

Молекулярная физика и термодинамика

Лекция 8

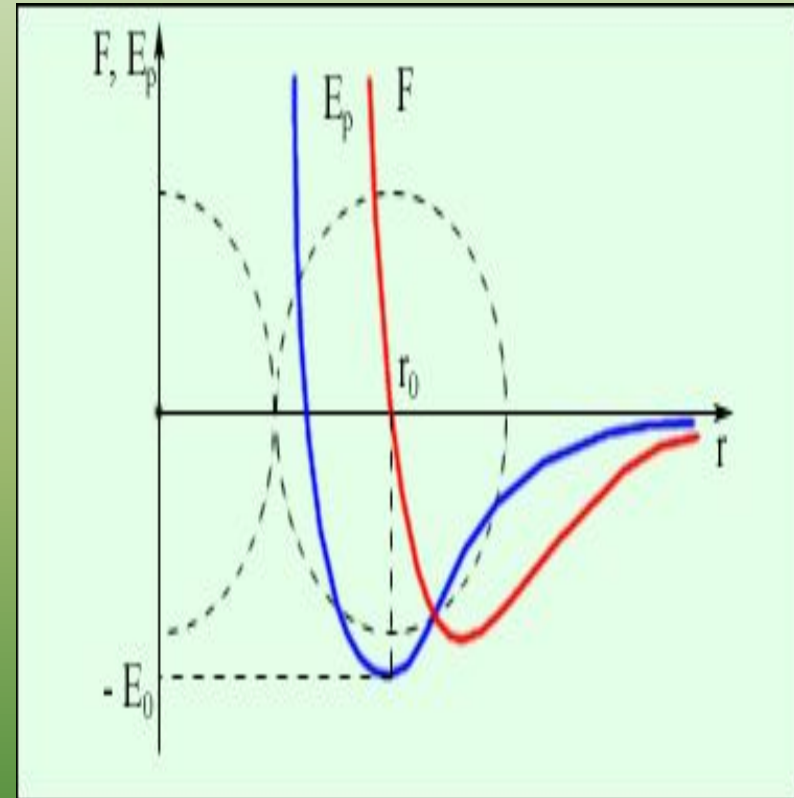
Молекулярно-кинетическая теория

- *Молекулярно-кинетической теорией* называют учение о строении и свойствах вещества на основе представления о существовании атомов и молекул как наименьших частиц химического вещества.
- В основе молекулярно-кинетической теории лежат три основных положения:
 - 1. Все вещества – жидкие, твердые и газообразные – образованы из мельчайших частиц – молекул, которые сами состоят из атомов («элементарных молекул»). Молекулы химического вещества могут быть простыми и сложными и состоять из одного или нескольких атомов. Молекулы и атомы представляют собой электрически нейтральные частицы. При определенных условиях молекулы и атомы могут приобретать дополнительный электрический заряд и превращаться в положительные или отрицательные ионы.
 - 2. Атомы и молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении.
 - 3. Частицы взаимодействуют друг с другом силами, имеющими электрическую природу. Гравитационное взаимодействие между частицами пренебрежимо мало.

- Наиболее ярким экспериментальным подтверждением представлений молекулярно-кинетической теории о беспорядочном движении атомов и молекул является *броуновское движение*. Это тепловое движение мельчайших микроскопических частиц, взвешенных в жидкости или газе. Оно было открыто английским ботаником **Р. Броуном** (1827 г.). Броуновские частицы движутся под влиянием беспорядочных ударов молекул. Из-за хаотического теплового движения молекул эти удары никогда не уравновешивают друг друга. В результате скорость броуновской частицы беспорядочно меняется по модулю и направлению, а ее траектория представляет собой сложную зигзагообразную кривую.



- Силы, действующие между двумя молекулами, зависят от расстояния между ними. Молекулы представляют собой сложные пространственные структуры, содержащие как положительные, так и отрицательные заряды. Если расстояние между молекулами достаточно велико, то преобладают силы межмолекулярного притяжения. На малых расстояниях преобладают силы отталкивания. Зависимости результирующей силы F и потенциальной энергии E_p взаимодействия между молекулами от расстояния между их центрами качественно изображены на рис. При некотором расстоянии $r = r_0$ сила взаимодействия обращается в нуль. Это расстояние условно можно принять за диаметр молекулы. Потенциальная энергия взаимодействия при $r = r_0$ минимальна. Чтобы удалить друг от друга две молекулы, находящиеся на расстоянии r_0 , нужно сообщить им дополнительную энергию E_0 . Величина E_0 называется глубиной потенциальной ямы или *энергией связи*.



