

ФИЗИКА

Лекция 8

Молекулярная физика

Автор: к.ф.-м.н., доцент Черкасова О.А.

ФС, состоящая из множества элементов

Молекулярная физика и термодинамика – разделы физики, в которых изучаются макроскопические процессы в телах. Два метода изучения макроскопических тел, состоящих из **большого числа частиц**

Статистический
(молекулярно-
кинетический)

- В основе лежит модель, которая описывается уравнениями теории вероятности и математической статистики.

Термодинамический

- Используются механические законы описания некоторых простых моделей и конкретные параметры.

ФС, состоящая из множества элементов

Описание ФМ:

При нормальных условиях ($p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 273,15$ К) все газы содержат в единицы объёма одинаковое число молекул $N_L = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ – число Лашмидта.

Математическая модель:

а) Основываясь на молекулярно-кинетических представлениях о веществе (все тела состоят из молекул, находящихся в непрерывном хаотическом движении), сформулированы *статистические распределения*:

1. Распределение молекул по объёму – $n = \text{const}$,
2. Распределение молекул по скоростям – *распределение Максвелла*,
3. Распределение молекул по потенциальным энергиям – *распределение Больцмана*,
4. *Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.*

Из этих распределений получают средние значения физических величин, которые характеризуют состояние системы.

ФС, состоящая из множества элементов

Математическая модель:

б) Основывается на изучении общих свойств макроскопических систем, находящихся в состоянии *термодинамического равновесия*, и процессов перехода между этими состояниями:

1. *I начало термодинамики* – закон сохранения энергии тепловых процессов

$$dQ = dU + dA,$$

dQ – тепло, подводимое к системе,

dU – внутренняя энергия системы,

dA – работа, совершаемая системой.

2. *II начало термодинамики* – характеризует направление протекания процессов, дополняет *I* начало термодинамики

$$A = \Delta Q,$$

Тепло не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого, к телу, более нагретому

ФС, состоящая из множества элементов

Математическая модель:

3. III начало термодинамики: абсолютный нуль температуры недостижим – *теорема Нернста*

$$T [K] = t^{\circ}C + 273,15$$

Абсолютный нуль температуры – температура, при которой прекращается хаотическое движение молекул.

4. Законы идеального газа

Идеальным газом называется газ, для которого выполнены следующие условия:

а) Молекулы газа находятся друг от друга на расстояниях настолько больших, что можно пренебречь линейными размерами молекул, по сравнению с этими расстояниями, т.е. мы пренебрегаем собственным объёмом молекул.

б) Между молекулами нет сил взаимодействия. Силы взаимодействия появляются только в момент столкновения, причём столкновение является абсолютно упругим.

Термодинамическая система и её св-ва

Термодинамическая система — совокупность макроскопических тел, которые обмениваются энергией, как между собой, так и с внешними телами (внешней средой). Одно макроскопическое тело это уже термодинамическая система.

Состояние термодинамической системы характеризуется (задаётся) совокупностью физических величин (параметров состояния), называемых *макроскопическими термодинамическими параметрами*: p, T, V, ρ .

Если термодинамические параметры с течением времени не меняются, то говорят, что система находится в состоянии *термодинамического равновесия* — $p = \text{const}, T = \text{const}$.

Для анализа состояния системы используется *уравнение состояния*: $p = f(V, T)$ — функциональная зависимость равновесного давления от других термодинамических параметров.

Термодинамическая система и её св-ва

Основные положения молекулярно-кинетической теории:

Все вещества состоят из атомов и молекул

Эти атомы и молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении, которое не прекращается ни при каких условиях

