

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

ЛЕКЦИЯ № 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

*Основные понятия молекулярной физики.
Статистический и термодинамический методы исследования.
Основные положения молекулярно-кинетической теории.
Молекулярно-кинетическая теория идеального газа.
Уравнение состояния идеального газа –
уравнение Клапейрона – Менделеева.
Основное уравнение молекулярно-кинетической
теории идеального газа.
Молекулярно-кинетический смысл температуры.
Средняя энергия одной молекулы*

§ 1. Основные понятия молекулярной физики

Молекулярная физика – это раздел физики, в котором изучаются физические свойства тел на основе рассмотрения их микроскопического, молекулярного строения.

Молекула – это наименьшая устойчивая частица вещества, обладающая его основными химическими и физическими свойствами. Стоит молекула из атомов, связанных друг с другом за счет валентных электронов.

Размеры молекул зависят от числа атомов в молекуле, которое составляет от двух (H_2 , O_2 , HCl) до сотен и тысяч (молекулы белков).

Размеры атомов порядка 10^{-10} м. Несложные молекулы имеют размеры того же порядка. В атомной физике удобна внесистемная единица длины – ангстрем:

$$1\text{Å} = 10^{-10}\text{ м.}$$

Моль – единица количества вещества в системе СИ.

В одном моле вещества содержится такое число его структурных элементов (т. е. составляющих его атомов или молекул), которое равно числу атомов в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C .

Число частиц, содержащихся в одном моле, называют **числом Авогадро** – N_A . Численное значение числа Авогадро

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Относительная атомная масса, или атомная масса химического элемента – это отношение массы атома этого элемента к 1/12 массы атома ^{12}C . Относительные атомные массы химических элементов приводятся в таблице Менделеева.

Молекулярная масса вещества – это отношение массы молекулы этого вещества к 1/12 массы атома углерода ^{12}C . Зная химическую формулу вещества, можно найти молекулярную массу как сумму атомных масс элементов, составляющих данное вещество. Например, у воды химическая формула H_2O , атомная масса водорода равна 1, умножаем ее на 2 и прибавляем атомную массу кислорода – 16, получаем, что молекулярная масса воды равна 18. Это безразмерное число, так как речь идет об *относительной* молекулярной массе.

Можно говорить и просто о массе атома, о массе молекулы, которые измеряют обычно в атомных единицах массы (а.е.м.). Внесистемная единица массы – а.е.м. – это 1/12 массы атома углерода ^{12}C , которая в системе СИ равна $1,6605655 \times 10^{-27} \text{ кг}$. Таким образом, масса молекулы воды равна 18 а.е.м.

Молярная масса – это масса одного моля вещества, выраженная в килограммах на моль (система СИ). Обозначается молярная масса буквой M (или μ). Из определения моля следует, что *молярная масса M , выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе*. Так, масса одного моля воды равна 18 г. Из определения моля следует также, что $M = N_A m_{\text{молекулы}}$.

§ 2. Статистический и термодинамический методы исследования. Основные положения молекулярно-кинетической теории

Окружающие нас тела состоят из невообразимо огромного числа частиц, молекул или атомов. Ориентиром здесь служит число Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, например, 18 грамм воды (1 моль) со-

держат N_A молекул. Поэтому окружающие нас тела называют *макроскопическими*, от греческого слова *makros* – большой. В противоположность этому, атомы и молекулы называют *микроскопическими* телами, от греческого слова *mikros* – малый.

Молекулярно-кинетическая теория объясняет физические свойства макроскопических тел на основе представлений о том, что все тела состоят из микроскопических частиц – атомов и молекул. При этом молекулярно-кинетическая теория не интересуется движением каждой отдельной молекулы, а только такими *средними* величинами, которые характеризуют движение огромного числа молекул. Эти средние величины связаны с параметрами, характеризующими состояние макроскопического тела. Поэтому метод молекулярно-кинетической теории называют *статистическим* методом исследования.

Термодинамика, в противоположность молекулярно-кинетической теории, изучает макроскопические свойства тел, не интересуясь их микроскопической природой.

