развиваются в макроскопическом подходе.
- **Макроскопический подход** – описывает большие совокупности  $M$  (термодинамика и статистическая физика). **Статистическая физика** описывает свойства макросистем (температуру и давление) как усредненный (суммарный) результат действия всех молекул. Она интересуется не движением отдельных молекул, а лишь **средними величинами**, которые характеризуют движение огромной совокупности частиц.

# Термодинамика

- Другой подход к изучению свойств вещества – термодинамический. **Термодинамика** не интересуется тем, что происходит на микроуровне. Основой являются фундаментальные законы, называемые началами термодинамики.
- Начала термодинамики установлены **из опыта**, и при этом нет ни одного факта, вступающего с ними в противоречие.
- Подходя к рассмотрению изменений состояния вещества с разных сторон, **термодинамика и статистическая физика** взаимно дополняют друг друга, образуя, по существу, одно целое. Данные подходы **дополняют друг друга**. Совпадение - критерий правильности.

# Броуновское движение

- **Броуновским движением** называют хаотическое движение малых частиц, взвешенных в жидкости или газе. Оно было открыто в 1827 году английским ботаником Броуном. Но **количественно** объяснить это явление в XIX веке не удалось никому!
- Но и **качественное** объяснение броуновского движения для молекулярной физики исключительно важно, так как является одним из экспериментальных доказательств основного положения молекулярно-кинетической теории — что **все молекулы непрерывно и хаотически движутся**. Это обусловлено тепловым движением **M**. Есть силы притяжения и отталкивания.

# Броуновское движение

Изучение движения взвешенных частиц показало, что скорость движения частиц **возрастает с повышением температуры и с уменьшением размеров частиц.**

Оказалось, что характер движения **не зависит от свойств материала самих частиц, но зависит от свойств жидкости или газа, где они взвешены.** Все наблюдаемые особенности движения броуновских частиц качественно легко объясняются именно **непрерывным и хаотическим движением молекул среды, в которой движутся эти частицы: различие в количестве и силе ударов молекул с разных направлений дает равнодействующую силу, действующую на частицу и способную ее перемещать ввиду малости частицы.**

# Количественная теория броуновского движения

**Количественную** теорию броуновского движения удалось создать только Эйнштейну и, независимо, Смолуховскому в 1905 году. Они получили выражение для **среднего значения квадрата смещения броуновской частицы за время  $\Delta t$**  в зависимости от размеров частицы, вязкости среды и ее температуры. В 1909 году Перрен провел экспериментальную проверку этой формулы и она была полностью подтверждена.

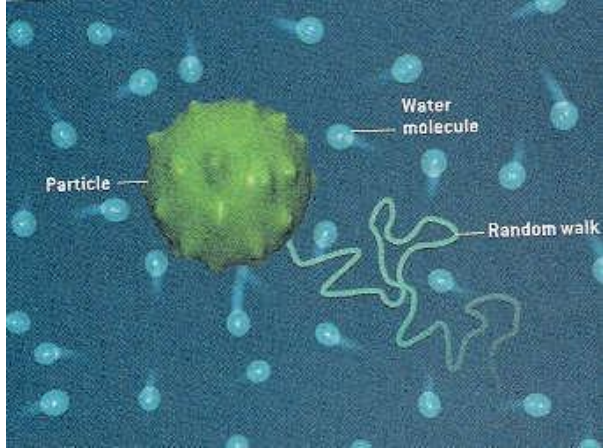
# Броуновское движение

- Ланжевен предложил уравнение, описывающее движение броуновской частицы с учетом соударений частиц

$$m\mathbf{a} = -\gamma\mathbf{v} + \mathbf{F}(t)$$

- $\gamma$ - вязкость. Уравнение используется для изучения флуктуаций молекул в системах, включая неравновесную термодинамику





