

Молекулярная физика и термодинамика

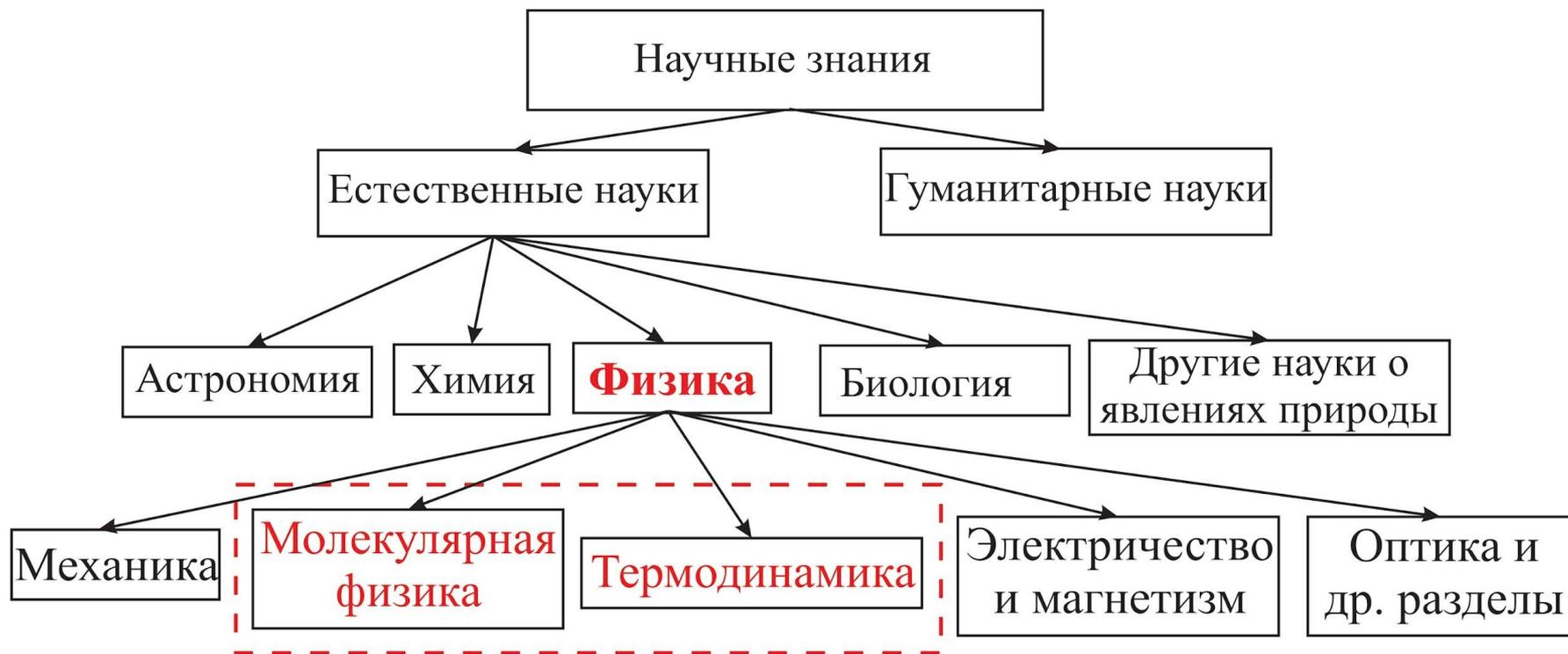
**Дмитриевский
Александр Александрович**

2010

Литература:

1. Кудрявцев Б.Б., Курс физики: Теплота и молекулярная физика.
—
М.: Учпедгиз, 1960. 210 с.
2. Савельев И.В. Курс общей физики Т. 1, Механика, колебания
и
волны, молекулярная физика, - М.: Наука, 1966. 404 с.
3. Кикоин И.К., Кикоин А.К. Молекулярная физика.-М.: Наука,
1976. 500 с.
4. Матвеев А.Н. Молекулярная физика.- М.: Высшая школа. 5.
5. Сивухин Д.В. Общий курс физики, т.2. - М.: Наука.
6. Яковлев В.Ф. физики: Теплота и молекулярная физика. 7.
7. Волькенштейн В.С. Сборник задач по общему курсу физики.- М.
8. Сборник задач по общему курсу физики: Термодинамика и
молекулярная физика // В.Л. Гинзбург. Л.М.Левин, Д.В.,
Сивухин,
И.Я. Яковлев. - М.: Наука, 1976.- 208 с.

Место молекулярной физики и термодинамики в науке

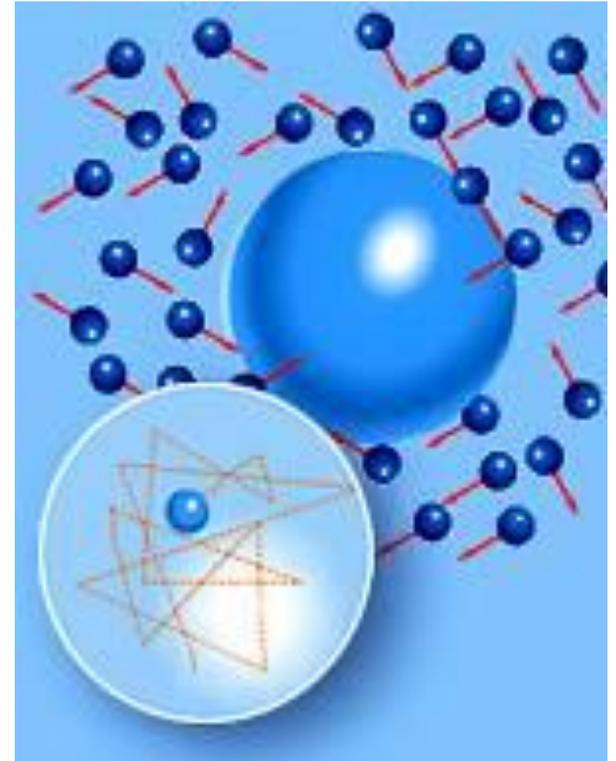
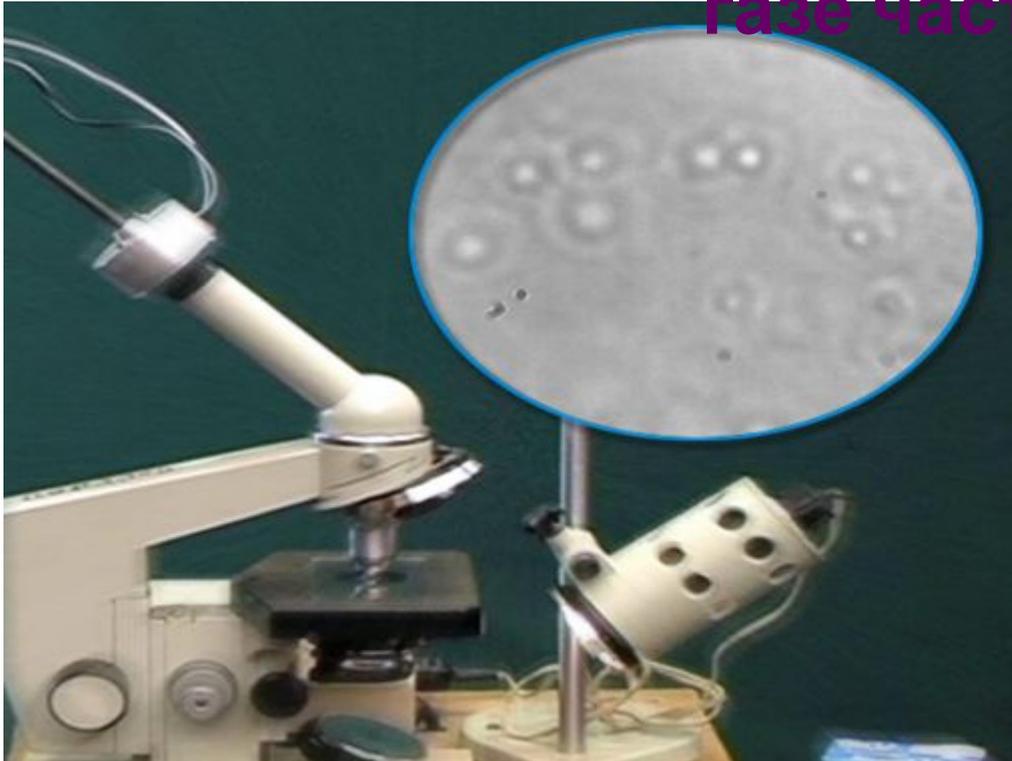


§ 1. Молекулярно кинетическая теория газов и термодинамика

Молекулярная физика представляет собой раздел физики, изучающий строение и свойства вещества, исходя из так называемых молекулярно-кинетических представлений. Согласно этим представлениям, любое тело – твердое, жидкое или газообразное – состоит из большого количества весьма малых обособленных частиц – молекул. Молекулы всякого вещества находятся в беспорядочном, хаотическом, не имеющим какого-либо преимущественного направления движении. Его интенсивность зависит от температуры вещества.