Атомы и молекулы взаимодействуют между собой с силами притяжения и отталкивания

$$\Delta(E_k + E_p) = A.$$

Закон
сохранения и
превращения
энергии

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

Второй
закон
Ньютона

$$\sum_{i=1}^n \vec{p}_i = const$$

Закон
сохранения
импульса

$$W_{\text{хаот.движения}} = W_{\text{обмена}} + W_{\text{собст}}$$

Молекулярно-
тепловое
движение

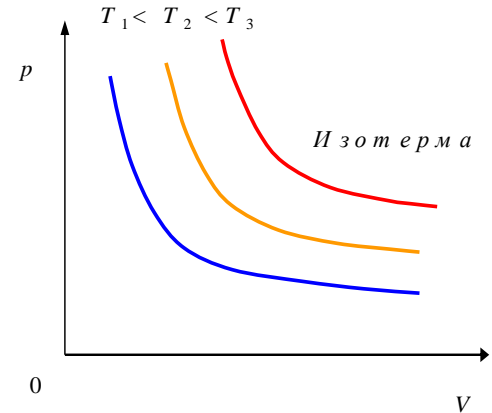
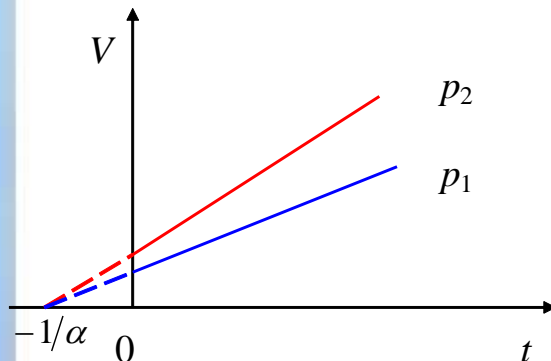
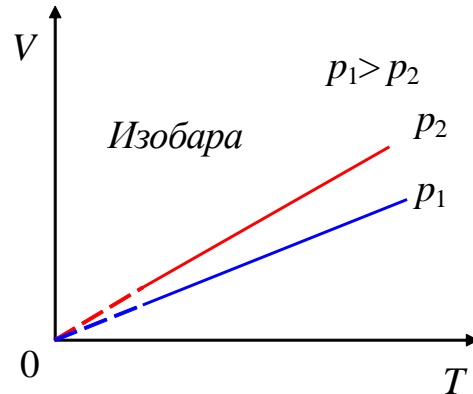
Законы идеального газа

1. Закон Бойля-Мариотта.

$$pV = const$$

$$m = const, \quad T = const.$$

Изотермический процесс



2. Закон Гей-Люсака.

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

$$m = const, \\ p = const.$$

Изобарный процесс

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

$$\alpha = \frac{1}{273} \text{ град}^{-1}.$$

Законы идеального газа

3. Закон Шарля.

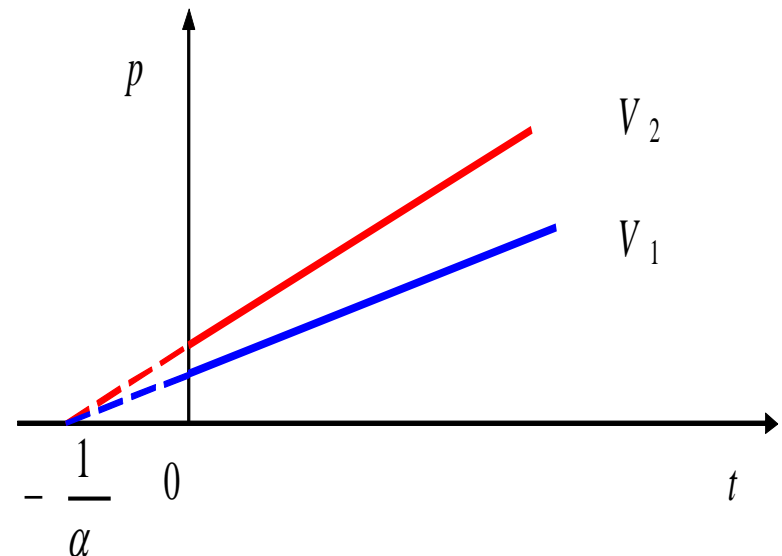
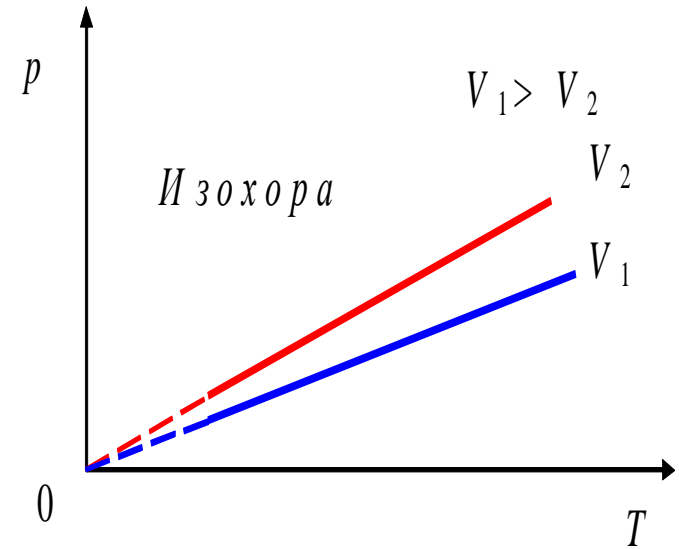
$$\frac{p}{T} = \text{const}$$

$$m = \text{const}, \quad V = \text{const}.$$

Изохорный процесс

$$p = p_0(1 + \alpha t),$$

$$\alpha = \frac{1}{273} \text{град}^{-1}.$$



Законы идеального газа

4. Закон Клапейрона – для данной массы газа произведение давления газа на его объём, делённое на абсолютную температуру газа, есть величина постоянная.

$$\frac{pV}{T} = \text{const}, \text{ при } m = \text{const}.$$

5. Закон Авогадро – моли любых газов при одинаковой температуре и давлении занимают одинаковые объёмы.

$$V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}$

6. Закон Дальтона: давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений входящих в неё газов.

$$p = \sum p_i$$

Парциальное давление – давление, которое бы производил газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал весь объём, в котором находится смесь.