- Беспорядочное хаотическое движение молекул называется **тепловым движением**. Кинетическая энергия теплового движения растет с возрастанием температуры. При низких температурах средняя кинетическая энергия молекулы может оказаться меньше глубины потенциальной ямы E_0 . В этом случае молекулы конденсируются в жидкое или твердое вещество; при этом среднее расстояние между молекулами будет приблизительно равно r_0 . При повышении температуры средняя кинетическая энергия молекулы становится больше E_0 , молекулы разлетаются, и образуется газообразное вещество.
- В твердых телах молекулы совершают беспорядочные колебания около фиксированных центров (положений равновесия). Эти центры могут быть расположены в пространстве нерегулярным образом (аморфные тела) или образовывать упорядоченные объемные структуры (кристаллические тела).
- В жидкостях молекулы имеют значительно большую свободу для теплового движения. Они не привязаны к определенным центрам и могут перемещаться по всему объему жидкости. Этим объясняется текучесть жидкостей. Близко расположенные молекулы жидкости также могут образовывать упорядоченные структуры, содержащие несколько молекул. Это явление называется ближним порядком в отличие от дальнего порядка, характерного для кристаллических тел.

- В газах расстояния между молекулами обычно значительно больше их размеров. Силы взаимодействия между молекулами на таких больших расстояниях малы, и каждая молекула движется вдоль прямой линии до очередного столкновения с другой молекулой или со стенкой сосуда. Среднее расстояние между молекулами воздуха при нормальных условиях порядка 10^{-8} м, т. е. в десятки раз превышает размер молекул. Слабое взаимодействие между молекулами объясняет способность газов расширяться и заполнять весь объем сосуда. В пределе, когда взаимодействие стремится к нулю, мы приходим к представлению об идеальном газе.
- В молекулярно-кинетической теории *количество вещества* принято считать пропорциональным числу частиц. Единица количества вещества называется молем (моль).
- Моль – это количество вещества, содержащее столько же частиц (молекул), сколько содержится атомов в 0,012 кг углерода ^{12}C . Молекула углерода состоит из одного атома.
- Таким образом, в одном моле любого вещества содержится одно и то же число частиц (молекул). Это число называется *постоянной Авогадро* N_A :
 - $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

- Количество вещества ν определяется как отношение числа N частиц (молекул) вещества к постоянной Авогадро N_A :

$$\nu = \frac{N}{N_A}.$$

- Массу одного моля вещества принято называть **молярной массой** M . Молярная масса равна произведению массы m_0 одной молекулы данного вещества на постоянную Авогадро:

