

## Лекция 14

### Молекулярная физика

#### Вопросы

1. Введение.
2. Основные положения молекулярно-кинетической теории.
3. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории (уравнение Клаузиуса).
4. Уравнение состояния идеального газа (Менделеева - Клапейрона).

#### 1. Введение

**Молекулярная физика и термодинамика** – это разделы физики, в которых изучают макроскопические процессы в телах, состоящих из большого числа атомов и молекул.

Свойства макроскопических тел (материальных объектов, состоящих из очень большого числа частиц), находящихся в различном агрегатном состоянии, можно изучать, пользуясь двумя взаимно дополняющими друг друга методами:

- 1) статистическим (молекулярно-кинетическим);
- 2) термодинамическим.

**Молекулярная физика** – это раздел, в котором изучаются строение и свойства вещества исходя из молекулярно-кинетических представлений.

В  $1\text{см}^3$  газа при нормальных условиях содержится  $2,7 \cdot 10^{19}$  молекул – **число Лошмидта** (при ежесекундном вылете 1 млн молекул из этого объема все они вылетят ~ через 1 млн лет). Такие явления, как давление газа на стенки сосуда, явления переноса, тепловые явления и др., подчиняются законам больших чисел или законам статистики. В основе **статистического метода** применительно к молекулярной физике лежит несколько утверждений:

1. *Совокупность огромного количества молекул имеет такие свойства, каких нет у каждой молекулы в отдельности.* Например, свойствами совокупности молекул являются давление, температура, теплопроводность, вязкость, диффузия и др., но нельзя говорить о давлении, температуре, вязкости одной молекулы.

2. *Существует определенная количественная связь между свойствами коллектива молекул и средними значениями тех физических величин, которые характеризуют поведение и свойства каждой молекулы в отдельности.* Например, средняя кинетическая энергия молекулы газа пропорциональна его абсолютной температуре, являющейся свойством коллектива молекул.

3. *Свойства коллектива молекул являются макроскопическими свойствами, а свойства каждой молекулы в отдельности – микроскопическими. Связь между макроскопическими и микроскопическими свойствами устанавливается на основе теории вероятностей.*

**Термодинамика** – это раздел, в котором изучаются макроскопические свойства систем, способы и формы передачи энергии, равновесные состояния и переходы.

**Термодинамический** (феноменологический) метод исследования отличается от **статистического**: он устанавливает общие связи в макроскопических системах.

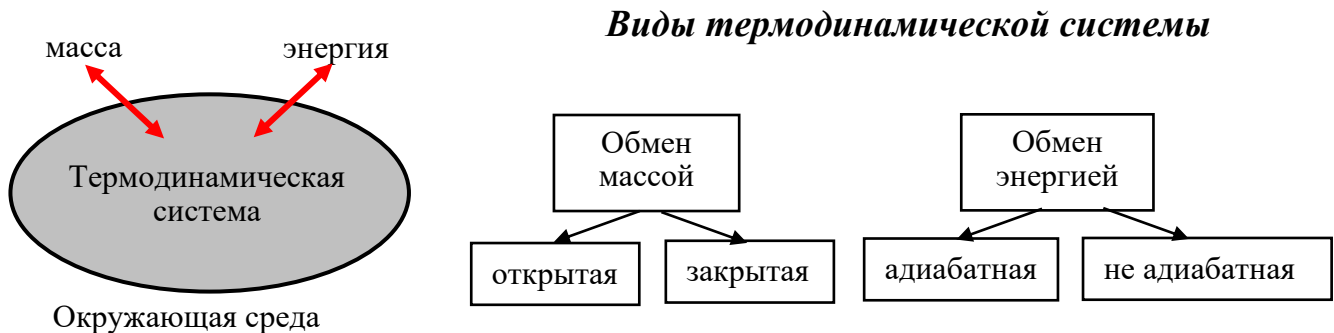


Рис. 1

## 2. Основные положения молекулярно-кинетической теории

**Идеальный газ** – это идеализированная система частиц, обладающая следующими свойствами:

- 1) суммарный собственный объем частиц намного меньше размеров сосуда, в котором они находятся;
- 2) частицы взаимодействуют друг с другом только во время столкновений;
- 3) в промежутках между столкновениями частицы движутся свободно, прямолинейно и равномерно, причем время свободного движения гораздо больше времени взаимодействия;
- 4) столкновение частиц друг с другом и со стенками сосуда подчиняются законам абсолютно упругого столкновения;

Идеальный газ – это лишь простейшая модель газообразного состояния, но этой моделью описываются реальные газы в условиях, близких к нормальным, а также в условиях низкого давления и высокой температуры.

