ЛЕКЦИЯ №3

Молекулярная физика

**ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

**МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ**

Молекулярная физика изучает круг явлений, объяснение которых может быть дано исходя из движения и взаимодействия молекул. Методом молекулярной физики является молекулярно-кинетическая теория, основные положения которой гласят:

1. вещества состоят из мельчайших частиц, атомов или молекул, которые находятся в непрерывном, хаотическом движении;
2. в любом, даже очень малом объеме, к которому еще можно применить выводы молекулярно-кинетической теории, число частиц очень велико;
3. размеры частиц малы по сравнению с расстояниями между ними;
4. соударения частиц между собой и со стенками сосуда являются абсолютно упругими;
5. при отсутствии внешних сил частицы распределяются по всему занятому объему равномерно;
6. по абсолютной величине скорости движения частиц могут изменяться от бесконечно малых до бесконечно больших.

Первая задача, которую мы рассмотрим, состоит в определении величины давления газа на стенки сосуда.

**Основное уравнение молекулярно-Кинетической теории газа (уравнение Клаузиуса 1857г.)**

Воспользуемся моделью идеального газа: размеры его молекул столь малы, что их суммарным объемом можно пренебречь по сравнению с объемом сосуда; подавляющую часть времени каждая молекула движется свободно и лишь иногда испытывает упругие столкновения с другими молекулами и стенками сосуда. При ударе о стенку молекула передает ей некоторый импульс силы – FmΔtm , численно равный изменению количества движения молекулы – Δ(mυ). Каждый элемент поверхности стенки ΔS непрерывно подвергается "бомбардировке" большим количеством молекул, что и создает силовое воздействие, т.е. давление, со стороны молекул на стенку, которое направлено по нормали к ней.

Выделим на стенке сосуда элементарную площадку ΔS (рис.1) и подсчитаем число соударений с ней за время Δt. Очевидно, оно равно числу молекул, которые за время Δt успеют долететь до элемента ΔS. Скорости молекул будут самыми различными как по величине, так и по направлению. Кроме того, они непрерывно меняются при каждом столкновении друг с другом. Однако, если при неизменных внешних условиях сумма их кинетических энергий - величина постоянная. Так что убывание скорости одной молекулы приводит к возрастанию скорости другой. Принимая во внимание огромное число таких процессов можно считать, что распределение скоростей по значениям постоянно.

Любое движение в пространстве можно рассматривать как движение вдоль трех взаимно перпендикулярных осей: OX, OY, OZ, независимо, как эта система сориентирована. В силу хаотичности вероятность движения молекул вдоль любого направления одинакова.

Тогда условно можно считать, что вдоль любой из осей движется 1/3 молекул, причем половина (т.е. 1/6 от общего числа) - в одну сторону, а вторая половина - в противоположную.

Применим эти рассуждения к прямому цилиндру, построенному на элементе ΔS как основании. Рассматривая движение в направлении нормали к ΔS как движение вдоль одной из осей координат (X, Y или Z), получим для числа частиц, имеющих скорость υi и достигших элемента стены ΔS за время Δt:

 (1),

где ni - число молекул i-ого сорта в единице объема, т.е. таких, которые имеют скорость υi; ∆Ѕ∙υi∙∆t - объем той части цилиндра, в которой содержатся молекулы i-ого сорта, способные долететь до элемента ∆Ѕ за время ∆t. При соударении каждая такая молекула массой m изменяет свой импульс на величину

∆( mυi) = - mυi- mυi = -2 mυi (2).

Тогда, в соответствии с третьим законом Ньютона, стенка получает при единичном соударении импульс силы fi∙∆t = 2mυi , а суммарный импульс, переданный молекулами i-ого сорта элементу ∆Ѕ за время ∆t:

fi∙∆t = ∆ni ∙2mυi =∙2mυi =  (3).

Умножим и разделим правую часть равенства на 2:

fi∙∆t = ni ∙∙∆Ѕ∙∆t =  (4),

т.к.  - кинетическая энергия поступательного движения одной частицы, движущейся скоростью υi.

Полный импульс силы, переданный площадке ∆Ѕ за время ∆t всеми молекулами, будет представлять собой сумму выражений вида (4), записанных для частиц, двигающихся со скоростями υ1, υ2, … υi … υn :

f∆t = (5).

Разделив правую и левую часть (5) на ∆Ѕ∆t, получим:

 (6).

- представляет собой суммарную кинетическую энергию молекул в единице объема, т.е. объемную плотность энергии поступательного движения. Обозначим =w. Теперь (6) примет вид:

p =  w (7).