Статистическая термодинамика посвящена обоснованию законов термодинамики на основе законов взаимодействия частиц, составляющих физические системы.

Основные положения молекулярно-кинетической теории:

1. Все тела состоят из мельчайших частиц – атомов и молекул.
2. Эти частицы хаотически движутся.

3. Атомы и молекулы взаимодействуют друг с другом: на малых расстояниях отталкиваются, силы отталкивания резко уменьшаются с увеличением расстояния и обращаются на каком-то расстоянии r_0 в ноль; затем, при дальнейшем увеличении расстояния переходят в силы притяжения. Силы притяжения при увеличении расстояния сначала растут, затем, достигнув максимального значения, убывают до нуля. Все сказанное иллюстрируется приведенным графиком зависимости силы взаимодействия двух молекул от расстояния между ними (рис. 1.1).

Необыкновенную важность основных положений молекулярно-кинетической

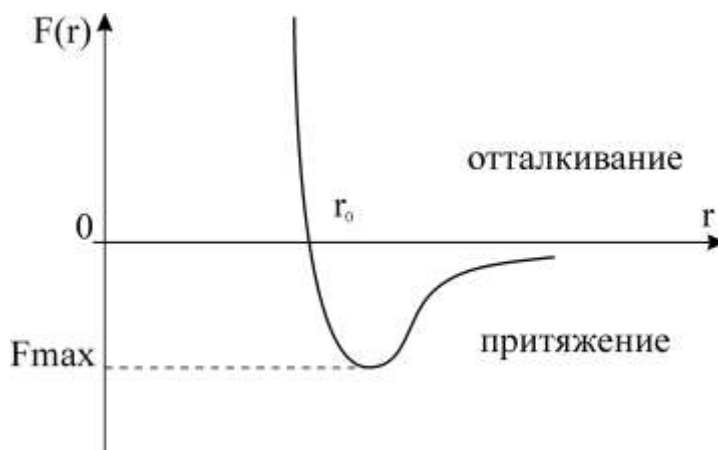


Рис. 1.1

теории очень образно и ярко выразил выдающийся физик современности, лауреат Нобелевской премии Ричард Фейнман: «Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это – атомная гипотеза (можете называть ее не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет): *все тела состоят из атомов – маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них прижать плотнее друг к другу*». В одной этой фразе, как вы убедились, содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения» (Р. Фейнман. Р. Лейтон, М. Сэндс. Фейнмановские лекции по физике. Т. 1. – М.: Мир, 1976. – С. 23).

§ 3. Молекулярно-кинетическая теория идеального газа

Идеальный газ – это физическая модель, в которой:

- а) пренебрегают собственными размерами молекул;
- б) пренебрегают энергией взаимодействия между молекулами;
- в) в процессе столкновения между собой и со стенками сосуда молекулы ведут себя как абсолютно упругие тела.

Опыт показывает, что при давлениях, близких к атмосферному, и температурах, близких к комнатной, многие газы (азот, кислород, водород, пары воды и т. д.) можно считать идеальными. Энергией взаимодействия молекул между собой здесь можно пренебречь потому, что в этих условиях лишь небольшая доля молекул находится в каждый момент времени в состоянии соударения.

Молекулярно-кинетическая теория позволяет выразить макроскопические параметры термодинамической системы (давление, температуру и т. д.) через усредненные микроскопические величины.

Давлением p , в случае равномерного распределения сил вдоль поверхности, называется величина

$$\boxed{p \equiv \frac{F}{S}}, \quad [p] = \frac{H}{m^2} = \text{Па, паскаль}, \quad (1.1)$$

где F – сумма приложенных перпендикулярно к участку поверхности сил;

S – площадь участка поверхности.

Прибор для измерения давления называется *манометром*.

За единицу **абсолютной температуры** T в системе СИ принят Кельвин (К). Температура в градусах Цельсия (t , °С) связана с T (в К) следующим равенством:

$$T = t + 273,15 \text{ К},$$

причем $1^\circ\text{С} = 1 \text{ К}$.