### **Параметры состояния идеального газа**

Состояние идеального газа характеризуется тремя параметрами:

- давлением;
- температурой;
- удельным объемом (плотностью).

1. **Давление** – скалярная величина, характеризующая отношение силы, действующей по нормали к площадке, к величине этой площадки

$$p = \frac{dF_n}{dS}, \left[ \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \rightarrow \text{Па} \right], \quad (1)$$

$$1 \text{ ат} = 1 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2} \approx 1 \cdot \frac{9,8}{10^{-4}} \approx 10^5 \text{ Па} ; 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} .$$

2. **Температура** – скалярная величина, характеризующая интенсивность хаотического поступательного движения молекул, и пропорциональная средней кинетической энергии этого движения.

$$T = \alpha \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle, \quad T = 0 \quad \text{при} \quad \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = 0 \quad (2)$$

### *Температурные шкалы*

Эмпирическая шкала Цельсия ( $t^{\circ}\text{C}$ ):  $1^{\circ}\text{C} = \frac{100 - 0}{100}^{\circ}\text{C};$

Эмпирическая шкала Фаренгейта:  $t^{\circ}\text{F} = 32 + t^{\circ}\text{C} \cdot \frac{212 - 32}{180} = 32 + \frac{9}{5}t^{\circ}\text{C} .$

Пример:  $t = 36,6^{\circ}\text{C}; \quad t^{\circ}\text{F} = 32 + \frac{9}{5} \cdot 36,6 = 97,9^{\circ}\text{F} .$

Абсолютная шкала Кельвина:  $T \text{ K} = t^{\circ}\text{C} + 273,16$

## **2. Удельный объем (плотность)**

$v = \frac{V}{M} \left[ \frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \right]$  – удельный объем это объем вещества массой в 1 кг;

$\rho = \frac{M}{V} \left[ \frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \right]$  – плотность это масса вещества объемом в 1 м<sup>3</sup>;  $\rho \cdot v = 1 .$

### ***Основные положения молекулярно-кинетической теории***

1. Все вещества состоят из атомов или молекул, размеры которых порядка  $10^{-10}$  м.

2. Атомы и молекулы вещества разделены промежутками, свободными от вещества. Косвенным подтверждением этого факта является изменяемость объема тела.

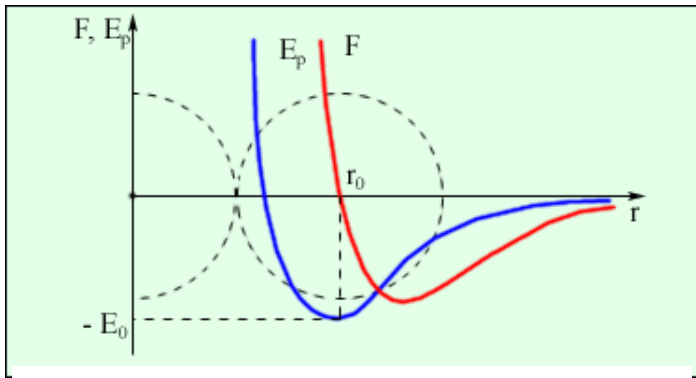


Рис. 2

**3.** Между молекулами тела одновременно действуют силы взаимного протяжения и силы взаимного отталкивания.

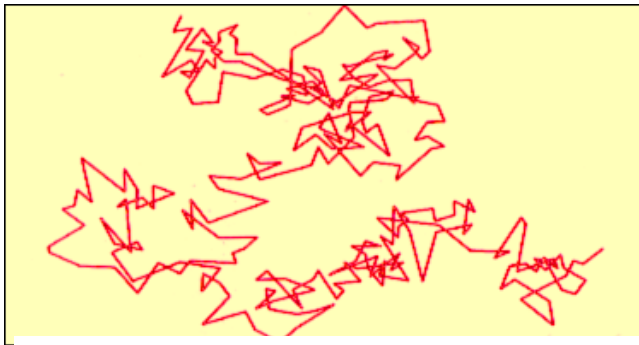


Рис. 3

**4.** Молекулы всех тел находятся в состоянии беспорядочного непрерывного движения. Хаотическое движение молекул называют также тепловым движением.

Скорость движения молекул связана с температурой тела в целом: чем больше эта скорость, тем выше температура. Таким образом, скорость движения молекул определяет тепловое состояние тела – его внутреннюю энергию.