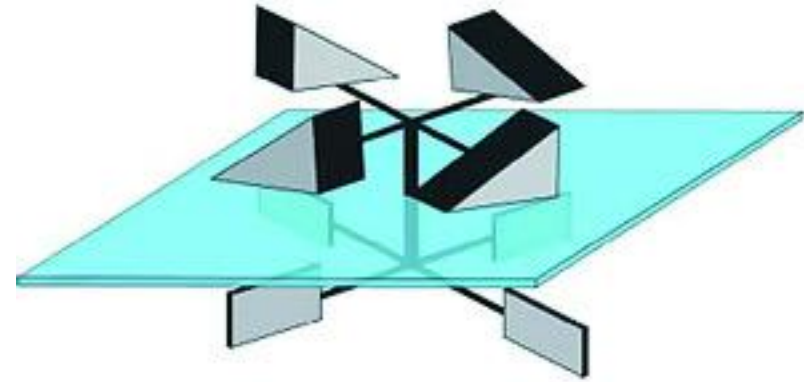
# Факультативно: Исследователи научились «слушать» броуновское движение

- Как «услышать» микромир? Используем уже упоминавшийся ранее лазерный пинцет! Лазерный пинцет может удерживать объекты микромира и манипулировать ими. Объекты притягиваются к лазерному лучу, взаимодействуя с создаваемым им электрическим полем. Авторы использовали несколько лучей которые окружали кольцо молекулу.
- **Звуковые волны, исходящие от объекта, воздействовали на проходящие сквозь толщу воды лучи.** Камеры фиксировали изменения лучей. Анализируя информации помог восстановить издаваемые объектами звуки.
- **Авторам удалось записать звуки, производимые при броуновском движении объектов.** В будущем исследователи не исключают, что с помощью новой технологии они смогут услышать, какие звуки издают бактериальные клетки при воздействии лекарственных препаратов.

## Факультативно: Броуновский холодильник

- Физики-теоретики утверждают, что возможно построить крошечный холодильник, которым будет управлять броуновское движение – беспорядочное движение маленьких частиц, которое происходит при столкновении с окружающими молекулами. Идею предложили Крис Ван ден Брок (Chris Van den Broeck, Hasselt University, Belgium) и Риочи Кавай (Ryoichi Kawai, the University of Alabama, US). Если ее удастся реализовать, то прибор размером с молекулу будет самым маленьким в мире холодильником, который можно будет использован для охлаждения будущих устройств наноразмера.
- Сначала был изготовлен микроскопический мотор, который преобразует броуновское движение в механическую работу.

# Броуновский холодильник



Это стержень, помещенный между двумя емкостями с различной температурой. Лопастки на стержне в одном

резервуаре – это простые лопатки, а в другом имеют клиновидную форму. Молекулы газа хаотично ударяют по плоским лопастям и могут поворачивать клиновидные лопасти в сторону острого конца клина. Стержень будет автоматически двигаться в одном направлении, одновременно выравнивая температуру в емкостях или перемещая тепло от сосуда с высокой температурой к сосуду с низкой температурой.

# Идеальный газ

**Идеальный** газ отличается от реального двумя свойствами: **силы взаимодействия между молекулами в идеальном газе равны нулю (т.е. нет сил Ван-дер-Ваальса и собственный объем молекул идеального газа также равен нулю).**

Взаимодействие между молекулами такого газа сводится к коротким соударениям твердых упругих шариков. Закон сохранения кинетической энергии выполняется при соударении. А потенциальная мала так как мало время соударения. Плотность газа  $10^{-3}$  жидкости.

- Коротко: **идеальный газ – это невзаимодействующие материальные точки.** Возможно ли описание реального газа как идеального? Да, если среднее расстояние между молекулами велико, что позволяет пренебречь взаимодействием молекул и их собственным объемом.

# Закон Амедео Авогадро 1811 г.

- По соглашению 1960 г. **все сравнивается с 1/12 массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$**  ( $m_{\text{C}}=1.995 \cdot 10^{-26}$  кг,  $m_{\text{C}}/12=1.66 \cdot 10^{-27}$  кг – а.е.м.- атомная единица массы).
- С 1971г. седьмая основная величина **МОЛЬ** –единица количества вещества (чуть позже введем еще Кельвин, а Канделлу и Ампер оставим на следующий семестр). **Моль** - количество вещества, которое содержит столько же структурных элементов (атомов, ионов или молекул), сколько атомов в  $m_{\text{моля C}}=0,012$  кг  $^{12}\text{C}$  (1 моль  $^{12}\text{C}$ ). Оно равно **числу Авогадро**  $N_{\text{A}}=m_{\text{моля C}}/m_{\text{C}}=6,022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$
- **Закон Авогадро: при одинаковых  $p$  и  $T$  в равных  $V$  любого идеального газа содержится одинаковое число молей (строго работает только для идеального газа). Моль придумали химики (у нас СИ ввели в 1982 г. !)**