Броуновское движение

Броуновское движение - тепловое движение взвешенных в жидкости или газе частиц.



Из истории развития МКТ

Фундаментом МКТ является *атомистическая гипотеза*:
все тела в природе состоят из мельчайших
структурных единиц – *атомов и молекул*.

Период	Ученый	Теория
2500 лет назад Др. Греции	Левкипп, Демокрит из Абдеры	зародилась
XVIII в.	М.В.Ломоносов, выдающийся русский ученый- энциклопедист	рассматривал тепловые явления как результат движения частиц, образующих тела
XIX в.	в трудах европейских ученых	окончательно сформулирована

Молекулярно-кинетическая теория ставит себе целью истолковать те свойства тел, которые непосредственно наблюдаются на опыте (P , T , V и др.) как суммарный результат действия молекул. При этом она пользуется статистическим методом, интересуясь не движением отдельных молекул, а лишь такими **средними** величинами, которые характеризуют движение огромной совокупности частиц, следовательно другое название – **статистическая физика**.

Изучением различных свойств тел и изменений состояния вещества занимается также **термодинамика**. Однако в отличие от МКТ термодинамика изучает макроскопические свойства тел и явлений природы, **не интересуясь** их микроскопической картиной.

Не вводя в рассмотрение молекулы и атомы, не входя в микроскопическое рассмотрение процессов, термодинамика позволяет делать целый ряд выводов относительно их протекания.

§ 2. Состояние системы. Процесс.

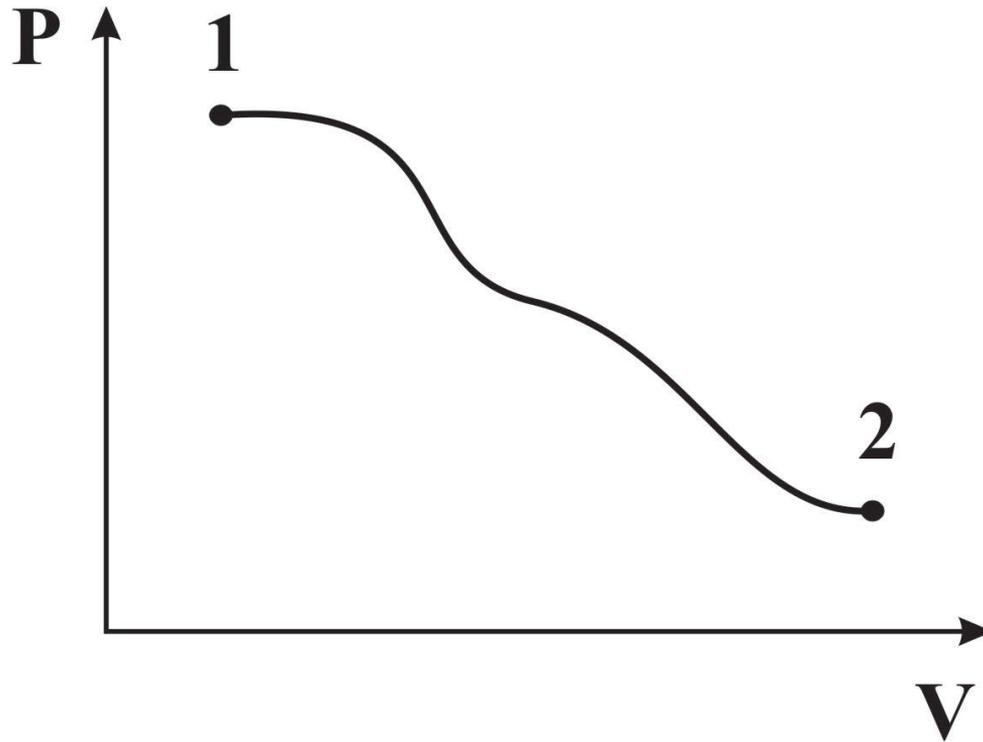
Системой тел, или просто системой называется совокупность рассматриваемых тел. Пример системы: жидкость + пар.

Всякая система может находиться в различных состояниях, отличающихся температурой, давлением, объемом и т.д. Подобные величины, характеризующие состояние системы, называют **параметрами состояния**.

Не всегда какой-либо параметр имеет определенное значение. Если например, температура в разных точках неодинакова, то телу нельзя приписать определенное значение параметра T . В этом случае состояние называется **неравновесным**. Если такое тело изолировать от других тел и предоставить самому себе, то T выровняется и примет одинаковое для всех точек значение T – тело перейдет в **равновесное** состояние.

Итак, **равновесным состоянием системы** называется такое состояние при котором все параметры системы имеют определенные значения, остающиеся при неизменных внешних условиях **постоянными** **сколь угодно долго**.

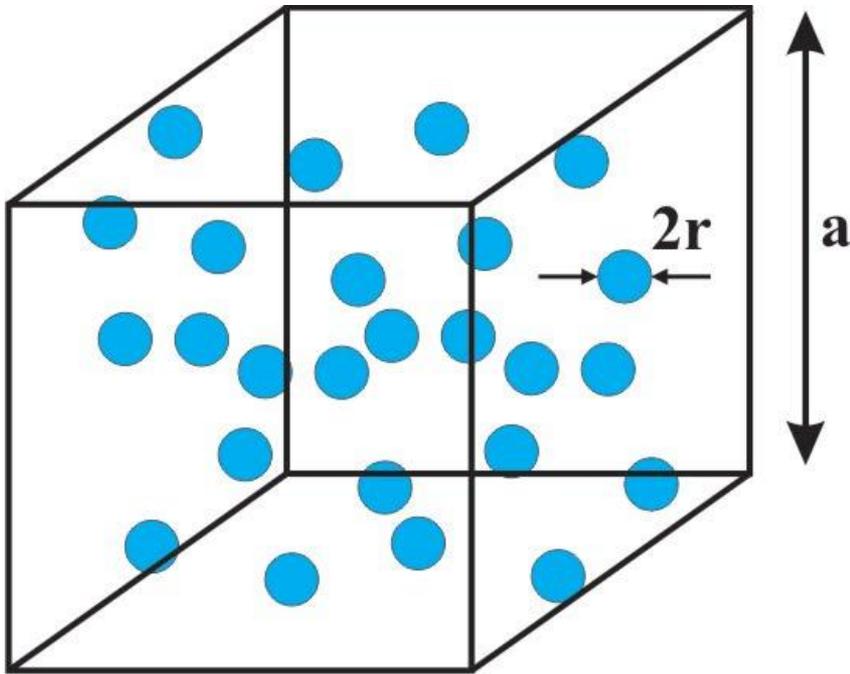
Имеют место флуктуации...



Всякий процесс, т.е. переход системы из одного состояния в другое, связан с нарушением равновесия системы.
Всякий процесс, состоящий из непрерывной последовательности равновесных состояний, называется **равновесным**.