### 3. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории (уравнение Клаузиуса)

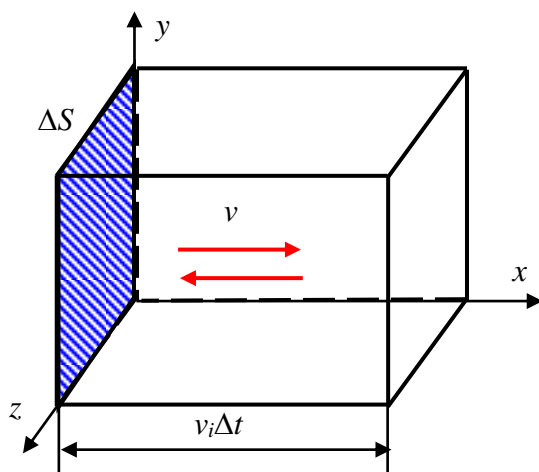


Рис. 4

Вычислим давление, оказываемое молекулами на площадку  $\Delta S$ .

2-й закон Ньютона:

$$\Delta(m\vec{v}) = \vec{F}\Delta t \Rightarrow \Delta(mv) = p\Delta S\Delta t \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p = \frac{\sum \Delta(mv_i)}{\Delta S\Delta t} . \quad (3)$$

Для одной молекулы:

$$\Delta(mv_i) = mv_i - (-mv_i) = 2mv_i . \quad (4)$$

Число молекул в объеме параллелепипеда с основанием  $\Delta S$  и высотой  $v_i\Delta t$ :

$$N = n_i V = n_i \Delta S v_i \Delta t \quad (5)$$

$n = N/V$  – концентрация молекул, равная отношению числа молекул к объему занимаемого ими пространства.

Для молекул, которые передают импульс площадке  $\Delta S$  (в одном из трех взаимно перпендикулярных направлений движется  $1/3$  молекул, половина из них, т.е.  $1/6$  – на площадку  $\Delta S$ )

$$p = \frac{\sum \Delta(mv_i)}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{6} \sum n_i v_i \Delta S \Delta t \frac{2mv_i}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{3} m \sum n_i v_i^2 = \frac{1}{3} mn \sum \frac{n_i v_i^2}{n}$$

$$\sum \frac{n_i v_i^2}{n} = \frac{n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + \dots}{n} = \langle v_{\text{кв}} \rangle^2 \quad \text{– средняя квадратичная скорость молекул}$$

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v_{\text{кв}} \rangle^2 = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle \Rightarrow p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle, \quad (6)$$

$$\langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{m \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2} \quad \text{– средняя кинетич. энергия поступательного движения молекул}$$

**Уравнение Клаузиуса: давление идеального газа численно равно  $2/3$  средней кинетической энергии поступательного движения молекул, находящихся в единичном объеме.**

#### 4. Уравнение состояния идеального газа (Менделеева-Клапейрона)

Это уравнение связывает параметры состояния  $p, T, M, V$ .

$$n = \frac{N}{V}, \quad \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = C \cdot T \Rightarrow p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{\text{пост}} \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} C \cdot T \Rightarrow \frac{pV}{T} = \frac{2}{3} N \cdot C = \text{const}$$

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad \text{– уравнение Менделеева – Клапейрона} \quad (7)$$

**1-й закон Авогадро: киломоли всех газов при нормальных условиях занимают одинаковый объем, равный  $22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ .** (Если температура газа равна  $T_0 = 273,15 \text{ К}$  ( $0^\circ \text{C}$ ), а давление  $p_0 = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , то говорят, что газ находится *при нормальных условиях*.)

$$\frac{p_0 \cdot 22,4}{T_0} = \text{const} = R = 8,314 \left[ \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{К} \cdot \text{моль}} \rightarrow \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \text{К} \cdot \text{моль}} \rightarrow \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \quad \begin{array}{l} \text{универсаль ная} \\ \text{газовая} \\ \text{постоянная} \end{array}$$

### Уравнение Менделеева – Клапейрона для 1 моля газа

$$pV_{\mu} = RT \quad (8)$$

### Уравнение Менделеева – Клапейрона для произвольной массы газа

$$\nu = \frac{M}{\mu} \text{ — число молей. } V = V_{\mu} \cdot \nu, \quad p \frac{V}{\nu} = RT \Rightarrow pV = \nu RT \Rightarrow pV = \frac{M}{\mu} RT \quad (9)$$

**2-й закон Авогадро: киломоли всех газов при нормальных условиях содержат одинаковое число молекул  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  1/кмоль .**

$$pV = \frac{M}{\mu} RT \Rightarrow p = \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V} \Rightarrow (M = m \cdot N; \mu = m \cdot N_A) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p = \frac{m \cdot N}{m \cdot N_A} \frac{RT}{V} = \frac{R}{N_A} \frac{N}{V} T = k \cdot n \cdot T \Rightarrow p = k n T, \quad (10)$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \frac{\text{моль}}{1} \rightarrow \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right] \text{ — постоянная Больцмана.}$$