$$M = N_A \cdot m_0.$$

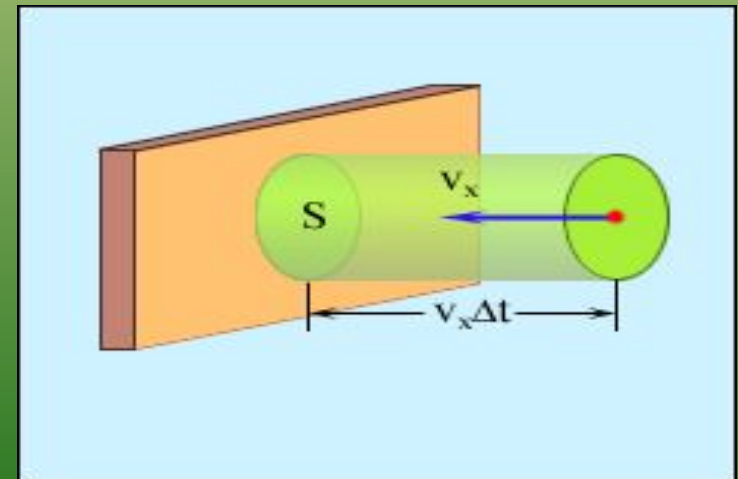
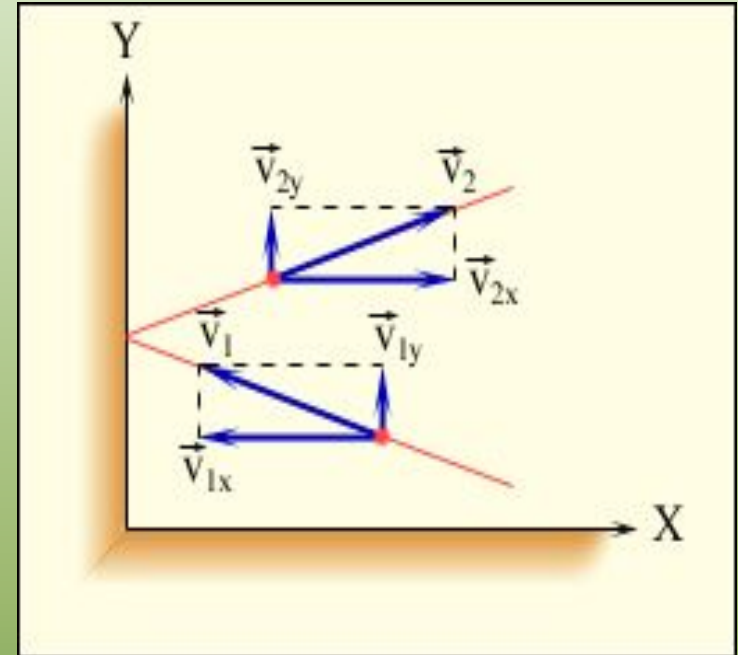
- Молярная масса выражается в килограммах на моль (кг/моль). Для веществ, молекулы которых состоят из одного атома, часто используется термин атомная масса.
- За единицу массы атомов и молекул принимается $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C (с массовым числом 12). Она называется **атомной единицей массы** (а. е. м.):
- $1 \text{ а. е. м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$

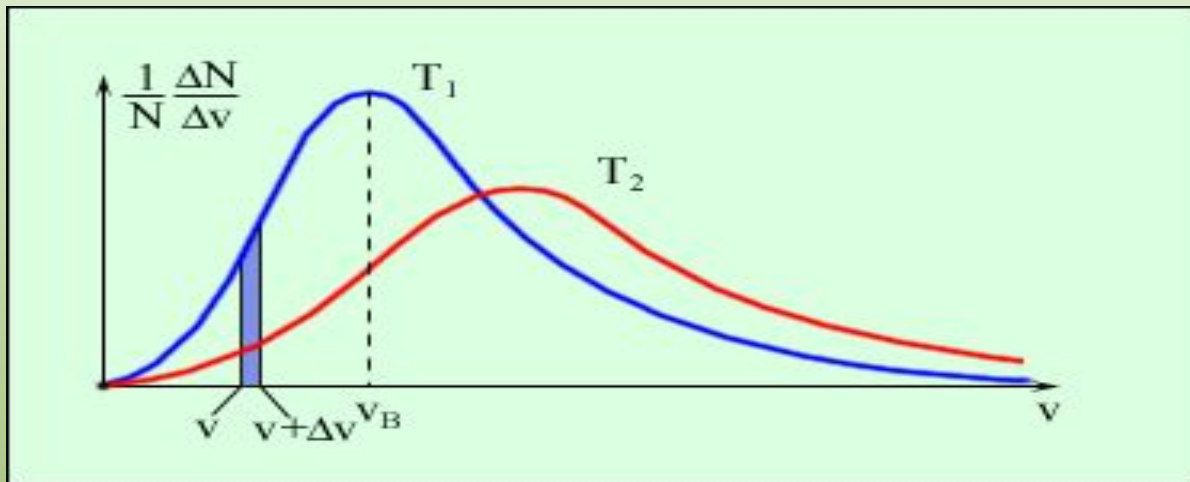
Основное уравнение МКТ газов.

Температура

- Простейшей моделью молекулярно-кинетической теории является модель *идеального газа*. В кинетической модели идеального газа молекулы рассматриваются как идеально упругие шарики, взаимодействующие между собой и со стенками только во время упругих столкновений. Суммарный объем всех молекул предполагается малым по сравнению с объемом сосуда, в котором находится газ. Модель идеального газа достаточно хорошо описывает поведение реальных газов в широком диапазоне давлений и температур. Задача молекулярно-кинетической теории состоит в том, чтобы установить связь между **микроскопическими** (масса, скорость, кинетическая энергия молекул) и **макроскопическими параметрами** (давление, газ, температура).