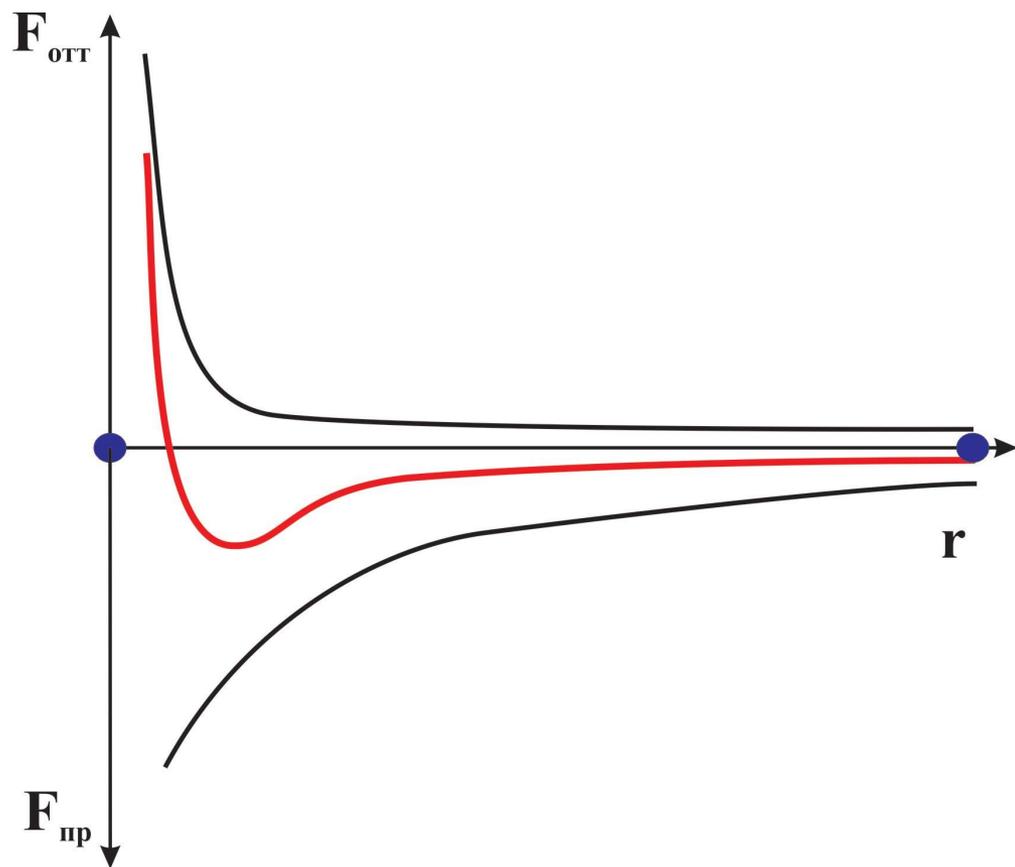
Агрегатные состояния вещества...

Идеальный газ. Основные свойства.

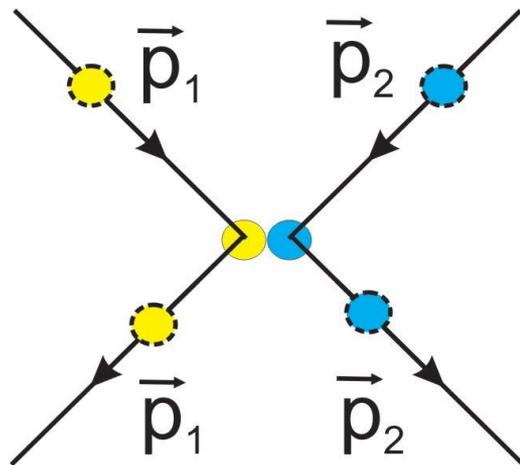
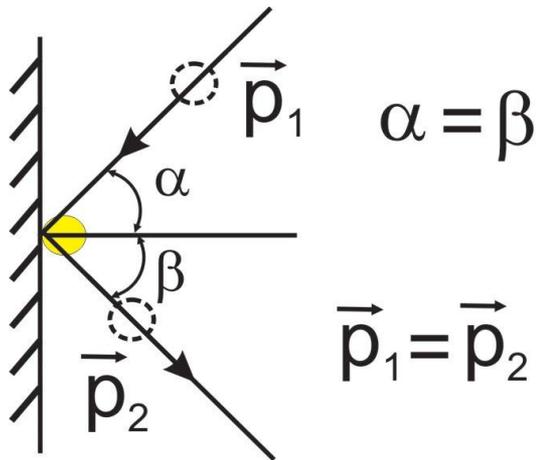


$$N \frac{4}{3} \pi r^3 \ll a^3$$

1. Собственный объем идеального газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда, в котором он находится.



2. Между молекулами идеального газа отсутствуют силы взаимодействия.



$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2$$

3. Столкновения молекул
идеального газа между собой
и со стенками сосуда
абсолютно упругие.

§ 3. Уравнение состояния идеального газа

Состояние некоторой массы газа определяется значением трех параметров: P , T , и V . Эти параметры связаны между собой. Изменение одного ведет к изменению другого. Связь может быть задана аналитически:

$$F(P, T, V) = 0 \text{ или } P = f(V, T)$$



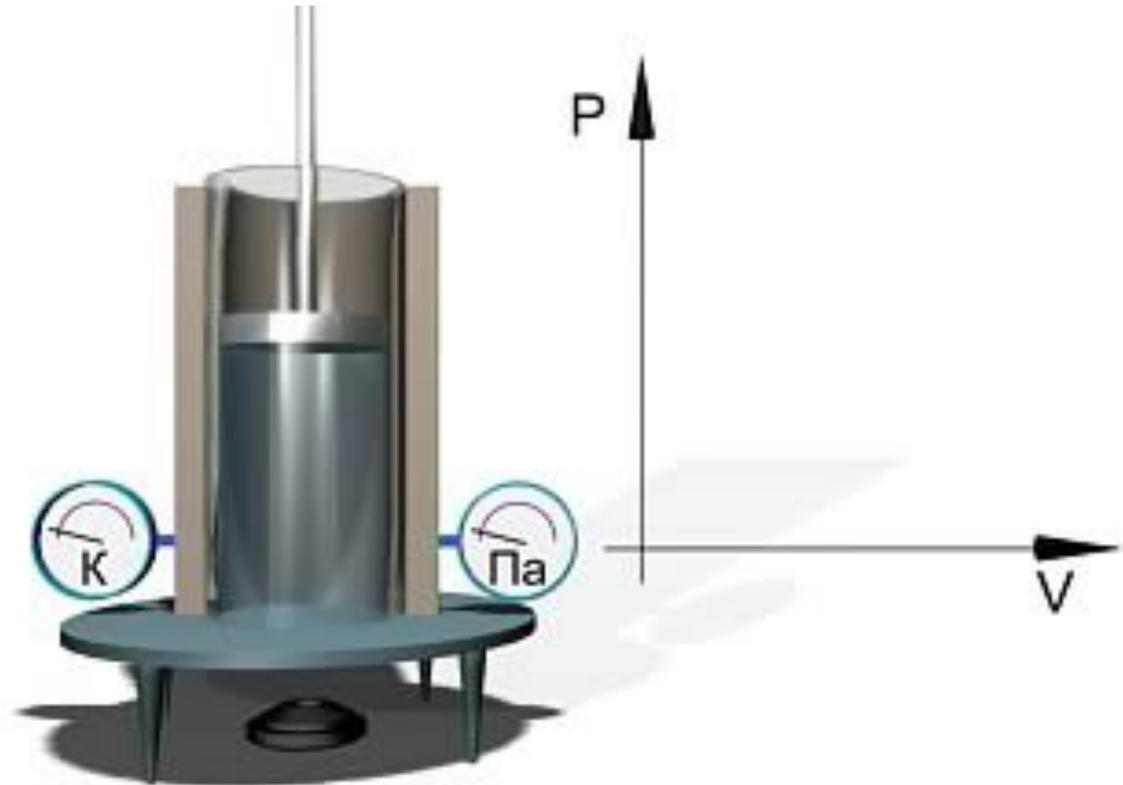
Закон Бойля – Мариотта



Изотермический процесс.