## Атомная и молярная масса

- В нормальных условиях  $t=0^{\circ}\text{C}$  и  $p=1\text{атм}=10,1\cdot 10^4\text{ Па}$  объем моля идеального газа  $V_{\text{моля}}=RT/p=22,4\text{ л/моль}=(2\text{ ведра/моль})=2,24\cdot 10^{-2}\text{ м}^3/\text{моль}$ , Число молекул в  $1\text{ м}^3$ —число Лошмидта  $N_L=N_A/V_{\text{моля}}=2.69\cdot 10^{25}\text{ м}^{-3}$
- **Относительная атомная масса  $A$** : отношение массы атома  $m$  к  $1/12$  массе атома  $^{12}\text{C}$ :  $A=M_{\text{отн}}=m/(m_{\text{C}}/12)$ .
- **Молярная масса (масса одного моля)**- масса вещества в количестве один моль  $\mu=N_A m=N_A A m_{\text{C}}/12=A m_{\text{моля C}}/12=A\cdot 0,012/12=A\cdot 10^{-3}\text{ кг/моль}=A\text{ г/моль}$ . **Т.е. когда мы видим в таблице Менделеева  $A$  оно численно равно массе одного моля данного вещества в граммах .**  
Чему равна молярная масса? Относительная масса всех химических элементов складывается из относительных масс атомов.  $2\text{H}+1\text{O}\Rightarrow A=2\times 1.0079+15.999\approx 18\Rightarrow \mu_{\text{H}_2\text{O}}\approx 18\text{ г/моль}$ . Моль железа весит  $55,847\text{ г}$  и занимает  $V_{\text{моль Fe}}=7.09\text{ см}^3$  ( $\approx$  **одна столовая железная ложка!**)

# Закон Дальтона 1801

- Давление смеси различных газов равно сумме парциальных давлений отдельных компонент смеси:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

- **Парциальным давлением** газа, входящего в состав газовой смеси (например, кислорода в воздухе), называется давление, которое оказывал бы газ, **если бы он один занимал весь объем**, занимаемый смесью.
- Закон Дальтона является естественным следствием **идеальности** рассматриваемого нами простейшего модельного газа: его молекулы «не видят» и «не чувствуют» молекулы других компонент смеси и, следовательно, не мешают друг другу оказывать свое давление.

# Температура

- **Температура – степень нагретости.** Как измерить? Ведь эталона нет и => используем принцип теплового равновесия. Т.е. предоставляем две системы, находящиеся в тепловом контакте сами себе. Со временем они придут в состояние теплового равновесия и => их температуры равны. Чтобы измерить давайте одно из тел используем в качестве термометра. Температура связана с изменением средней скорости молекул, а сама **температура прямо пропорциональна средней кинетической энергии**
- Шкалы: **Цельсия** (при атмосферном давлении интервал между точками таяния льда и кипения воды разделен на 100 частей. Точка таяния льда взята за  $0^{\circ}\text{C}$  а кипения  $100^{\circ}\text{C}$ ).
- **Фаренгейта** (интервал между точками таяния льда и кипения воды разделен на 180 частей. Точка таяния льда взята за  $32^{\circ}\text{F}$  а кипения  $212^{\circ}\text{F}$ ,  $t^{\circ}\text{C} = 5(t^{\circ}\text{F} - 32^{\circ}\text{F})/9$
- **Кельвина**:  $t^{\circ}\text{C} = (T - 273,15)^{\circ}\text{K}$ . С большой точностью совпадает со шкалой Цельсия  $1\text{C} = 1\text{K}$ . Названа в честь английского физика У. Томсона – **лорда Кельвина**, предложившего принцип организации температурной шкалы на основе второго начала термодинамики.