- Используя модель идеального газа, вычислим *давление газа на стенку сосуда*. В процессе взаимодействия молекулы со стенкой сосуда между ними возникают силы, подчиняющиеся третьему закону Ньютона. В результате проекция v_x скорости молекулы, перпендикулярная стенке, изменяет свой знак на противоположный, а проекция v_y скорости, параллельная стенке, остается неизменной.
- Поэтому изменение импульса молекулы будет равно $2m_0 v_x$, где m_0 – масса молекулы.
- Выделим на стенке некоторую площадку S . За время Δt с этой площадкой столкнутся все молекулы, имеющие проекцию скорости v_x , направленную в сторону стенки, и находящиеся в цилиндре с основанием площади S и высотой $v_x \Delta t$.





- В результате многочисленных соударений молекул газа между собой и со стенками в сосуде, содержащем большое число молекул, устанавливается некоторое статистическое распределение молекул по скоростям. При этом все направления векторов скоростей молекул оказываются равноправными (равновероятными), а модули скоростей и их проекции на координатные оси подчиняются определенным закономерностям. Распределение молекул газа по модулю скоростей называется *распределением Максвелла* (1860 г.). Дж. Максвелл вывел закон распределения молекул газа по скоростям, исходя из основных положений молекулярно-кинетической теории. На рис. представлены типичные кривые распределения молекул по скоростям. По оси абсцисс отложен модуль скорости, а по оси ординат – относительное число молекул, скорости которых лежат в интервале от v до $v + \Delta v$. Это число равно площади выделенного на рис. столбика.

- Характерными параметрами распределения Максвелла являются **наиболее вероятная скорость** v_B , соответствующая максимуму кривой распределения, и **среднеквадратичная скорость** $v_{KB} = \sqrt{\overline{v^2}}$, где $\overline{v^2}$ – среднее значение квадрата скорости.
- С ростом температуры максимум кривой распределения смещается в сторону больших скоростей, при этом v_B и v_{KB} увеличиваются.
- Чтобы уточнить формулу для давления газа на стенку сосуда, предположим, что все молекулы, содержащиеся в единице объема, разбиты на группы, содержащие n_1, n_2, n_3 и т. д. молекул с проекциями скоростей v_{x1}, v_{x2}, v_{x3} и т. д. соответственно. Каждая группа молекул вносит свой вклад $n_i m_0 v_{xi}^2$ в давление газа. В результате соударений со стенкой молекул с различными значениями проекций v_{xi} скоростей возникает суммарное давление

$$p = m_0 \sum_i n_i v_{xi}^2.$$

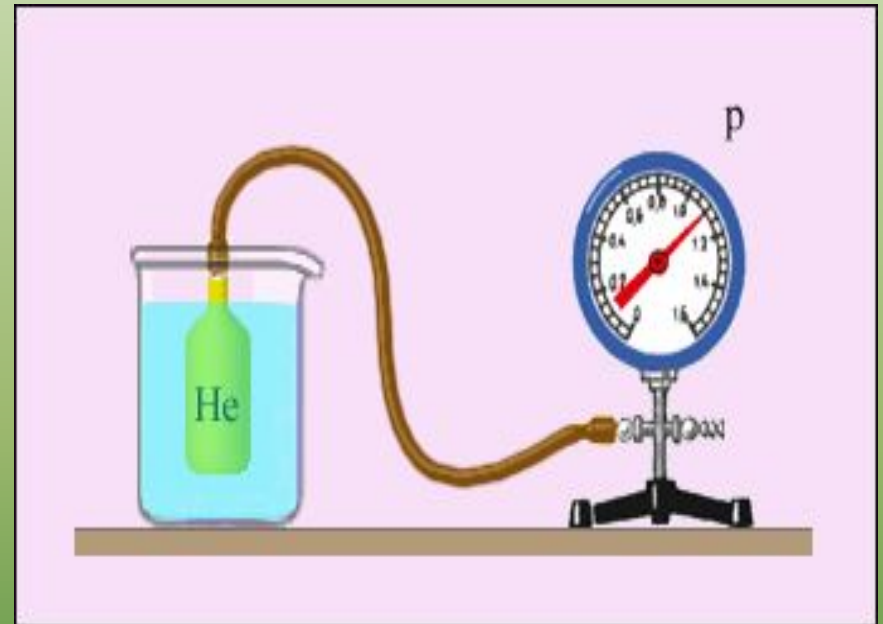
- Формула для среднего давления газа на стенку сосуда запишется в виде

$$p = \bar{p} = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{2}{3} n \overline{E_k}$$