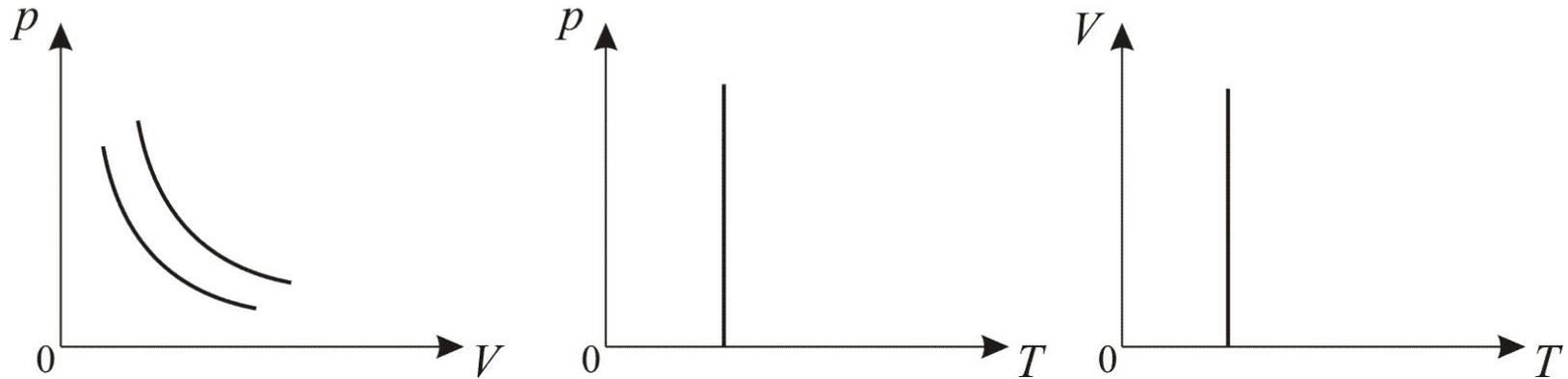
Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при **постоянной температуре**

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



Закон Бойля – Мариотта

Изотерма



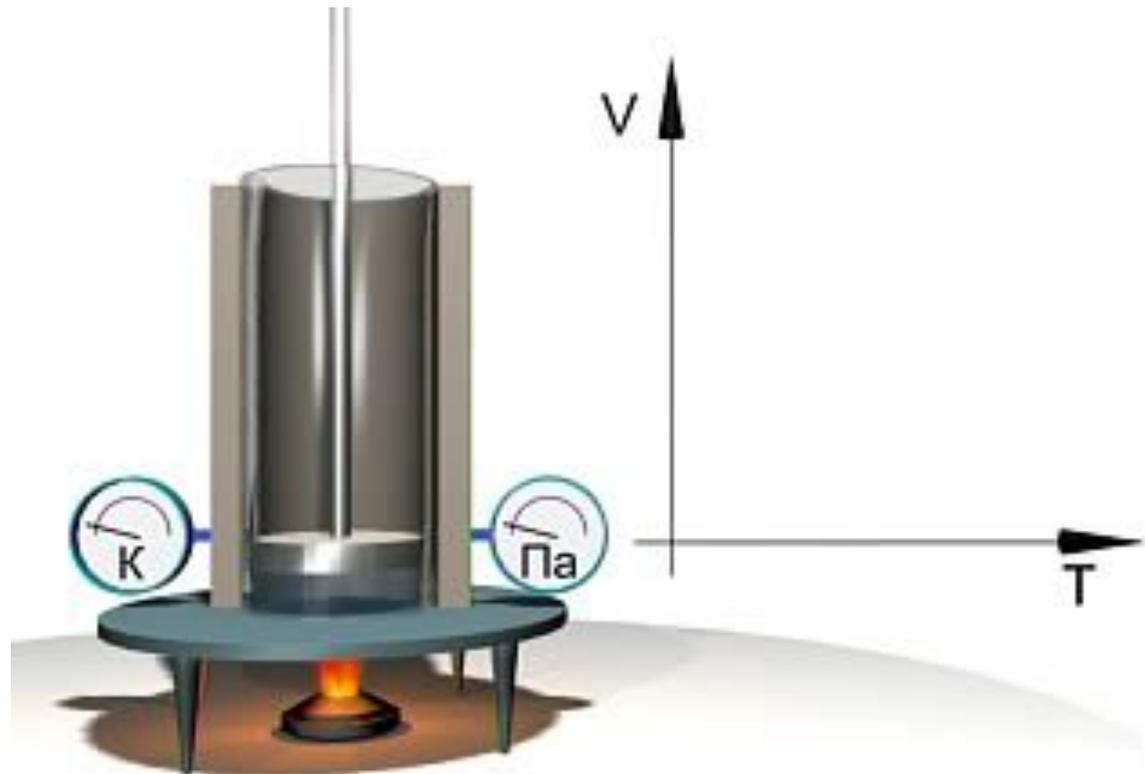
$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{или} \quad PV = \text{const}$$



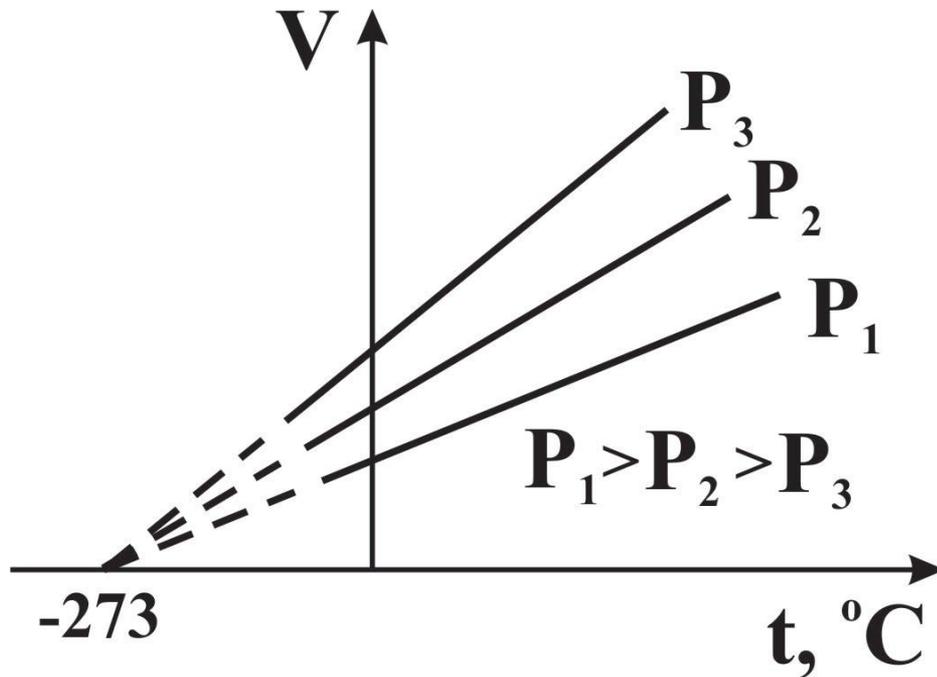
Закон Гей-Люссака

Изобарный процесс

Изобарный процесс – процесс изменения состояния определенной массы газа при **постоянном давлении**



Закон Гей-Люссака



$$P = \text{const}$$

$$V = V_0 + kt$$

При $t = -273$ $V = 0$;