**Давление идеального газа при данной температуре определяется только числом молекул в единице объема и не зависит от рода молекул.**

### Закон Дальтона для смеси газов

$$p = nkT = (n_1 + n_2 + \dots)kT = n_1 kT + n_2 kT + \dots = p_1 + p_2 + \dots, \Rightarrow p = \sum_i p_i, \quad (11)$$

**давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов, входящих в состав смеси.**

### Частные случаи уравнения Менделеева - Клапейрона

**1.  $T = \text{const} \Rightarrow pV = \text{const}$  — изотермическое состояние (закон Бойля – Мариотта)**

2.  $p = \text{const} \Rightarrow T/V = \text{const}$  – **изобарное состояние** (закон Гей-Люссака)

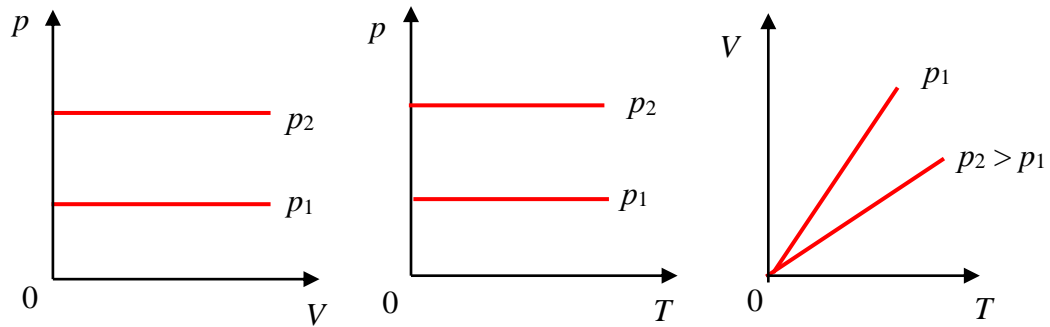


Рис. 6

3.  $V = \text{const} \Rightarrow p/T = \text{const}$  – **изохорное состояние** (закон Шарля)

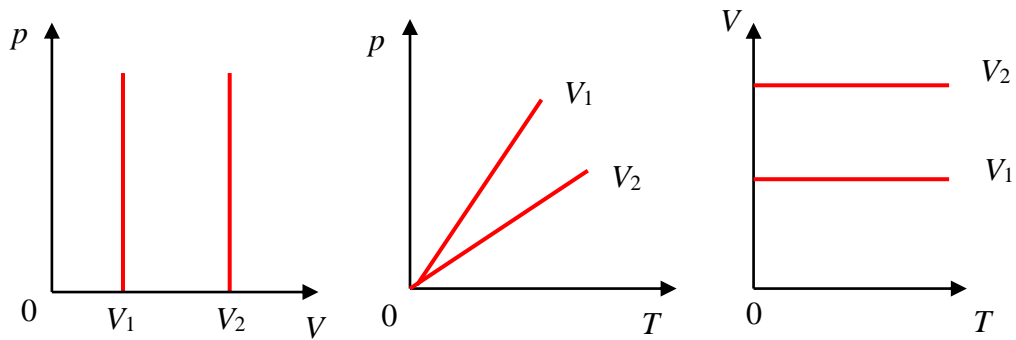


Рис. 7

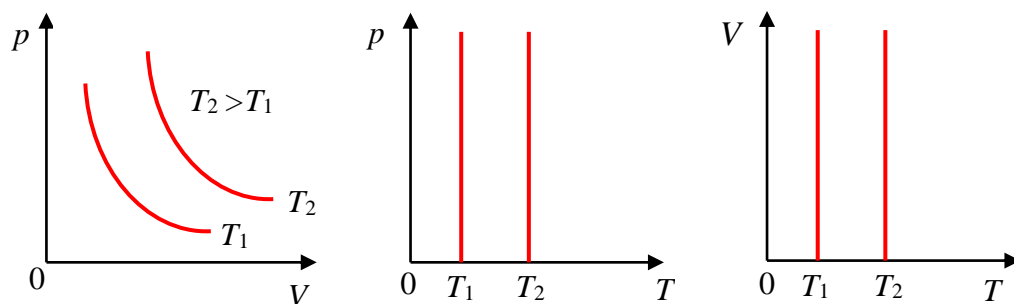


Рис. 5