- Это уравнение устанавливает связь между давлением p идеального газа, массой молекулы m_0 , концентрацией молекул n , средним значением квадрата скорости и средней кинетической энергией поступательного движения молекул. Его называют ***основным уравнением*** молекулярно-кинетической теории газов.
- **давление газа равно двум третям средней кинетической энергии поступательного движения молекул, содержащихся в единице объема.**

- **Тепловое равновесие** – это такое состояние системы тел, находящихся в тепловом контакте, при котором не происходит теплопередачи от одного тела к другому, и все макроскопические параметры тел остаются неизменными. Температура – это физический параметр, одинаковый для всех тел, находящихся в тепловом равновесии. Возможность введения понятия температуры следует из опыта и носит название **нулевого закона термодинамики**.
- Для измерения температуры используются физические приборы – **термометры**, в которых о величине температуры судят по изменению какого-либо физического параметра. Для создания термометра необходимо выбрать **термометрическое вещество** (например, ртуть, спирт) и **термометрическую величину**, характеризующую свойство вещества (например, длина ртутного или спиртового столбика). В различных конструкциях термометров используются разнообразные физические свойства вещества (например, изменение линейных размеров твердых тел или изменение электрического сопротивления проводников при нагревании).

- Особое место в физике занимают *газовые термометры* (рис.), в которых термометрическим веществом является разреженный газ (гелий, воздух) в сосуде неизменного объема ($V = \text{const}$), а термометрической величиной – давление газа p . Опыт показывает, что давление газа (при $V = \text{const}$) растет с ростом температуры, измеренной по шкале Цельсия.



- В системе СИ принято единицу измерения температуры по шкале Кельвина называть **кельвином** и обозначать буквой *K*. Например, комнатная температура $T_C = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ по шкале Кельвина равна $T_K = 293,15 \text{ K}$.
- Температурная шкала Кельвина называется **абсолютной шкалой температур**. Она оказывается наиболее удобной при построении физических теорий.
- Кроме точки нулевого давления газа, которая называется **абсолютным нулем температуры**, достаточно принять еще одну фиксированную опорную точку. В шкале Кельвина в качестве такой точки используется температура тройной точки воды ($0,01^\circ \text{C}$), в которой в тепловом равновесии находятся все три фазы – лед, вода и пар. По шкале Кельвина температура тройной точки принимается равной $273,16 \text{ K}$.
- Таким образом, давление разреженного газа в сосуде постоянного объема V изменяется прямо пропорционально его абсолютной температуре: $p \sim T$. С другой стороны, опыт показывает, что при неизменном объеме V и температуре T давление газа изменяется прямо пропорционально отношению количества вещества ν в данном сосуде к объему V сосуда

$$p \sim \frac{\nu}{V} = \frac{N}{N_A V} = \frac{n}{N_A} \sim n,$$

- **Средняя кинетическая энергия** хаотического движения молекул газа прямо пропорциональна абсолютной температуре.
- Таким образом, температура есть мера средней кинетической энергии поступательного движения молекул.
- Следует обратить внимание на то, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы не зависит от ее массы. Броуновская частица, взвешенная в жидкости или газе, обладает такой же средней кинетической энергией, как и отдельная молекула, масса которой на много порядков меньше массы броуновской частицы. Этот вывод распространяется и на случай, когда в сосуде находится смесь химически невзаимодействующих газов, молекулы которых имеют разные массы. В состоянии равновесия молекулы разных газов будут иметь одинаковые средние кинетические энергии теплового движения, определяемые только температурой смеси. Давление смеси газов на стенки сосуда будет складываться из парциальных давлений каждого газа:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)kT.$$

- Это соотношение выражает на языке молекулярно-кинетической теории экспериментально установленный в начале XIX столетия **закон Дальтона**: давление в смеси химически невзаимодействующих газов равно сумме их парциальных давлений.