тогда $0 = V_0 - 273k$

отсюда $k = V_0/273$

$$\alpha = 1/273$$

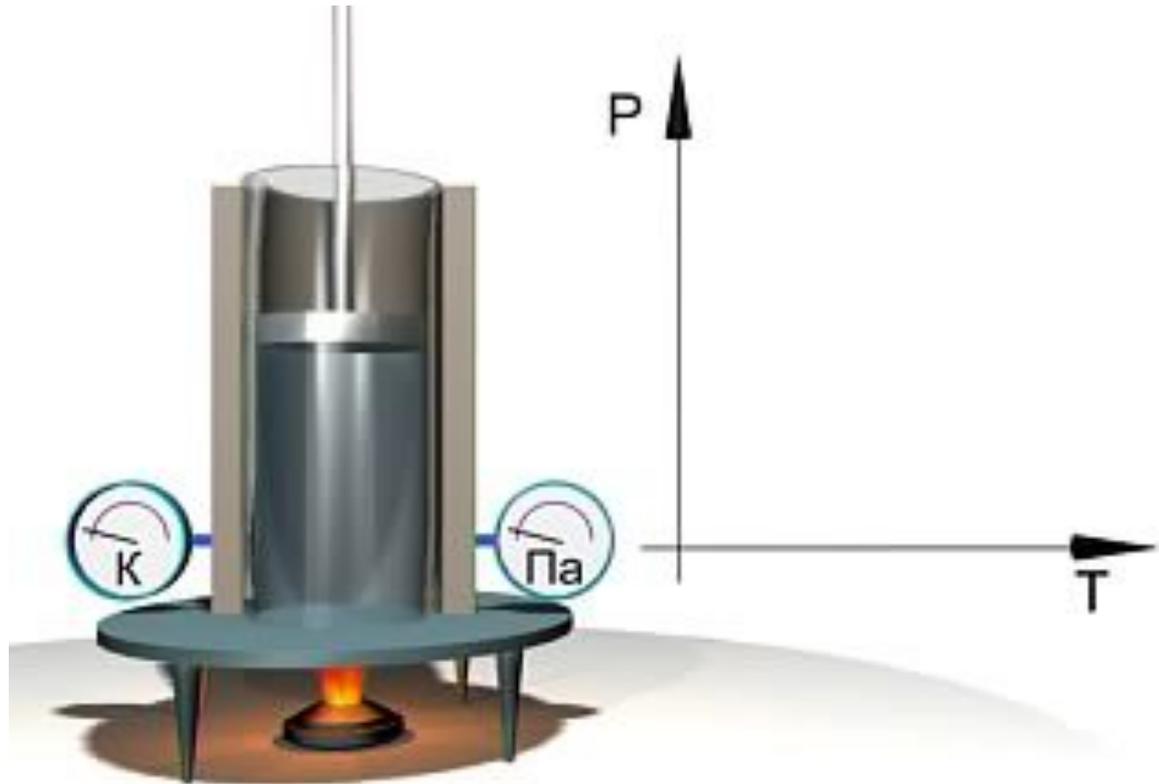
$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$



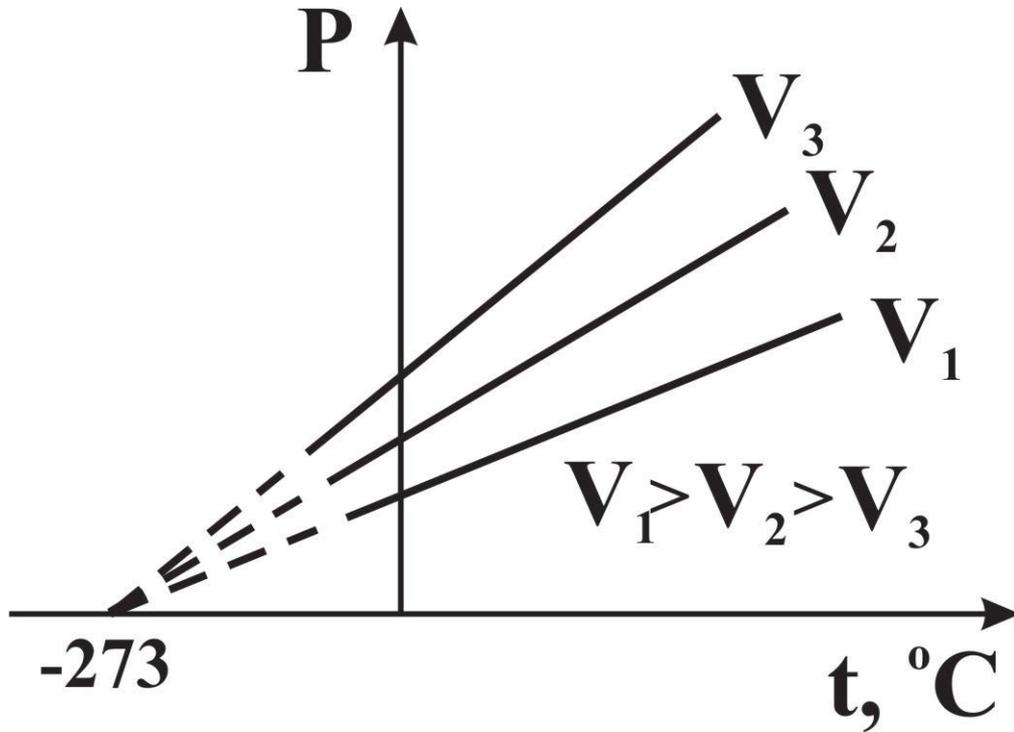
Закон Шарля

Изохорный процесс

Изохорный процесс – процесс изменения состояния определенной массы газа при **постоянном объеме**



Закон Шарля



$$V = \text{const}$$

$$P = P_0 + kt$$

При $t = -273$ $P = 0$;

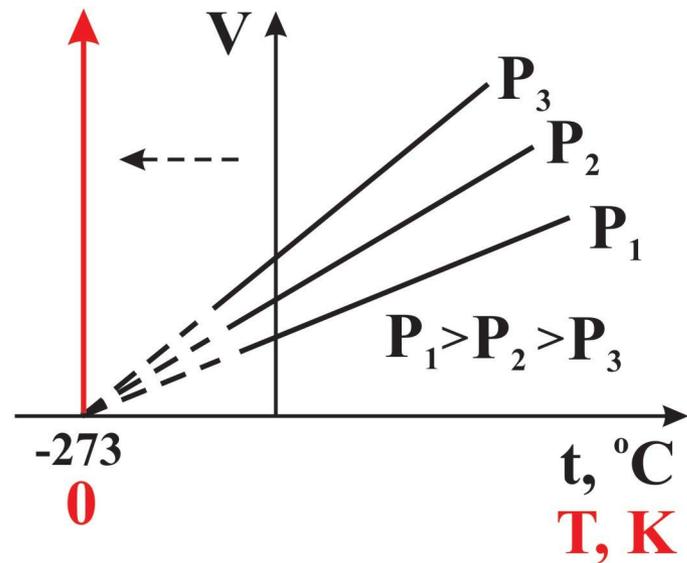
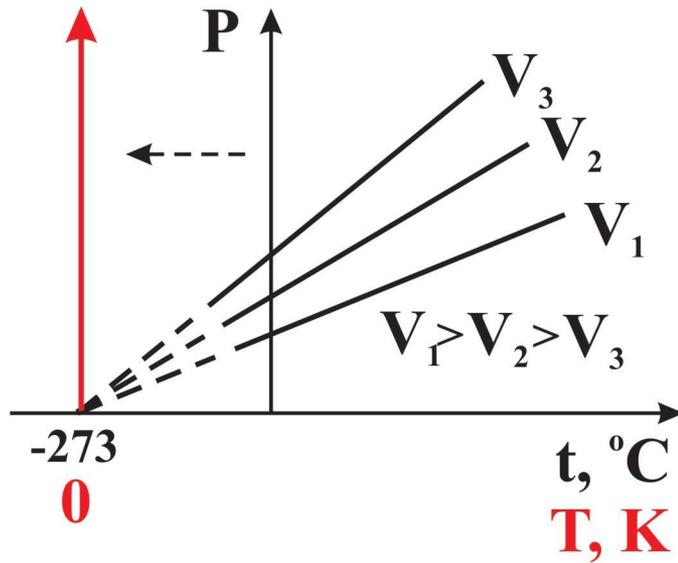
тогда $0 = P_0 - 273k$

отсюда $k = P_0/273$

$$\alpha = 1/273$$

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

Переход к температурной шкале Кельвина



$$[1 ^\circ\text{C}] = [1 \text{ K}]$$

$$T = t + 273$$

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

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

Атомная единица массы. Количество вещества. Число Авогадро. Молярная масса.

Атомная единица массы (а.е.м.) – $m_{\text{ед}}$ – единица массы, равная $1/12$ массы изотопа углерода C_{12} .

$$m_{\text{ед}} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Количество вещества, в котором содержится число молекул, равное числу атомов в 12 г C_{12} (изотопа углерода) называется **МОЛЕМ** (в 12 кг – **КИЛОМОЛЕМ**).