# Закон Бойля-Мариотта

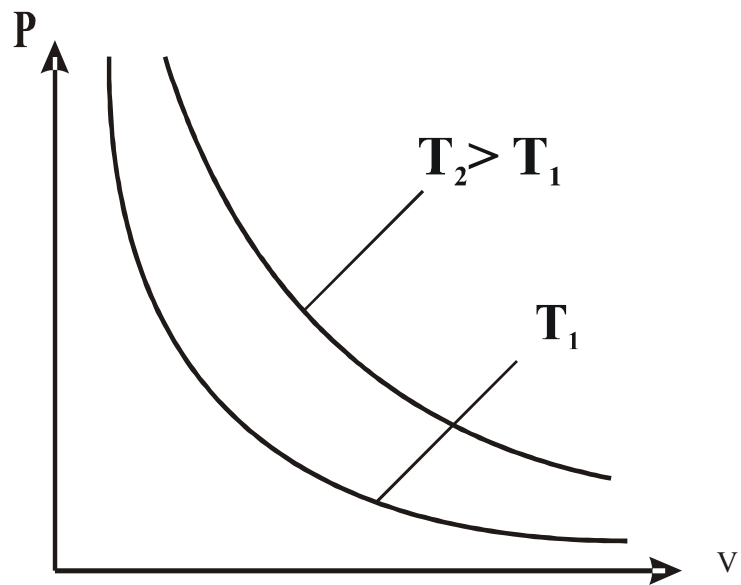


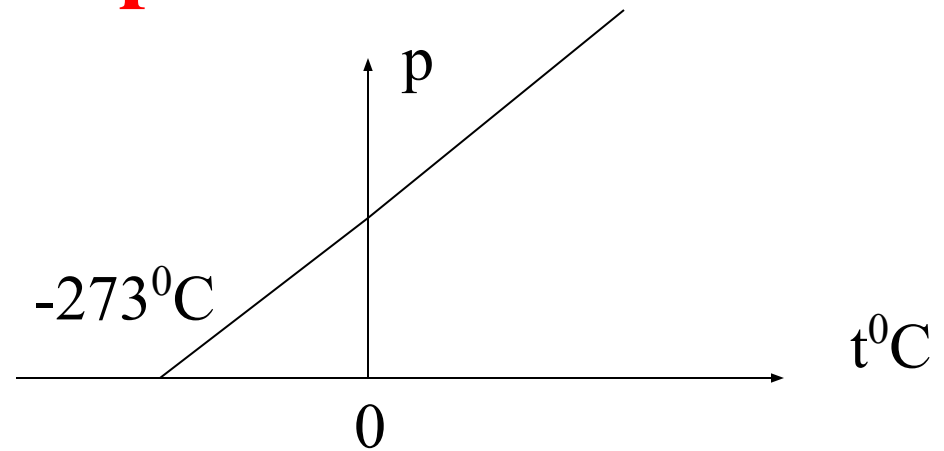
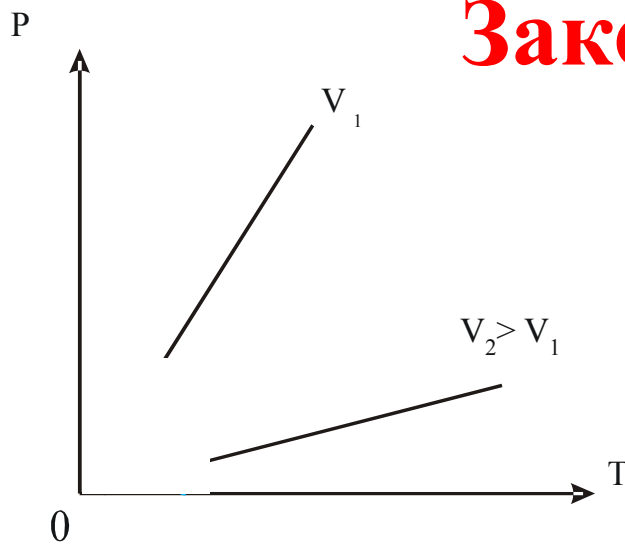
Рис. 52

Английский физик Р.Бойль в 1662 и французский Э.Мариотт в 1676 г. экспериментально установили, что при  **$T = \text{const}$**  и  **$m = \text{const}$**  произведение давления газа  $p$  на его объем  $V$  есть  **$\text{const}$** :

$$pV = \text{const}$$

Процесс (при  **$T = \text{const}$** ) называется **изотермическим**. На графике в координатах  $p$ - $V$  изотерма представляет собой гиперболу.