Прибор для измерения температуры называется *термометром*.

§ 4. Уравнение состояния идеального газа – уравнение Клапейрона – Менделеева

Состояние некоторой массы идеального газа определяется тремя **параметрами состояния**:

p – давлением;

V – объемом;

T – абсолютной температурой.

Связь между этими параметрами называется **уравнением состояния**.

Для идеального газа **уравнение состояния**, установленное опытным путем, имеет следующий вид:

$$\boxed{pV = \frac{m}{M} RT}, \quad (1.2)$$

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Это уравнение называется уравнением **Клапейрона – Менделеева**, в нем:

p – давление газа;

V – его объем;

T – абсолютная температура;

m – масса газа;

M – молярная масса данного газа;

R – **универсальная газовая постоянная**.

Проверить на опыте уравнение Клапейрона – Менделеева можно с помощью экспериментальной установки, идеализированная схема которой приведена на рис. 1.2. Газ в этой установке помещен в цилиндр под подвижным поршнем.

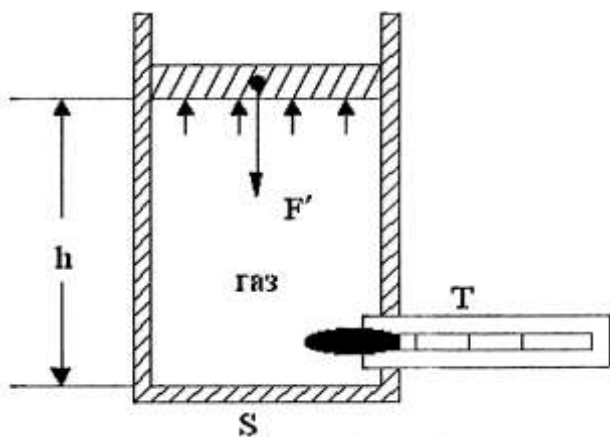


Рис. 1.2

Температуру газа T измеряют термометром, объем $V = Sh$. Давление можно найти, поделив силу F' , с которой поршень давит на газ, на его площадь S , поршень находится в равновесии, и сила F' уравновешена силой давления газа $F = pS$.

Из (1.2) получим связь давления идеального газа с концентрацией молекул и температурой – еще одну формулу уравнения состояния идеального газа.

Для этого выразим из уравнения Клапейрона – Менделеева давление

$$p = \frac{1}{V} \cdot \frac{m}{M} \cdot RT = \frac{1}{V} \nu RT.$$

Величина

$$\boxed{\nu \equiv \frac{m}{M}} \text{ — дает } \textbf{число молей} \text{ газа, или количество вещества.}$$

В самом деле, m – масса всего газа, а M – масса одного моля.

Помножим и поделим правую часть выражения для p на число Авогадро N_A :

$$p = \frac{1}{V} \cdot \nu N_A \frac{R}{N_A} T = \frac{N}{V} kT, \quad (1.3)$$

здесь $N = \nu N_A$ – число молекул газа;

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

Концентрация молекул

$$\boxed{n \equiv \frac{N}{V}}, \quad (1.4)$$

с учетом этого получим связь давления идеального газа с его концентрацией и температурой

$$\boxed{p = nkT}. \quad (1.5)$$

Это еще одна форма опытного уравнения состояния идеального газа.

Идеальным газом обычно бывает и смесь нескольких простых идеальных газов. Идеальный газ – это такой газ, размерами молекулы в котором можно пренебречь и давление на стенки сосуда создается независимыми ударами по ней отдельных молекул. В этом случае давление смеси:

$$p = \sum_i p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \dots, \quad (1.6)$$

где p_i – парциальное давление газов смеси.

Парциальное давление – это такое давление, которое создавалось бы одним из газов смеси, если бы он один занимал весь объем, занимаемый смесью. Согласно (1.5):

$$p_i = n_i kT;$$
$$p = \sum_i p_i = \left(\sum_i n_i \right) kT = nkT,$$

где $n = \sum_i n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ – суммарная концентрация молекул смеси газов.