Число молекул в одном моле называется **числом Авагадро**

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$$

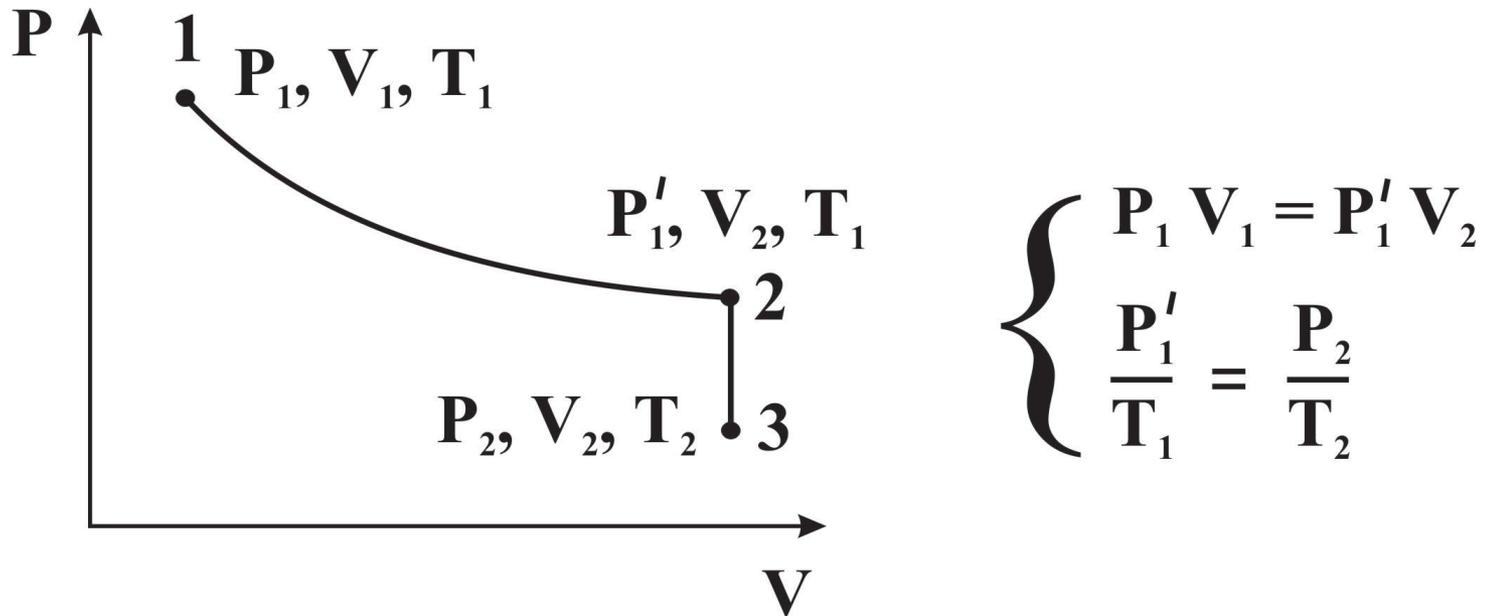
Молярная масса – масса одного моля (μ)

При одинаковых температурах и давлениях все газы содержат в единице объёма одинаковое число молекул. Число молекул, содержащихся в 1 м^3 при нормальных условиях, называется **числом Лошмидта**: $N_L = p_0/kT_0 = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$.

Нормальные условия: $P_0 = 10^5 \text{ Па}$; $T_0 = 273 \text{ К}$

Уравнение Клайперона

Объединив уравнения Бойля – Мариотта и Шарля, можно найти уравнение идеального газа:



$$P_1 V_1 = \frac{P_2 V_2 T_1}{T_2}$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Универсальная газовая постоянная

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} ;$$

$$\frac{PV}{T} = B \quad , \text{ где } B \text{ – постоянная для данной массы газа;}$$

$$\frac{PV_{\text{МОЛЬ}}}{T} = R \quad , \text{ где } R \text{ – универсальная газовая постоянная;}$$

$R = 8,31 \text{ Дж/К моль} \quad V_{\text{МОЛЬ}} = V/\nu$

$$\frac{m}{\mu} = \nu \quad - \text{ количество молей, где } m \text{ – масса газа,}$$

$\mu \text{ – молярная масса.}$

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

§ 4. Основные положения МКТ

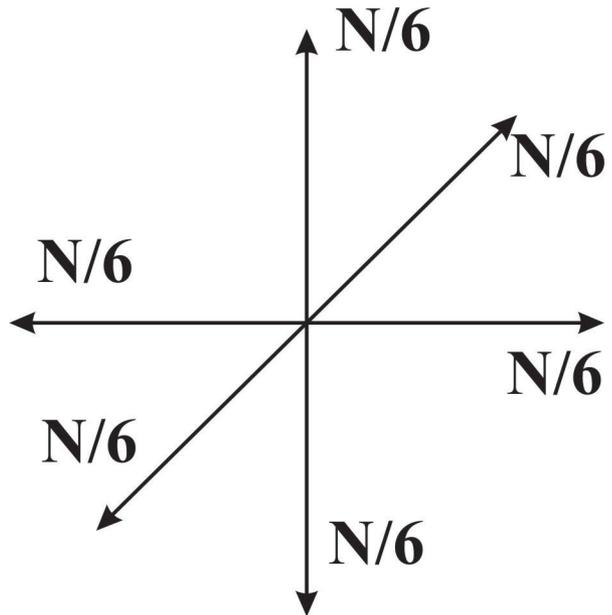
- 1. Вещество состоит из мельчайших частиц атомов или молекул, находящихся в непрерывном движении.**
- 2. В любом, даже очень маленьком, объеме газа, к которому еще применимы выводы МКТ, число молекул очень велико.**
- 3. При отсутствии внешних сил молекулы газа распределяются равномерно по всему объему, предоставленного газу.**
- 4. Направления движения молекул распределены хаотично, значения скоростей изменяются в широких пределах.**
- 5. Соударение молекул друг с другом и со стенками сосуда абсолютно упругие.**
- 6. Размеры молекул малы по сравнению с расстоянием между ними.**
- 7. Молекулы взаимодействуют друг с другом только в момент непосредственного «соударения». В остальное время силами взаимодействия можно пренебречь.**
- 8. Собственный объем молекул газа мал по сравнению с объемом сосуда, предоставленного газу.**

§ 5. Основное уравнение МКТ

У реальных газов молекулы обладают конечными размерами и взаимодействуют друг с другом с силами, быстро убывающими с увеличением расстояния между молекулами. По мере уменьшения плотности газа собственный объем молекул делается все меньше по сравнению с объемом, занимаемым газом, а средние расстояния между молекулами становятся настолько большими, что силами взаимодействия молекул между собой можно пренебречь.

При ударе о стенку сосуда молекула сообщает ей импульс. Каждый элемент поверхности стенки ΔS непрерывно подвергается бомбардировке большим количеством молекул, в результате чего за время Δt получает суммарный импульс Δp_1 , направленный по нормали к ΔS .

Отношение $\Delta p_1/\Delta t$ дает силу, действующую на ΔS , а отношение этой силы к ΔS есть давление P .



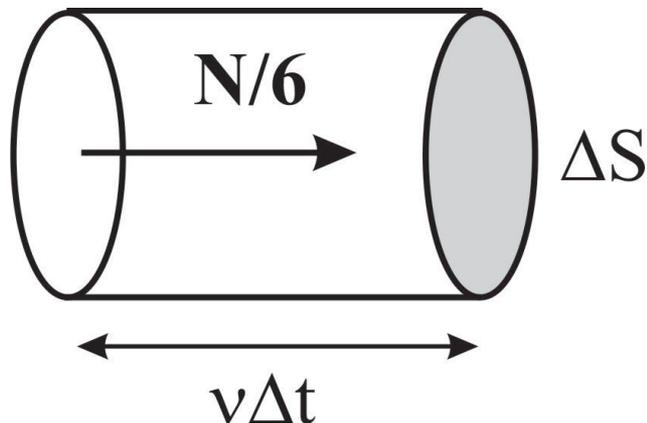
Будем полагать, что молекулы движутся только вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. Если газ содержит N молекул, то в любой момент времени вдоль каждого направления будет двигаться $N/3$ молекул. При этом половина из них ($N/6$) движется вдоль данного направления в одну сторону.

Таким образом, в интересующем нас направлении (по нормали к данному элементу стенки ΔS) движется $N/6$ молекул.

Сделаем еще одно упрощение. Припишем всем молекулам одинаковые значения скорости v .

Вычислим импульс, сообщаемый стенке сосуда ударяющейся о нее молекулой. Импульсы молекулы до и после удара о стенку противоположно направлены и по абсолютному значению равны по модулю. Таким образом, стенка получает импульс $2mv$.