Это и есть основное уравнение МКТ, которое гласит: давление идеального газа равно 2/3 кинетической энергии поступательного движения частиц в единице объема.

Рассмотрим другие формы представления основного уравнения МКТ. Введем понятие о средней кинетической энергии молекулы идеального газа как  . Тогда

 (8).

Здесь  - называется средней кинетической скоростью частиц (следует иметь ввиду, что ). Теперь w =  и (7) примет вид:

p =  (9),

или с учетом (8):

 (10).

Найдем взаимосвязь  с макропараметрами идеального газа. Умножим (9) на молярный объем Vμ :

pVμ =  (11).

Сопоставляя (11) с уравнением состояния для моля идеального газа - pVμ = RT, имеем RT = , что дает:

 (12).

Здесь  - постоянная Больцмана, k = 1,38∙10-23 Дж/К.

Формула (12) позволяет сделать очень важный вывод: абсолютная температура идеального газа прямо пропорциональна средней энергии поступательного движения частиц.

как оказывается, этот вывод справедлив не только для газов, но и для любых других агрегатных состояний вещества.

Подставим в (9)  из (12), получим:

p =  (13).

Откуда n = .

Для любого газа при одних и тех же значениях p и Т концентрация молекул одинакова. Например, при нормальных условиях n = 2,69∙1025 м-3 - число Лошмидта.

Для смеси газов можно представить (13) в виде

p = nkT = kT= n1kT + n2kT + n3kT + … nikT + … ,

но nikT = pi - это так называемое парциальное давление - давление, которое создавал бы газ i-ого сорта, если бы в сосуде был он один. T.o. давление смеси газов равно сумме парциальных давлений соответствующих компонентов

Р = Р1 + Р2 + Р3… = Рi (14) - закон Дальтона.

Получим выражение для через макропараметры идеального газа: Из (12) , тогда

 ;  (15).

**Внутренняя энергия идеального газа.**

**Распределение энергии по степеням свободы.**

В общем случае внутренняя энергия представляет собой сумму всех видов энергии, которыми обладают частицы тела. В идеальном газе молекулярное взаимодействие отсутствует, и поэтому его **внутренняя энергия** равна **суммарной кинетической** энергии молекул.

Полученное нами выражение для средней кинетической энергии молекулы  учитывает только энергию поступательного движения. Однако наряду с поступательным движением возможно также вращение молекул и колебания атомов, входящих в их состав. Понятно, эти виды движения тоже связаны с некоторым запасом энергии. Возникает вопрос, какая доля энергии приходится на тот или другой вид движения. Чтобы ответить на него, введем понятие *степени свободы*. Под степенями свободы понимают те независимые от других движения, которые может совершать данное тело. Например, любое тело обладает тремя степенями свободы поступательного движения: вправо-влево, вперед-назад, вверх-вниз. Соответственно, это приводит к изменению трех координат - X,Y,Z, которые определяют его положение в пространстве. Кроме того, тело может совершать три независимых вращательных движения вокруг трех пространственных осей. Изменение положения тела из-за вращения определяется углами поворота - α, β, γ. Биллиардный шар на столе:



* две степени свободы поступательного движения;



* три степени свободы вращательного движения.

Соответственно, положение шара на столе можно задать пятью координатами - x, y и α, β, γ. Таким образом, число степеней свободы любого тела или системы тел равно количеству независимых величин (координат), с помощью которых может быть задано положение системы. Хаотичность молекулярного движения требует, чтобы на любую из трех степеней свободы приходилось одно и то же количество кинетической энергии, т.е.

 (16).

Исходя из молекулярной теории газов, Максвелл и Больцман пришли к принципу равномерного распределения кинетической энергии молекул по всем степеням свободы. Это значит, что на одну степень свободы поступательного, вращательного или колебательного движения приходится одна и та же величина энергии .

 Таким образом, проблема внутренней энергии газа сводится к определению числа степеней свободы, которое следует приписать его молекулам. Так как для идеального газа молекулы следует считать материальными точками, то одноатомные газы имеют только три степени свободы поступательного движения. Кинетическая энергия вращательного движения  таких молекул бесконечно мала, т.к. r → 0,

I = mr2 ≈ 0.

Для двухатомных молекул одну из осей вращения всегда можно совместить с осью молекулы (см. рис.). Вращение вокруг этой оси равносильно вращению отдельных атомов, т.е. его энергия равна нулю. Поэтому двухатомной молекуле с жесткой связью между атомами следует приписать пять степеней свободы: три поступательного и две вращательного.