Законы идеального газа

7. **Уравнение Клайперона-Менделеева** – уравнение состояния для газа массы m :

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

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_m} \quad R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

$$pV_m = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V_m} = \frac{kN_A \cdot T}{V_m} = nkT,$$

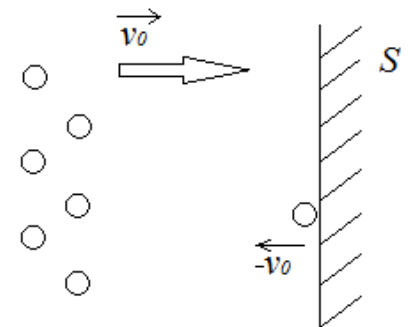
$$n = \frac{N_A}{V_m} \left[\frac{1}{\text{м}^3} \right], \quad V_m = \frac{M}{\rho} \Rightarrow n = \frac{N_A \cdot \rho}{M}$$

Динамическая теория описания ТДС

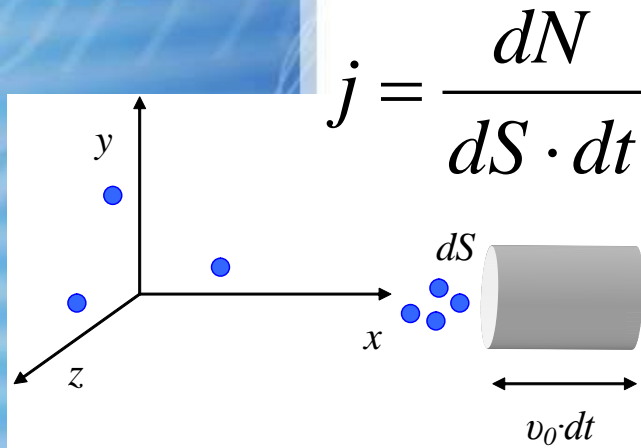
Модель ФС:

- 1) предполагается, что элементы системы (молекулы) представляют собой материальные точки;
- 2) потенциальной энергией взаимодействия молекул пренебрегается по сравнению с их кинетической энергией;
- 3) между молекулами не действуют силы притяжения или отталкивания;
- 4) соударения частиц между собой и со стенками сосуда абсолютно упруги, а время взаимодействия между молекулами пренебрежимо мало по сравнению со средним временем между столкновениями.

Т.к. пространство изотропно, то вдоль каждой из осей могут двигаться $1/3$ всех молекул, находящихся в объёме.



Динамическая теория описания ТДС



$$j = \frac{dN}{dS \cdot dt}$$

плотность потока молекул – число молекул, прошедших через единичную площадку, расположенную перпендикулярно направлению движения молекул, за единицу времени.

$$dN = n v_0 dt dS = \frac{1}{6} n v_0 dt dS \quad \vec{j} = \frac{1}{6} n \vec{v}_0$$

Найдём давление p , оказываемое этим пучком на стенку. По определению

$$p = \frac{F_{\perp}}{S}, \quad dk = dN(-m v_0 - (m v_0)) = -dN 2m v_0$$

$$dF = \frac{dp}{dt} = \frac{dk}{dt} \Rightarrow dk = dF dt = \frac{1}{3} m n v_0^2 dS dt$$

$$p = \frac{1}{3} m n v_0^2$$

уравнение Клаузиуса

Динамическая теория описания ТДС

Если молекулы движутся с разными скоростями, то

переходят к $\langle v_{кв} \rangle^2$

$$\langle v_{кв} \rangle^2 = \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N} \Rightarrow p = \frac{1}{3} m n \langle v_{кв} \rangle^2$$

$$\bar{E}_к = \frac{m \langle v_{кв} \rangle^2}{2}, \quad \langle v_{кв} \rangle^2 = \frac{2 E_к}{m} \Rightarrow p = \frac{2}{3} n \bar{E}_к$$

уравнение Клаузиуса

Следствия из ур-я Клаузиуса:

1. **Внутренняя энергия идеального газа.** В сосуде N молекул, каждая обладает энергией $\bar{E}_к$

$$U = N \bar{E}_к \Rightarrow U = \frac{3}{2} p V$$

Динамическая теория описания ТДС

Следствия из ур-я Клаузиуса:

2. **Абсолютная температура** – мера интенсивности хаотического движения атомов и молекул

$$\bar{E}_k = \frac{U}{N}, \quad U = \frac{3}{2} pV = \frac{m}{M} RT, \quad N = N_A \nu = N_A \frac{m}{M}$$

$$\bar{E}_k = \frac{\frac{3}{2} \frac{m}{M} RT}{N_A \frac{m}{M}} = \frac{3}{2} \underbrace{\frac{R}{N_A}}_k T \Rightarrow \bar{E}_k = \frac{3}{2} kT$$

мера энергии хаотического движения

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E}_k \quad \rightarrow \quad p = nkT$$

**Реальные газы
описываются ур-ем
Ван-дер-Ваальса**

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) \cdot (V - \nu b) = \nu RT$$

ФИЗИКА

Взаимодействие молекул

Автор: к.ф.-м.н., доцент Черкасова О.А.