Число молекул, ударивших выделенную площадку за время Δt равно:
 $\Delta N = N/6 = nV/6$, где n – концентрация.



Тогда $\Delta N = (nv \Delta S \Delta t)/6$

$$\Delta N/\Delta t = (nv \Delta S)/6$$

Суммарный импульс

$$\Delta p = 2mv \Delta N = 2mv(nv \Delta S \Delta t)/6$$

$\Delta p / \Delta t$ – сила, действующая на площадку,

$\Delta p / (\Delta t \Delta S)$ – давление газа, оказываемое им на стенку сосуда.

$$\Delta p / (\Delta t \Delta S) = P = 2mv(nv \Delta S \Delta t) / (6 \Delta S \Delta t) = (mnv^2) / 3$$

Учитывая, что $(mv^2)/2$ – есть кинетическая энергия поступательного движения молекул, получаем:

$$P = 2/3 nE$$

С учетом распределения молекул по скоростям, возникает необходимость рассмотрения средних значений скоростей, импульсов и энергий.

**Это уравнение является
основным уравнением кинетической теории газов.**

Домножим обе части уравнения на молярный объем.

$$pV_{\text{моль}} = 2/3 (n V_{\text{моль}})E$$

$$(n V_{\text{моль}}) = N_A$$

С другой стороны, $pV_{\text{моль}} = RT$, тогда

$$RT = 2/3 (n V_{\text{моль}})E = 2/3 N_A E.$$

Следовательно, $E = 3/2 T R/N_A$.

$$R/N_A = k - \text{постоянная Больцмана} \\ (k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}).$$

Таким образом, **$E = 3/2 kT$**

Из полученного выражения следует важный вывод:
абсолютная температура есть величина, пропорциональная средней энергии движения молекул.

Этот вывод справедлив не только для газов, но и для вещества в любом агрегатном состоянии.

Подставим полученное для энергии выражение в основное уравнение МКТ:

$$P = \frac{2}{3} nE = \frac{2}{3} n \frac{3}{2} kT$$

$$P = nkT$$

§ 6. Следствие из основного уравнения

1) Воспользуемся полученной формулой:

$$P = nkT$$

Поскольку $k = R/N_A$, то $P = nTR/N_A$

Концентрация молекул есть отношение количества молекул к объему сосуда, в котором они находятся: $n = N/V$,

тогда $P = (N/V)TR/N_A = (N/N_A) RT/V$

Откуда следует:

$$PV = (N/N_A)RT = \nu RT$$

или $PV/T = (m/\mu)RT$ - уравнение Менделеева-Клайперона.

Если имеется смесь нескольких газов, разные по массе молекулы будут иметь различную скорость, но средняя энергия будет одна и та же.

Поскольку $P = nkT = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)kT$,

где n_1, n_2, n_3, \dots - обозначают концентрации элементов 1-го, 2-го и т.д. сорта, то

$$P = n_1 kT + n_2 kT + n_3 kT + \dots$$

Следует заметить, что $n_1 kT$ – это давление P_1 , которое было бы в сосуде, если бы в нем находились только молекулы 1-го сорта.

**Аналогично: $n_2 kT$ – это давление P_2 ,
 $n_3 kT$ – это давление P_3 и т.д.**

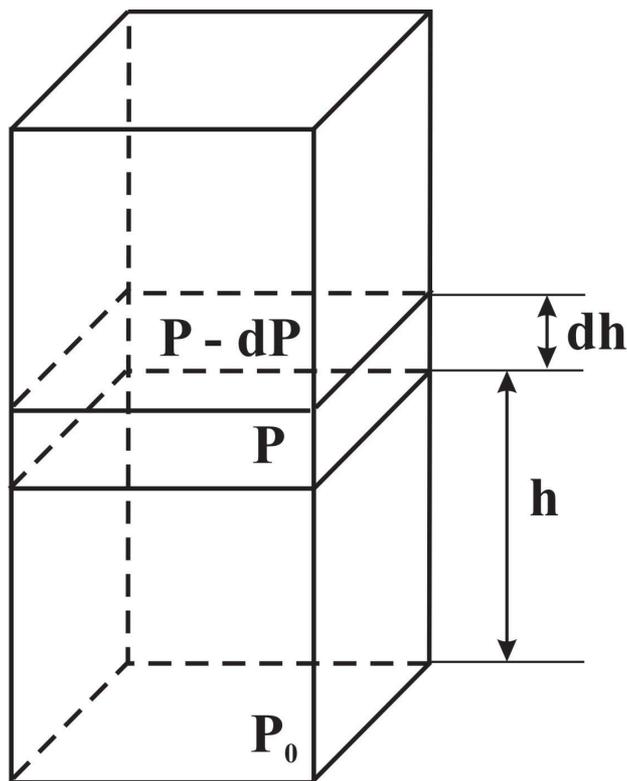
Давление, обусловленное молекулами какого-либо одного сорта, при условии, что они присутствуют в сосуде в том количестве, в котором они содержатся в смеси, называется **парциальным** давлением соответствующей компоненты газовой смеси.

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Закон Дальтона: Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, образующих смесь.

§ 7. Распределение молекул газа в поле земного тяготения

Действие силы тяжести приводит не только к возникновению избыточного давления на дно сосуда, содержащего газ, но и к определенному распределению молекулярной плотности на высоте газового столба. Одновременно с изменением плотности изменяется и давление газа.

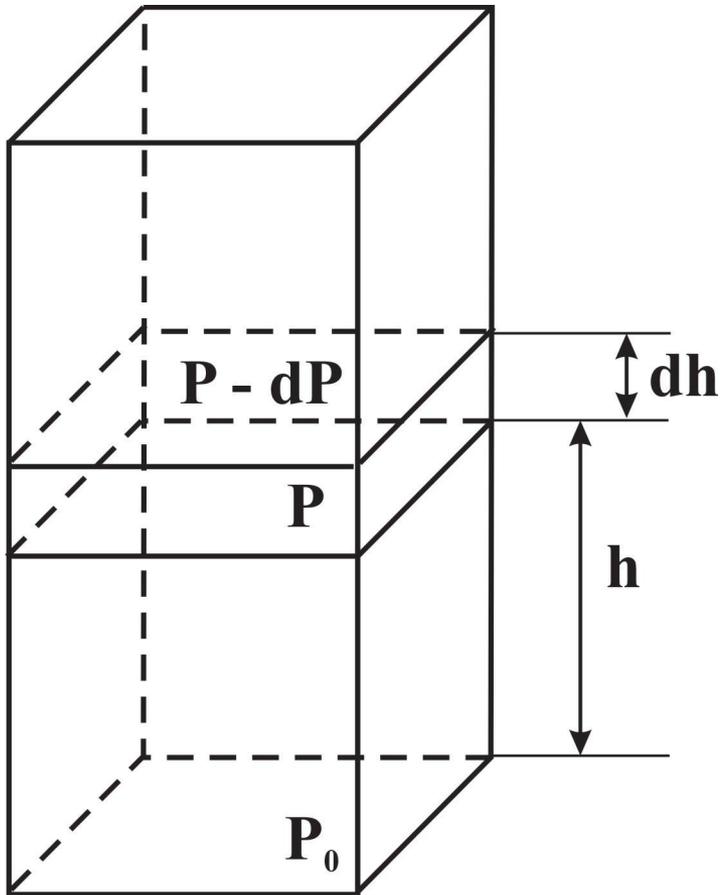


Выделим мысленно столб газа с основанием в 1 см^2 .

P_0 – давление газа у основания столба; P – давление газа в сечении столба на высоте h .

$$P_0 > P.$$

Для вычисления зависимости $\rho(h)$ проведем второе сечение, на дифференциально малую величину dh выше первого.



Давление газа во втором сечении будет на dp меньше чем в первом сечении, т.е. будет равно $P - dP$.