Для молекул с числом атомов три и более, которые связаны между собой жестко, число степеней свободы равно шести. Если связь между атомами в молекуле имеет упругий характер, то появляются колебательные степени свободы. Однако учет энергии, связанной с колебательными степенями свободы, как оказалось, довольно сложен, т.к. энергия, которая приходится на одну степень свободы колебательного движения зависит от температуры и частоты колебаний атомов

 (18).

Опыт показывает, что при небольших температурах энергией колебательного движения можно пренебречь. И мы ее в дальнейшем учитывать не будем.

Если обозначить теперь число степеней свободы через j, то кинетическая энергия одной молекулы , а внутренняя энергия одного моля идеального газа:

 (19).

Для произвольной массы газа ∆m:

 (20).

Эксперимент при низких температурах подтверждает выводы.

**Распределение молекул по скоростям**

**(Распределение Максвелла)**

Молекулы газа движутся с самыми различными скоростями, причем, и величина, и направление скорости каждой отдельной молекулы непрерывно меняются из-за соударений. Каждая молекула при н.у. испытывает за секунду порядка 109 столкновений. Хаотичность движения предполагает равновероятность направлений движения, т.е. равномерное распределение молекул по направлениям. Иначе дело обстоит с численными значениями скорости. Возможные значения υ, которые, согласно М-К.Т, лежат в интервале от нуля до бесконечности, отнюдь не равновероятны. Задача состоит в том, чтобы установить, какая часть из общего числа молекул движется с той или иной скоростью, т.е. найти закон распределения молекул по скоростям. При выводе этого закона Максвелл предполагал, что газ состоит из очень большого числа одинаковых молекул - N, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при постоянной температуре Т, причем, никакие внешние силы на газ не действуют. Если разбить всю числовую ось скоростей молекул на малые интервалы dυ, то на каждый из них придется некоторое свое число молекул dN(υ):

Число dN(υ), очевидно, будет пропорционально общему числу молекул N и ширине интервала dυ. Чтобы записать равенство, необходимо ввести коэффициент пропорциональности, значение которого будет разным для разных интервалов, т.е. этот множитель представляет собой некую функцию f(υ). Теперь dN(υ) = f(υ)N∙dυ (21). Множитель f(υ) характеризует распределение молекул по скоростям и называется *функцией распределения*. Смысл этой функции в том, что она определяет, какая часть молекул имеет скорости, лежащие в интервале от υ до υ + dυ при Т = const, т.е. вероятность того, что молекула в данном газе имеет значение скорости из интервала dυ

 или  (22).

Применяя методы теории вероятности, Максвелл нашел

 (23).



Относительное число молекул, скорости которых лежат в интервале от υ до υ + dυ, как это видно из рисунка, находятся, как площадь заштрихованной полоски: dN/N = f(υ)∙dυ. Очевидно, что площадь под кривой равна единице, т.е. 

Значение скорости, на которую приходится максимум функции распределения, называется *наиболее вероятной скоростью*. Ее можно найти, исследовав функцию f(υ) на экстремум:

 (24).

Из формулы (24) следует, что при повышении температуры максимум функции f(υ) сместится вправо, но площадь под кривой всегда равна единице. Это означает, что при повышении температуры кривая распределения будет растягиваться и понижаться (см. пунктирную линию).

Из закона распределения скоростей можно получить выражение для средней арифметической скорости молекул:

 (25).

Из формулы (24) следует, что при повышении температуры максимум функции f(υ) сместится вправо, но площадь под кривой всегда равна единице. Это означает, что при повышении температуры кривая распределения будет растягиваться и понижаться (см. пунктирную линию).

**Опыт Штерна (1920 г.)**

Для экспериментальной проверки закона Максвелла немецкий физик Штерн поставил опыт:

два коаксиальных жестко скрепленных друг с другом цилиндра вращались с постоянной угловой скоростью *ω* вокруг общей оси, вдоль которой была натянута платиновая нить, покрытая серебром. При пропускании тока по ней, нить нагревалась, и серебро испарялось. Атомы серебра могли вылетать из внутреннего

цилиндра через узкую щель и осаждались на внутренней стенке второго цилиндра. При этом в зависимости от скорости атомов *υ* их отклонение от точки *а*, лежащей на прямой нить - щель, будет разным. Чем меньше скорость, тем больше отклонение - зона *аб.* Если исследовать профиль следа *аб*, то можно судить о распределении атомов серебра по скоростям. Была установлена справедливость закона Максвелла.