Формула (1.6) – это **закон Дальтона: давление смеси идеальных газов равно сумме их парциальных давлений.**

Надо отметить, что суммарная концентрация молекул смеси не должна быть слишком большой, иначе газ перестанет быть идеальным. Это является *критерием применимости* как уравнения Менделеева – Клапейрона, так и закона Дальтона.

§ 5. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа

Пусть газ находится в сосуде слева от стенки, на которой мы выделим площадку S . Направим ось x вправо, перпендикулярно стенке сосуда. Пусть молекула массой m_0 летит вдоль оси x со скоростью $\vec{v}_1$

по направлению к стенке (рис. 1.3, а). После упругого удара о стенку скорость молекулы изменит свое направление на противоположное $\vec{v}_2 = -\vec{v}_1$, откуда для проекций на ось x : $v_{2x} = -v_{1x}$ (рис. 1.3, б).

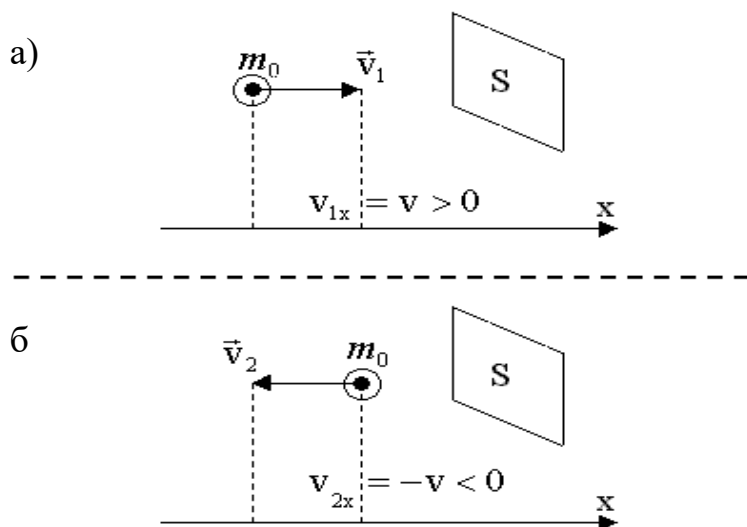


Рис. 1.3

По второму закону Ньютона (см. часть I (4.3)), средняя сила $\langle F'_x \rangle$, действующая со стороны стенки на одну молекулу, равна:

$$\begin{aligned} \langle F'_x \rangle &= \frac{\Delta(m_0 v_x)}{\Delta t} = \\ &= \frac{m_0 v_{2x} - m_0 v_{1x}}{\Delta t} = \\ &= -\frac{2m_0 v_{1x}}{\Delta t} = -\frac{2m_0 v}{\Delta t}, \end{aligned}$$

здесь v – модуль скорости молекулы.

По третьему закону Ньютона (см. часть I, рис. 4.2) со стороны молекулы на стенку действует в течение промежутка времени Δt средняя сила:

$$\langle F_x \rangle = -\langle F'_x \rangle = \frac{2mv}{\Delta t}.$$

Давление p найдем, если силу $\langle F_x \rangle$ помножим на N_x – число ударов молекул о стенку за время Δt , а затем, согласно (1.1), поделим на S :

$$p = \frac{N_x \langle F_x \rangle}{S}.$$

За время Δt до стенки долетят лишь те молекулы, которые находятся от стенки не дальше, чем на расстоянии $v\Delta t$, и имеют положительную проекцию скорости v_x (летят к стенке). В силу хаотичности движения молекул можно принять, что в положительном направлении оси x , к стенке, движется $1/6$ часть всех молекул, $1/6$ движется в отрицательном направлении оси x , аналогично – по осям y и z . Выразим число молекул в объеме $Sv\Delta t$ (рис. 1.4) через их концентрацию n (1.4):

$$N = nSv\Delta t.$$

Тогда

$$N_x = \frac{1}{6} N = \frac{1}{6} nSv\Delta t$$

и

$$p = \frac{N_x \langle F_x \rangle}{S} = \frac{1}{6} nSv\Delta t \cdot \frac{2m_0 v}{\Delta t S} = \frac{1}{3} nm_0 v^2.$$