Столкновение молекул

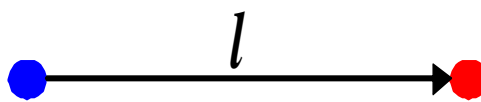
Изменения в физической модели.

С ростом ρ среднее расстояние между молекулами уменьшается и необходимо учитывать взаимодействие молекул.

Молекула в целом электронейтральна: $q_+ = q_-$.

Есть **полярные** и **неполярные** молекулы.

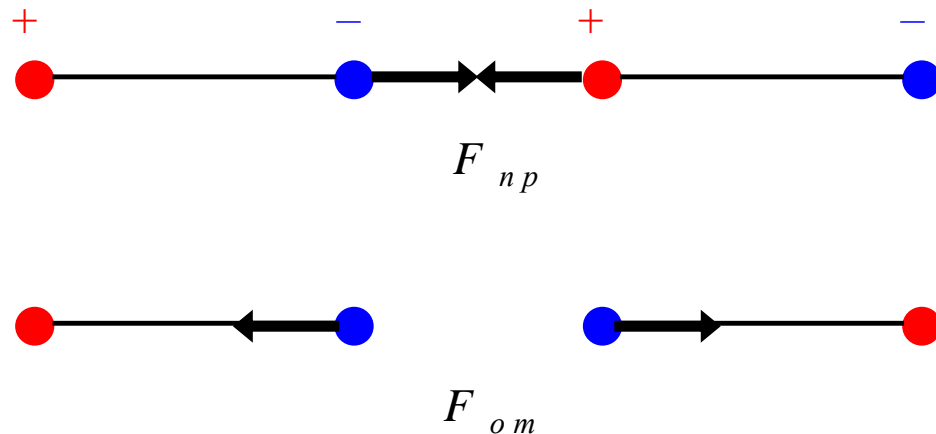
• У **полярных молекул** (H_2O , SO_2 , CO) «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов не совпадают, и образуется **диполь**.

$$\vec{r}_+ = \frac{\sum \vec{r}_{i+} q_{i+}}{\sum q_{i+}}; \quad \vec{r}_- = \frac{\sum \vec{r}_{i-} q_{i-}}{\sum q_{i-}}$$


Диполь характеризуется дипольным моментом: $\vec{p} = ql\vec{e}$

Столкновение молекул

Между полярными молекулами действуют *ориентационные силы*, т.к. силы притяжения зависят от их взаимной ориентации



- *Индукционные (поляризационные) силы* действуют между **неполярными** молекулами (N_2 , H_2 , O_2 , CO_2), а также между полярными молекулами.

Полярная молекула своим электрическим полем поляризует неполярную молекулу, т.е. превращает её в диполь.

Столкновение молекул

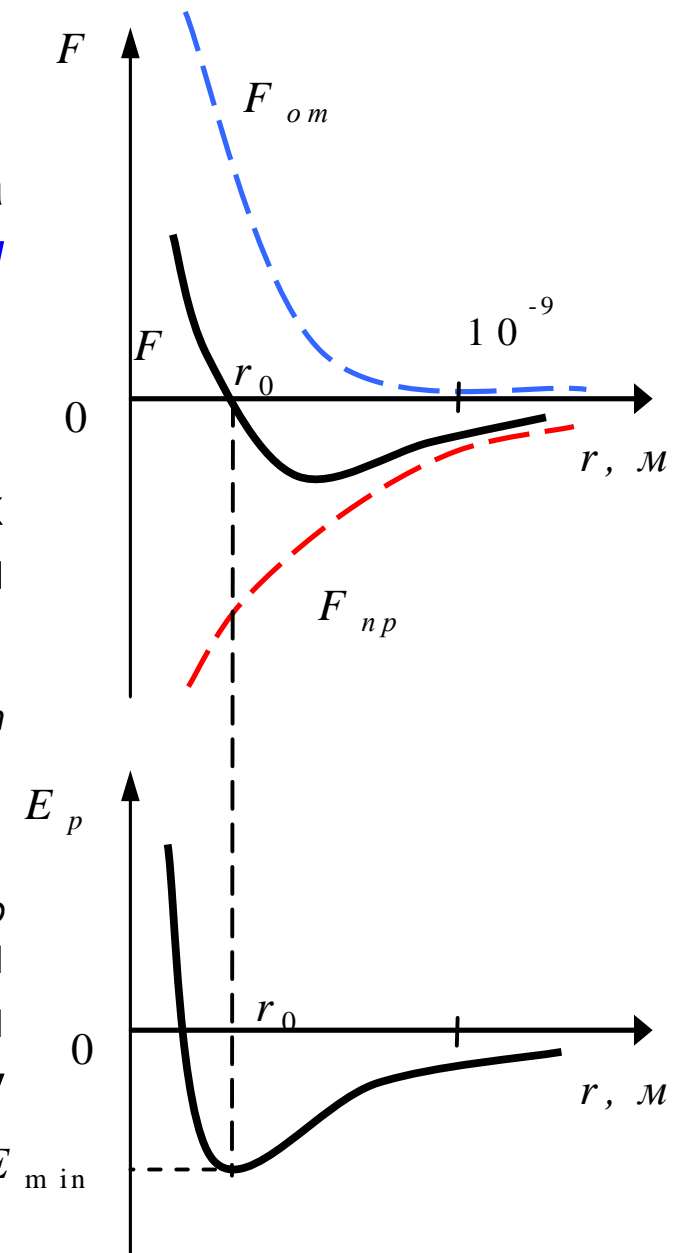
Радиус молекулы $\sim 10^{-10}$ м.