Уменьшение давления, очевидно, будет равно весу столбика газа, заключенного между первым и вторым сечениями. Если n_h - число молекул в 1 см^3 газа на высоте h , а m – масса молекулы, то вес столбика газа, заключенного между первым и вторым сечениями будет равна $n_h m g d h S$.

$$dP = dF/S$$

$$\text{Тогда } dP = -n_h m g d h \dots \dots (1).$$

Поскольку $P = nkT = n_h TR/N_A$, то

$$dP = \frac{RT}{N_A} dn_h \dots\dots\dots(2)$$

Приравняем (1) к (2), получим:

$$-n_h mg dh = dn_h TR/N_A$$

$$\frac{dn_h}{n_h} = -\frac{N_A mg}{RT} dh$$

$$\frac{dn_h}{n_h} = -\frac{\mu g}{RT} dh$$

Интегрируем:

$$\square \ln n_h = -\frac{\mu g}{RT} h + const$$

При $h = 0$ $n_h = n_0$ следовательно $\text{const} = \ln n_0$, тогда

$$\square n \frac{n_h}{n_0} = -\frac{\mu g}{RT} h$$

$$n_h = n_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} h} \dots\dots\dots(3)$$

Поскольку $mn_h = \rho_h$, а $mn_0 = \rho_0$, то

$$\rho_h = \rho_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} h}$$

Из (3), домножая на κT получаем:

$$P_h = P_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} h}$$

Данная формула впервые была получена Лапласом и называется барометрической формулой Лапласа. Если учесть, что $\mu g h$ – изменение потенциальной энергии одного моля газа при перемещении его от уровня, на котором в 1 см^3 содержится n_0 частиц до уровня, на котором в 1 см^3 – n_h частиц, то

$$n_h = n_0 e^{-\frac{\Delta E_n}{RT}}$$

§ 8. Распределение Больцмана

Из уравнения

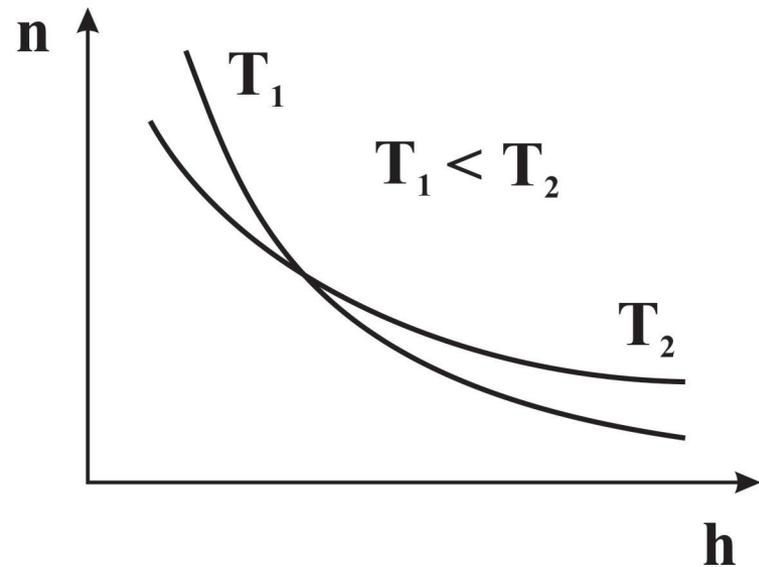
$$n_h = n_0 e^{-\frac{\mu g}{RT} h}$$

легко получить, что

$$n_h = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

где m – масса одной молекулы, k – постоянная Больцмана.

Отсюда следует, что с понижением температуры число частиц на высотах, отличных от 0, убывает, обращаясь в 0 при $T = 0$. При абсолютном нуле все молекулы расположились бы на земной поверхности. При высоких температурах, напротив, n слабо убывает с высотой, так что молекулы оказываются распределенными на высоте почти равномерно. (Причины: притяжение молекул к Земле и тепловое движение).



На разной высоте молекула обладает различным запасом потенциальной энергии: $E_n = mgh$. Следовательно, распределение молекул по высоте является вместе с тем и распределением их по значениям потенциальной энергии.

Тогда

$$n_h = n_0 e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

где n_0 – число молекул в единице объема в том месте, где потенциальная энергия молекулы равна 0, n – число молекул в единице объема в том месте, где потенциальная энергия молекулы равна E_n .

Следовательно, молекулы располагаются с большей плотностью в местах, где их потенциальная энергия меньше.

Тогда

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{E_{n1} - E_{n2}}{kT}}$$

где n_1 и n_2 – количества молекул в единице объема в местах, где их потенциальные энергии соответственно равны E_{n1} и E_{n2} .

Больцман доказал, что распределение

$$n_h = n_0 e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

как и вытекающая из него формула

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{E_{n1} - E_{n2}}{kT}}$$

справедливы не только в случае потенциального поля сил Земного тяготения, но и в любом потенциальном поле сил для совокупности любых одинаковых частиц, находящихся в состоянии хаотического теплового движения.

В соответствии с этим, распределение

$$n_h = n_0 e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

называют ***Распределением Больцмана.***

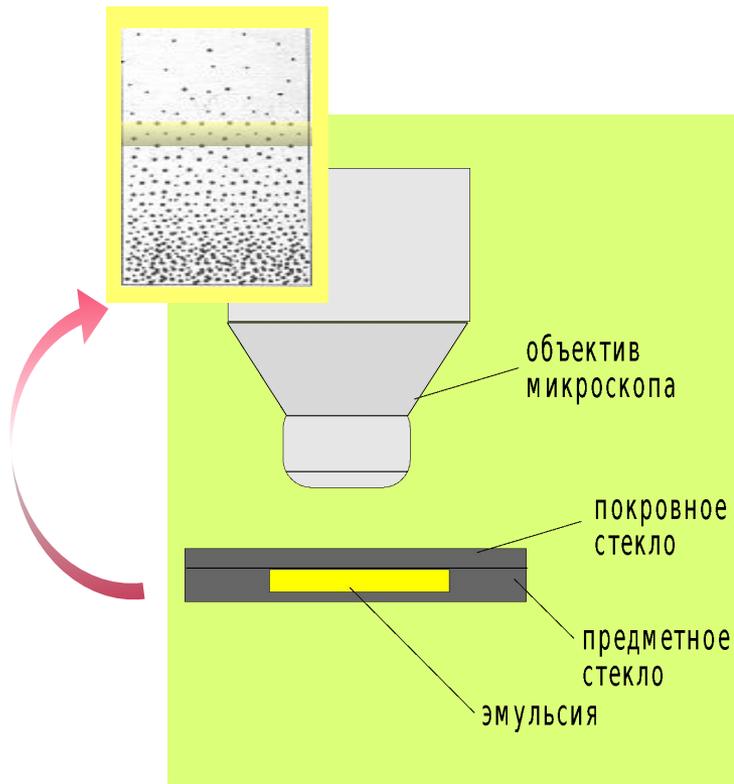
§ 7. Опыты Перрена.

Экспериментальное определение числа Авогадро.



Работы Перрена, сыгравшие исключительную роль в деле утверждения молекулярных представлений, связаны с использованием полученной выше барометрической формулы. Основная идея опытов Перрена сводилась к предположению, что законы МКТ определяют поведение не только атомов и молекул, но и гораздо более крупных частиц, состоящих из многих тысяч молекул.

Предполагается, что средние кинетические энергии очень мелких частиц, совершающих броуновское движение в жидкости, совпадают со средними кинетическими энергиями молекул газа, если температура газа и жидкости одинакова. Точно также распределение по высоте частиц, взвешенных в жидкости, подчиняются тому же закону, что и распределение по высоте молекул газа.



- **Опытная проверка закона распределения молекул раствора по высоте (фокусировка объектива микроскопа на разные слои эмульсии)**

$$n_h = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

- **Определение значения числа Авогадро (на основе закона распределения молекул с высотой Л. Больцмана)**

$$n_h = n_0 e^{-\frac{3mgh}{2E_K}}$$

$$N_A = \frac{3}{2} \frac{R}{E_K} T$$

О значимости работ Перрена можно судить по следующим высказываниям:

«...совпадение броуновского движения с требованиями кинетической гипотезы... дает теперь право самому осторожному ученому говорить об экспериментальном доказательстве атомистической теории материи. Таким образом, атомистическая теория возведена в ранг научной, прочно обоснованной теории».

В. Оствальд

*«Блестящее определение числа атомов Перреном
завершило триумф атомизма ...
Атом химиков стал теперь реальностью»*

А. Пуанкаре

молекулярно-кинетической теории строения вещества