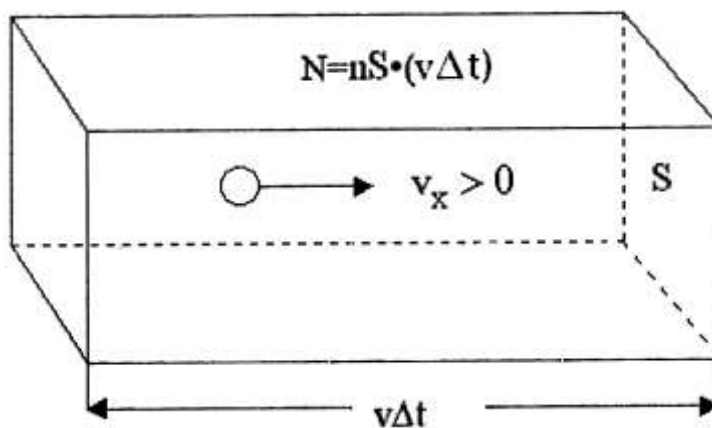


Рис. 1.4

Предыдущие рассуждения велись так, как будто бы скорости всех молекул одинаковы. Чтобы учесть различие скоростей молекул надо вместо v^2 взять $\langle v^2 \rangle$ – среднее значение этой величины. Тогда для давления получим:

$$p = \frac{1}{3} nm_0 \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle.$$

Полученное выражение и есть **основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа**:

$$p = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle, \quad (1.7)$$

здесь $\langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$ – средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы.

§ 6. Молекулярно-кинетический смысл температуры. Средняя энергия одной молекулы

Запишем рядом два уравнения: уравнение состояния идеального газа в форме, полученной в § 4, и основное уравнение молекулярно-кинетической теории:

$$p = nkT \quad \text{см. (1.5),}$$

$$p = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{пост}} \rangle \quad \text{см. (1.7).}$$

Приравнивая правые части, получим:

$$\boxed{\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{3}{2} kT}. \quad (1.8)$$

Таким образом молекулярно-кинетическая теория раскрывает физический смысл абсолютной температуры (**молекулярно-кинетический смысл температуры**):

T – это величина, пропорциональная средней энергии поступательного движения одной (!) молекулы.

Как выяснилось, такая связь между средней энергией поступательного движения и абсолютной температурой справедлива для вещества, находящегося и в жидком, и в твердом состоянии.

При $T = 0$ $\langle \varepsilon \rangle = 0$.

Число степеней свободы механической системы – это минимальное число независимых координат, которые полностью определяют пространственное положение рассматриваемой системы. В частности, можно говорить и о **числе степеней свободы молекулы**. Обозначается число степеней свободы буквой i (рис. 1.5).

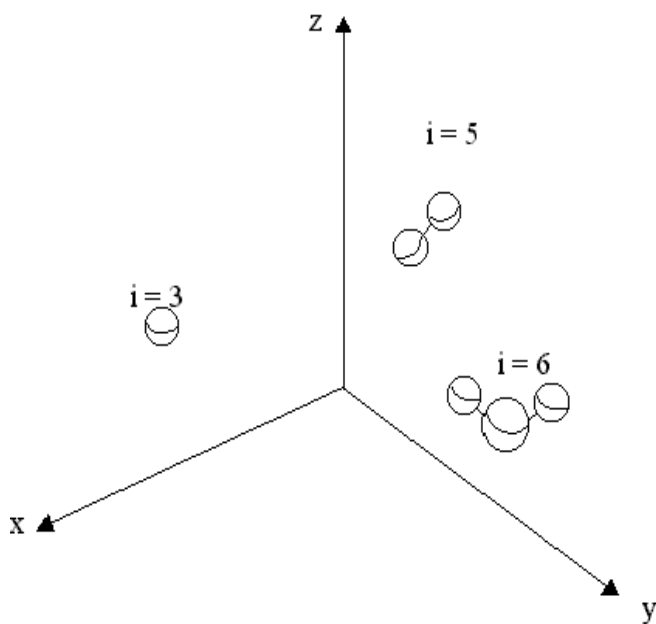


Рис. 1.5

Для материальной точки это число равно трем, так как ее положение полностью определяется тремя координатами x, y, z .