При сближении молекул на расстояние **меньше 10^{-9} м** необходимо учитывать **силы межмолекулярного взаимодействия** (короткодействующие силы).

При малых расстояниях электронные оболочки отталкиваются друг от друга.

Причём **силы отталкивания F_{om} растут быстрее**, чем силы притяжения F_{np} .

На расстоянии $r = r_0$ силы F_{om} и F_{np} уравниваются друг друга и система находится в состоянии **устойчивого равновесия**, которому соответствует минимум потенциальной энергии $E_p = E_{min}$.



Столкновение молекул

- a) Если расстояние между молекулами большое $r \rightarrow \infty$, межмолекулярные силы взаимодействия $F \rightarrow 0$, $E_p = 0$.
- b) Расстояние r уменьшается, возникают силы притяжения между молекулами $F < 0$.

Совершаемая работа

$$dA = Fdr > 0, \quad F < 0, \quad dr < 0, \quad \text{т.к. } d\vec{r} \uparrow \downarrow \vec{r}.$$

Работа совершается за счёт уменьшения потенциальной энергии: $dA = -dE_p \Rightarrow$ потенциальная энергия уменьшается, т.к. $dA > 0$.

E_{\min} определяет работу, которую нужно совершить против сил притяжения для того, чтобы разделить молекулу.

1) $kT \gg E_{\min}$ — газообразное состояние, т.к. тепловое движение молекул значительное и не даёт молекулам сблизиться до r_0 .

2) $kT \ll E_{\min}$ — твёрдое состояние, молекулы притягиваются друг к другу и колеблются около положения равновесия при $r = r_0$, «дальний порядок».

Столкновение молекул

3) $kT \sim E_{\min}$ — жидкое состояние, в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваются местами, но не расходятся на расстояние $r > r_0$, «ближний порядок».

Условия равновесного состояния ТДС:

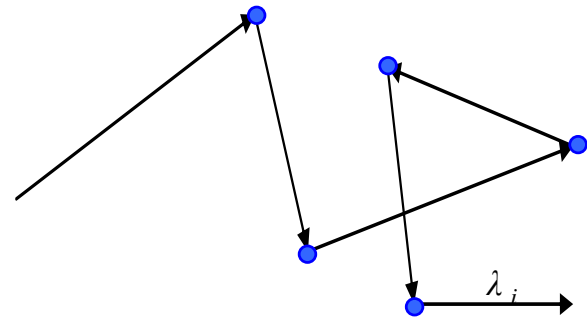
- а) молекулы (в среднем) равномерно распределены по объёму. Это означает, что концентрация молекул постоянна во всех точках, занимаемого объёма;
- б) энергетическое равновесие определяется постоянством температуры, также во всех точках системы, что означает равенство среднеквадратичных скоростей. Для рассматриваемой модели это среднеквадратичные скорости теплового поступательного движения.

Состояния исследуемой ТДС остаётся неизменным сколь угодно долго при неизменных n , T , определяемых, основным уравнением

$$p = nkT$$

Столкновение молекул

Считаем, что все молекулы, кроме одной, неподвижны. Взаимодействие молекул происходит в результате удара.



От удара до удара будет прямая линия, длина которой называется *длина свободного пробега* λ_i .

$$\bar{\lambda} = \frac{\sum \lambda_i}{z}$$

z

число столкновений

$$\lambda_i = v_i t_i$$

Тогда z равно числу молекул в объёме с длиной l , равной пути, пройденному движущейся молекулой за время t , например, за единицу времени (в 1сек).

$$z = N = nV = n \sigma \cdot \underbrace{\bar{v}}_{1 \text{ сек}} t = n \pi d^2 \bar{v} t,$$

полное поперечное
сечение рассеяния

Столкновение молекул

$$\bar{\lambda} = \frac{\sum \lambda_i}{z} = \frac{\bar{v}}{n \pi d^2 \bar{v}} \cdot \frac{t}{t} = \frac{1}{\pi d^2 n} = \frac{1}{\sigma n}$$

Для равновесного состояния

1) введём относительную скорость для наблюдаемой молекулы;

2) равенство среднеквадратичных скоростей

Оба условия выполняются, когда $|\bar{v}_{om}| = v\sqrt{2}$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}, p = nkT \Rightarrow n = \frac{p}{kT}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} = \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma p}.$$

Столкновение молекул

Рассмотрим зависимость длины свободного пробега от температуры и давления

- 1) Зафиксируем $T = \text{const}$. Если увеличить количество частиц (увеличить концентрацию), то λ , очевидно, уменьшится

$$\lambda \sim \frac{1}{p}.$$

- 2) Теперь нагреваем замкнутый фиксированный объем V . тогда V и $m = \text{const}$, T растёт пропорционально давлению, λ меняться, т.к. диаметр молекулы динамический параметр. Наименьшее расстояние, на которое могут сблизиться центры молекул уменьшается при увеличении температуры, следовательно, λ увеличивается.

Для атмосферного воздуха при н.у.: $T = 300 \text{ K}$,
 $p \approx 10^6 \text{ дин/см}^2$, $1 \text{ дин} = g \cdot \text{см/с}^2$, $d \sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\sigma \sim 12 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$

$$\Rightarrow \bar{\lambda} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}, \quad l \gg d, \text{ газ достаточно разрежен.}$$

Явление переноса

При нарушении равновесного состояния ТДС возникают **неравновесные процессы**, называемые **явлениями переноса**, которые изменяют *параметры состояния ТДС во времени и пространстве*. При этом может происходить перенос в пространстве массы, импульса и энергии.

Диффузия

- явление проникновения двух или нескольких соприкасающихся веществ друг в друга.
- Переносится **масса** (**концентрация**)

Внутреннее трение

- свойство, благодаря которому выравниваются скорости направленного движения двух соприкасающихся слоёв.
- Переносится **импульс** (**вязкость**)

Теплопроводность

- перенос энергии от более нагретых областей к менее нагретым.
- Перенос **энергии**

Явление переноса

Модель неравновесной ТДС :

1. Система «Идеальный газ» с известной массой и диаметром молекул .
2. Система изотропна по направлениям.
3. Выполняются законы сохранения массы, импульса, энергии.
4. Неравновесный параметр системы (элементов системы) $\mu(r,v,t)=\mu(r,v)$ не зависит от времени.
5. Процессы в системе протекают непрерывно в пространстве.
6. Элементы системы могут иметь произвольное значение координат и компонент скорости, независимо от других частиц.

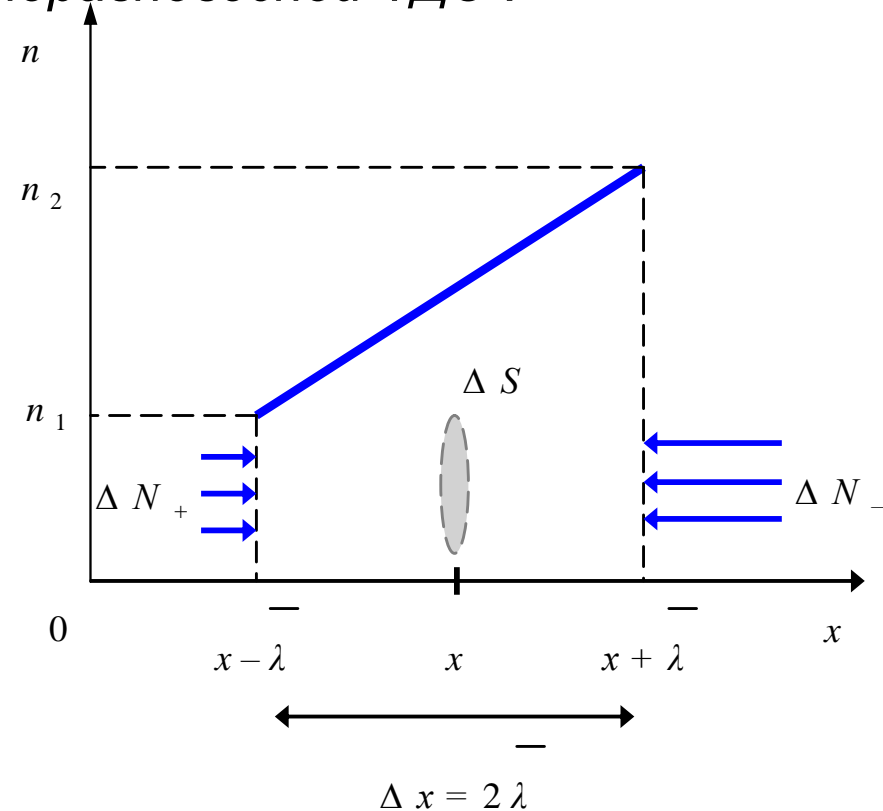
Явление переноса

Математическая модель неравновесной ТДС :

Пусть площадка располагается перпендикулярно оси ОХ в точке x . Значения параметров переноса фиксируем в точках x_1 и x_2 . Это позволяет не учитывать столкновения молекул на пути $x \pm \lambda$.

$$\Delta N_+ = \frac{1}{6} n_1 \bar{v} \Delta S \Delta t$$

$$\Delta N_- = \frac{1}{6} n_2 \bar{v} \Delta S \Delta t$$



$$\begin{aligned} \Delta N &= \Delta N_+ - \Delta N_- = \\ &= \frac{1}{6} (n_1 - n_2) \bar{v} \Delta S \Delta t \end{aligned}$$

Явление переноса

Математическая модель неравновесной ТДС :

При $n_1 = n_2$ имеем **однородную равновесную систему**.

При $n_1 \neq n_2$ имеем процесс несколько процессов

1) **диффузия**

$$\Delta N = \frac{1}{6} \left(\underbrace{n_1 - n_2}_{-\Delta n} \right) \bar{v} \frac{2\bar{\lambda}}{2\bar{\lambda}} \Delta S \Delta t; \quad n_2 > n_1.$$

На расстоянии $\Delta x = 2\bar{\lambda}$ концентрация меняется на

$$\Delta n = n_2 - n_1 : \quad \frac{\Delta n}{2\bar{\lambda}} = \frac{\Delta n}{\Delta x}.$$

Таким образом, можно подсчитать число молекул примеси, проходящее через площадку в единицу времени:

$$\text{Удельный поток молекул } J = \frac{\Delta N}{\Delta S \Delta t} = - \underbrace{\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}}_D \left(\frac{\Delta n}{\Delta x} \right) \quad \text{градиент концентрации}$$

коэффициент диффузии D

Явление переноса

Математическая модель неравновесной ТДС :

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \Rightarrow D \sim \frac{1}{p} \quad \text{при } T = \text{const.}$$

$$J = -D \frac{\Delta n}{\Delta x}$$

закон Фика

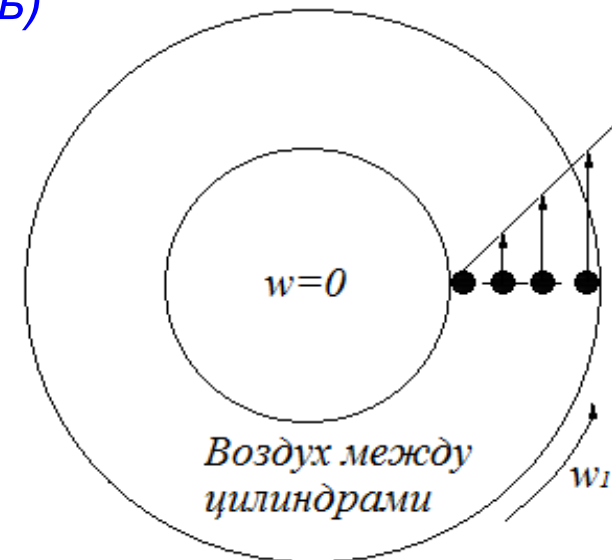
Градиент концентрации характеризует скорость изменения удельного потока и всегда направлен в сторону возрастания функции.

Перенос происходит в сторону уменьшения функции.

2) Внутреннее трение газа (вязкость)

Возьмем два цилиндра различного диаметра, поместим один внутри другого, внешний цилиндр начнем вращать с некоторой скоростью w_1 , внутренний цилиндр покоится.

Через некоторое время внутренний цилиндр также придет в движение и начнет вращаться/



Явление переноса

Математическая модель неравновесной ТДС :

2) Внутреннее трение газа (вязкость)

$$\Delta N_+ = \Delta N_- = \frac{1}{6} n v \Delta S \Delta t \quad \Delta k = F \Delta t = \frac{1}{6} n v \Delta S \Delta t [m u_1 - m u_2]$$

$$\frac{F}{\Delta S} = \frac{1}{6} n v [m u_1 - m u_2] = \frac{1}{6} n v m \frac{-(u_2 - u_1)}{\Delta x} \underbrace{\Delta x}_{2\lambda} = -\frac{1}{3} v \lambda \rho \frac{\Delta u}{\Delta x}$$

удельный поток импульса

$$g_p = -\eta \frac{\Delta v}{\Delta x},$$

динамическая вязкость

градиент скорости

уравнение Ньютона

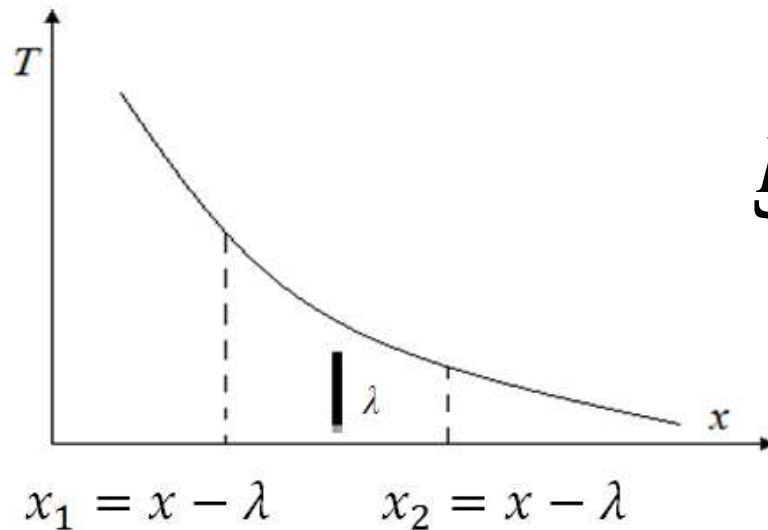
Сила внутреннего трения прямо пропорциональна градиенту скорости направленного движения слоев, или, иными словами, сила внутреннего трения прямо пропорциональна переносимому импульсу направленного движения из слоя в слой.

Явление переноса

Математическая модель неравновесной ТДС :

3) Процесс теплопроводности

Дифференцируя закон Менделеева – Клапейрона, получим



$$\underbrace{pdV}_A + \underbrace{Vdp}_Q = \frac{m}{M} R dT$$

Теплопроводность
(при
непосредственном
контакте)

Конвекция
(перемешивание слоев
жидкости или газа)

Излучение

Явление переноса

Математическая модель неравновесной ТДС :

3) Процесс теплопроводности

При теплопроводности перенос энергии осуществляется непосредственно от частиц с большей энергией к частицам с меньшей в результате соударений. Частицы обладают разной средней энергией

$$\Delta N_+ = \Delta N_- = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t \quad \Delta Q = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t \frac{3}{2} k (T_1 - T_2)$$

$$q = -\frac{1}{6} n \bar{v} \frac{3}{2} k \frac{\Delta T}{\Delta x} 2\lambda \Leftrightarrow q = -\gamma \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

уравнение Фурье

удельный поток тепла

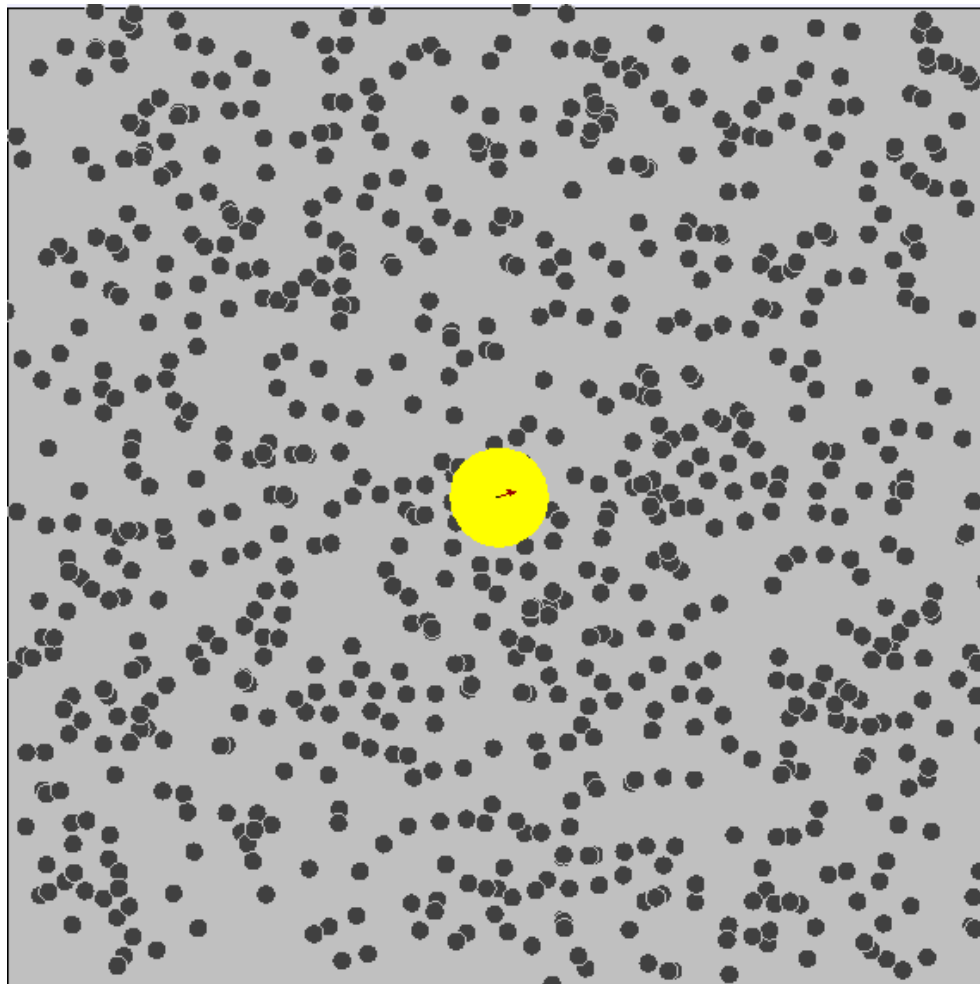
удельная

теплопроводность

вещества

градиент
температуры

Спасибо за внимание!



Полезные ссылки

1. Молекулярная физика. Начало (4 опыта)
<https://www.youtube.com/playlist?list=PLC380EE9E8F2526AA>
2. Явления переноса (7 опытов)
<https://www.youtube.com/playlist?list=PL157D6AC00ECCC3FA>