# Закон Шарля 1887 г.



Для  $V=\text{const}$  и  $m=\text{const}$  отношение давления газа  $p$  к его температуре  $T$  есть  $\text{const}$ :  $p/T=\text{const}$ . Процесс (при  $V=\text{const}$ ) называется **изохорическим**. Давление газа при изохорическом процессе пропорционально температуре – прямая линия в координатах  $p$ - $T$ . Или  $p=p_0(1+\alpha t)$ .  $p_0=p$  (при  $t=0^{\circ}\text{C}$ ). Шарль утверждал, что коэффициент  $\alpha$  не зависит от природы газа и  $\approx 1/273$ . Отсюда и связь  $T(\text{K})$  и  $t(^{\circ}\text{C})$ . Сейчас установлено, что это работает только для идеальных. В области низких  $T$  - жидкость.

# Закон Гей-Люссака 1892г.

Для  $p = \text{const}$  и  $m = \text{const}$   
отношение объема газа к его  
температуре есть  $\text{const}$ :

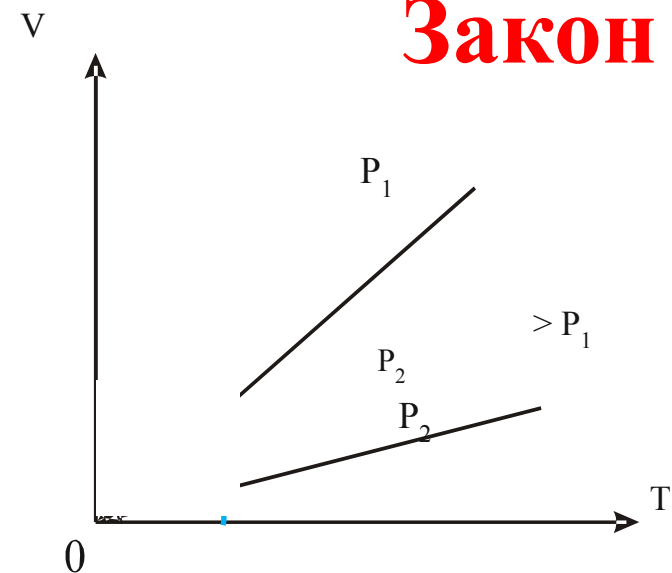
$$\frac{V}{T} = \text{const}, \quad V = V_0(1 + \beta t)$$

$\beta$ - коэффициент объемного расширения.  $V_0 = V$  (при  $t = 0^\circ\text{C}$ ).

Процесс изменения состояния системы при постоянном давлении называется **изобарическим**. По Гей-Люссаку  $\beta$  как и у Шарля одинаков для всех газов и  $\approx 1/273$  (в реальности только для идеальных). **Французы**

**потрудились, но начал все англичанин Бойль 1662 г. (т.е. 230 лет исследовали!).** Как определить на

**практике идеальный газ ли нет? Если отклонения от этих законов невелики то  $\Rightarrow$  идеальный газ.**



# Уравнение состояния идеального газа

$p$ ,  $V$  и  $T$  связаны. Изменился один и  $\Rightarrow$  изменение двух других. Экспериментальные уравнения законов Бойля-Мариотта, Шарля и Гей-Люссака можно объединить в одно уравнение:

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

Из этого уравнения каждый из трех законов получается как частный случай при постоянстве одного из параметров. Это выражение называют **уравнением состояния идеального газа**. Т.е. математическое выражение, связывающее  $p$ ,  $V$  и  $T$

# Уравнение состояния идеального газа

- Найдем значение константы в уравнении **для одного моля газа**, обозначив ее буквой  $R$ . Так как объем одного моля  $V_M$  при нормальных условиях известен, то значение  $R$  находится прямой подстановкой в уравнение

$$R = \frac{pV_M}{T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 2,24 \cdot 10^{-2}}{273,15} = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

- Константа  $R$  называется молярной газовой постоянной или **универсальной газовой постоянной  $R$** . Итак, **уравнение состояния для одного моля** можно записать:

$$pV_M = RT$$

## Уравнением Клапейрона-Менделеева

Для произвольной массы  $M$  газа умножим обе части выражения на количество молей  $M/\mu$ , где  $\mu$ -молярная масса данного газа. Учитывая, что  $V_{\text{моля}}$ , умноженное на количество молей есть просто объем газа  $V$ , получаем **уравнение состояния для произвольной массы газа:**

$$\frac{M}{\mu} p V_{\text{моля}} = \frac{M}{\mu} RT, \quad pV = \frac{M}{\mu} RT$$

Это выражение называют **уравнением Клапейрона-Менделеева**. Умножим и разделим правую часть уравнения на число Авогадро  $N_A$ :

$$pV = \frac{M}{\mu} N_A \frac{R}{N_A} T = NkT$$

# Давление идеального газа

Пусть все **M** летят в направлении  $x$  ( $\perp$  стенки площадью  $S$ ) одинаковой скоростью  $v_x$  и давление на стенку сосуда обусловлено только ударами **M**. При ударе одной **M** массы  $m$  со скоростью  $v_x$  изменение импульса стенки  $\Delta p = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x$ . За единицу времени  $\Delta t$  к единице поверхности долетит  $nSv_x \Delta t / 2$  **M** (делим на 2 так как вторая половина летит назад), находящихся в параллелепипеде длиной  $v_x \Delta t$  ( $n$ -концентрация **M**, то есть число **M** в единице объема). В соответствии со 2-м законом Ньютона изменение **импульса стенки  $\Delta p$**  за единицу времени  $\Delta t$  равно действующей на нее силе  $F$ . Суммарный  $\Delta p$ , переданный стенке, получаем равным:

$$\Delta p = F \Delta t = nmSv_x^2 \Delta t \quad F = \Delta p / \Delta t = nmSv_x^2$$

# Давление идеального газа

В системе хаос и все направления равноправны. Молекулы отклоняются в обе стороны с одинаковой вероятностью. Просто среднее отклонение = 0 и надо работать со среднеквадратичными величинами. Скорость  $v^2$  и импульс надо усреднять по 3 направлениям и брать среднеквадратичную скорость  $\bar{v}^2$ . Но так как средние значения квадратов скоростей вдоль трех осей равны

то

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2; \bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

Но давление  $p = F/S$  \* и => получим:

$$p = \frac{1}{3} mn \bar{v}^2$$

**Это основное уравнение МКТ**- обеспечивает связь макропараметра давления  $p$  с микропараметрами и со средним значением квадрата скорости  $\bar{v}^2$

\*- на предыдущей стр.  $p$  обозначало импульс не путать!.



# Основным уравнением МКТ

- столкновения учитываются не явно через хаос. Скорости **M** идеального газа имеют 6 равновероятных направлений.
- давление  $\equiv$  импульсу, передаваемому стенке в  $1 \text{ м}^2$  за  $1 \text{ с} \equiv$  силе  $1 \text{ Н}$  действующей на стенку  $1 \text{ м}^2$ . Прибор фиксирует среднюю силу, действующую на ед. площадь.
- При  $p = 1 \text{ атм.}$  за одну секунду  $M$  испытывает несколько миллиардов столкновений . Т.е. решение даже на современном компьютере сложно  $\Rightarrow$  средними значениями. Давление газа можно выразить и **через среднюю кинетическую энергию** поступательного движения молекул газа  $\bar{E}$  :

$$p = \frac{2}{3} n \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \bar{E}$$

- Обозначили как  $E$  иначе путаница с температурой  $T$

# Постоянная Больцмана

$N=nV$  – общее число молекул в массе  $m$  газа, а  $k$  - **постоянной**

**Больцмана:**

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Поделив обе части уравнения К-М на объем газа  $V$  и учитывая, что отношение  $N/V=n$  есть концентрацией молекул газа в единице объема запишем:

$$p = nkT$$

Сравнив с выражением для давления газа  $p = \frac{2}{3} n \bar{E}$  получим, что средняя кинетическая энергия:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT$$

Среднеквадратичная скорость **М**:  $v_{\text{ср.кв.}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

# Степени свободы молекул

- Числом степеней свободы системы называется **количество независимых величин, которые задают положение системы в пространстве.**
- Положение **материальной точки** задается тремя координатами, поэтому у нее три степени свободы. Эти **три степени свободы** соответствуют поступательному движению молекулы по каждому из трех направлений, поэтому и называются поступательными.

# Степени свободы молекул

Чтобы задать положение в пространстве **двухатомной «жесткой» молекулы** (у которой расстояние между атомами не меняется) необходимо **5 независимых величин**: три координаты центра масс и два угла, определяющие направление оси молекулы в пространстве. С течением времени углы могут меняться, то есть молекула может и вращаться. Получается, что **у двухатомной «жесткой» молекулы 5 степеней свободы**, из них три поступательные и две вращательные.

# Степени свободы молекул

- **Если** же атомы **в двухатомной** молекуле связаны квазиупруго (**расстояние между атомами может меняться**), то для задания ее положения требуется шестая величина – расстояние между атомами. Так как вдоль этой оси молекулы возможны колебания атомов, то данная степень свободы называется **колебательной**.
- У трехатомной не жесткой молекулы 6 степеней свободы – три поступательные и три вращательные.

# Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы

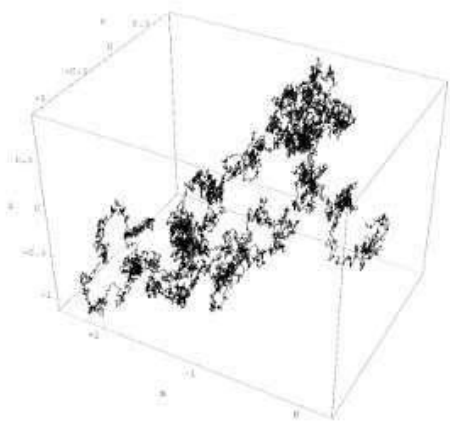
В статистической физике доказывается **теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы молекулы**: в состоянии теплового равновесия **на любую степень свободы – поступательную, вращательную и колебательную – в среднем приходится одинаковая кинетическая энергия, равная  $\frac{1}{2}kT$** . Иногда теорему о равнораспределении называют и **законом равнораспределения**.

# Средняя кинетическая энергия

- Но при наличии **колебательной степени свободы** возникает важная особенность. Как нам известно из теории колебаний гармонического осциллятора, его **средняя кинетическая энергия колебаний равна средней потенциальной энергии** колебаний. Следовательно, **при накачке энергии в колебательную степень свободы нам надо будет увеличивать и потенциальную и кинетическую энергию одновременно**. Т.е. данная степень свободы обладает удвоенной энергоемкостью: на ее возбуждение требуется энергия, равная  $kT$ . Теперь мы можем обобщить выражение для средней кинетической энергии одноатомных молекул на случай и многоатомных молекул:

$$\bar{E} = \frac{i}{2} kT$$

где число  $i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{кол}}$



# Скорость броуновского движения

- Физикам удалось экспериментально подтвердить для броуновских частиц известную теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы (вернемся к ней позже). Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы связывает температуру системы и ее среднюю энергию. Для определения энергии частицы достаточно знать ее массу и скорость. Однако броуновские частицы слишком часто меняют направление и скорость своего движения. Ученые опять применили лазерный луч для исследования маленьких стеклянных шариков, плавающих в воздухе (столкновения частиц происходят реже чем в воде). Если определить параметры отражения частицами лазерного луча до того, как происходили столкновения и смогли оценить скорость движения частиц и определить их энергию.

-



# Из современных исследований

Физики из Франции предложили новый метод для измерения постоянной Больцмана - с помощью лазерной спектроскопии. Современные методы позволяют определить **ее с точностью до  $2 \times 10^{-6}$** , например, измеряя скорость звука в аргоне. Среди других методов определения  $k$  можно назвать измерение шума резистора, определение диэлектрической постоянной газа, а также исследование излучения черного тела. Однако ни один из этих методов не достигает такой точности. Провести новые независимые измерения постоянной Больцмана собираются в МКМВ - Международном комитете мер и весов

# Из современных исследований

Кельвин определяют как  $1/273$ . Исследование очень чистой воды в области тройной точки позволяет в зависимости от разницы температур между абсолютным нулем и тройной точкой определить Кельвин с точностью лучше, чем  $10^{-6}$ . Но дело в том, что каждый раз, когда требуется его точное определение, приходится воссоздавать сложные физические условия. МКМВ собирается определить Кельвин через другие единицы СИ и фундаментальные константы. А именно – через секунду, которая определена с высокой степенью точности (до  $10^{-6}$ ), и постоянную Больцмана.