Материальная точка используется в качестве модели одноатомной молекулы идеального газа, таким образом, для нее $i = 3$.

Для жесткой двухатомной молекулы к трем пространственным координатам необходимо добавить два угла поворота вокруг осей, перпендикулярных оси молекулы. Вращение вокруг оси молекулы не приводит к изменению ее пространственного положения. Итак, для двухатомной жесткой молекулы $i = 3 + 2 = 5$.

Для жесткой многоатомной молекулы, с количеством атомов больше двух, число степеней свободы $i = 6$. Здесь добавляется еще

один угол поворота, изменяющего пространственное положение молекулы.

Если модель жесткой молекулы неприменима, то необходимо учитывать и колебательные степени свободы.

Законом равнораспределения энергии по степеням свободы в классической статистической физике называются следующие утверждения: средняя кинетическая энергия $\langle \epsilon_1 \rangle$, приходящаяся на одну поступательную и вращательную степень свободы молекулы, равна $(1/2) kT$, т. е.:

$$\langle \epsilon_1 \rangle = \frac{1}{2} kT,$$

средняя потенциальная энергия, приходящаяся на колебательную степень свободы, равна $(1/2) kT$.

Точно так же средняя кинетическая энергия, приходящаяся на колебательную степень свободы, равна $(1/2) kT$.

Таким образом *средняя энергия одной молекулы*

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{i}{2} kT, \quad (1.9)$$

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вр}} + 2i_{\text{колеб}},$$

причем всегда $i_{\text{пост}} = 3$.

ИТОГИ ЛЕКЦИИ № 1

1. К основным понятиям молекулярной физики относятся: молекула, моль, число Авогадро, атомная единица массы, атомная масса, молекулярная масса, молярная масса.

2. Основное положение молекулярно-кинетической теории:

- а) все тела состоят из мельчайших частиц – атомов и молекул;
- б) эти частицы хаотически двигаются;
- в) атомы и молекулы на очень близких расстояниях отталкиваются, при удалении друг от друга отталкивание переходит в притяжение. На больших расстояниях атомы и молекулы не взаимодействуют друг с другом.

3. Идеальный газ – это физическая модель, в которой:

- а) пренебрегают собственными размерами молекул;

б) пренебрегают силами взаимодействия между молекулами, за исключением процесса их столкновения;

в) столкновения молекул между собой и со стенками сосуда являются упругими.

4. Уравнением состояния вещества называют уравнение, связывающее параметры его состояния. Уравнением состояния идеального газа является уравнение Клапейрона – Менделеева (1.2). Оно имеет вид:

$$pV = \frac{m}{M}RT,$$

где m – масса газа; M – молярная масса исследуемого газа; $R = 3,81 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – универсальная газовая постоянная; p – давление газа; V – объем; T – абсолютная температура.

5. Еще одна форма записи полученного из опыта уравнения состояния идеального газа (1.5):

$$p = nkT,$$

здесь $n \equiv \frac{N}{V}$ – концентрация молекул газа.

Если смесь газов является идеальным газом, то, согласно закону Дальтона:

$$p = \sum_i p_i = kT \sum_i n_i = nkT,$$

где давление p_i называют парциальным давлением;

$n = \sum_i n_i$ – суммарная концентрация молекул смеси.

6. Согласно молекулярно-кинетическим представлениям, давление идеального газа на стенку сосуда создается упругими ударами молекул о стенку. Из этих представлений получено основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа для давления (1.7):

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle,$$

где $\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$ – средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы.