

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

## ГАЗЫ

“Атомный вес” – относительная масса атома (Джон Дальтон, 1803)

“Молекулярный вес” – относительная масса молекулы

Что считать за ЕДИНИЦУ массы?

$$1 \text{ а.е.м.} \equiv M(^{12}\text{C})/12 = 1.6605402_{10} \cdot 10^{-24} \text{ г} = 931.494028_{23} \text{ МэВ}/c^2$$

(Раньше была “кислородная” а еще раньше – “водородная” единица)

“Граммом” – такое количество данного элемента, масса которого, выраженная в граммах, численно равна его атомному весу.

“Граммолекула”  $\equiv$  моль – такое количество данного вещества, масса которого, выраженная в граммах, численно равна его молекулярному весу.

$\Rightarrow$  Граммом любого элемента содержит одно и то же число атомов, а граммолекула – число молекул. Какое? Ответ: число Авогадро  $N$ .

$$N = 6.02214179_{30} \cdot 10^{23} \text{ 1/моль} \text{ – сейчас-то знаем!}$$

Итальянский граф Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e Cerreto – учитель физики в гимназии (1811): при одинаковых условиях в равных объемах газов содержится одинаковое число молекул. (Позднее стал профессором физики в Туринском университете).

Роберт Браун (R.Brown), 1827 г.:  $\exists$  движение макрочастиц под ударами отдельных молекул  $\Rightarrow$  молекулы  $\exists$  и они не такие уж безумно малые.

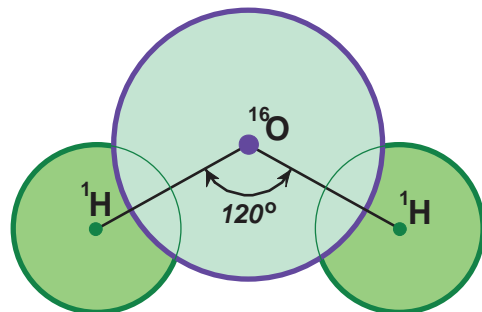
Прикинем, каковы размеры 1 молекулы воды:

молекулярный вес  $\mu(\text{H}_2\text{O}) \simeq 18 \text{ г/моль}$

$\Rightarrow$  масса  $m = \mu/N \simeq 3 \cdot 10^{-23} \text{ г}$

$\Rightarrow$  объем  $V = \rho m \simeq 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$

$\Rightarrow$  “диаметр”  $d \sim \sqrt[3]{V} \simeq 3.1 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3.1 \text{ \AA}$



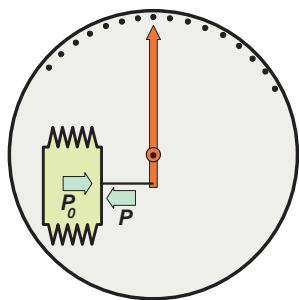
Во всяком веществе  $\exists$  непрерывное хаотичное движение молекул, зависящее лишь от температуры. Точнее, температура – это и есть мера хаотичного движения молекул. **Молекулярно-кинетическая теория.**

Но сначала рассмотрим эмпирические закономерности в газах.

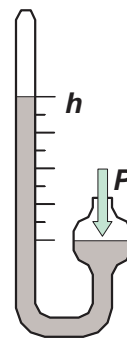
## Закон Бойля-Мариотта (частный случай з.М-К)

Свойство газов: они целиком занимают сосуд, в котором заключены, и давят на стенки. **Давление** – физ. величина = силе, действующей нормально на единицу площади:

$$p = \frac{f_n}{S}$$



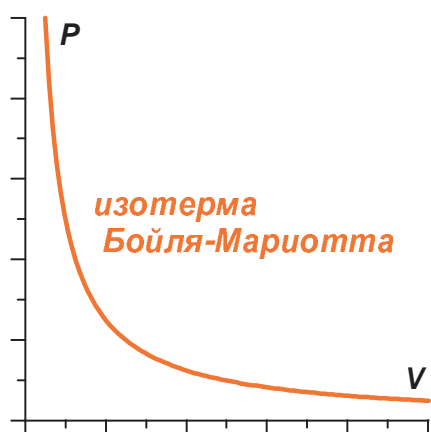
Приборы для измерения давления подразделяются по диапазону: барометры ( $P \sim 1$  ат.), манометры ( $P > 1$  ат.), вакуумметры ( $P < 1$  ат.); по конструкции: анероиды, жидкостные (ртутные), пьезоэлектрические, ...



Единицы измерения давления:

- CGS:  $[f] = \text{дина}$ ,  $[S] = \text{см}^2 \Rightarrow [p] = \text{дина/см}^2$
- SI:  $[f] = \text{Н}$ ,  $[S] = \text{м}^2 \Rightarrow [p] = \text{Паскаль} = \text{Н/м}^2 = 10 \text{ дин/см}^2$
- (несистемная): 1 мм ртутного столба (1 Торр)
- (несистемная): 1 атмосфера = 760 мм рт.ст.  $\simeq 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$
- (несистемная): 1 бар =  $10^5 \text{ Па} \simeq 0.987 \text{ ат.}$
- (допотопная): 1 PSI = 1 Pound per Square Inch (фунт на кв.дюйм)

Итак, шотландец Robert Boyle (1662) и француз Edme Mariotte (1676)



независимо друг от друга обнаружили, что для данной массы газа при постоянной температуре давление газа меняется обратно пропорционально его объему (т.е., газы – упруги!):

$$pV = \text{const}$$

При очень больших давлениях это перестает работать (до нуля газ не сжимается).

Другой важный параметр – **температура**. Многие свойства тел меняются при нагревании  $\Rightarrow$  можно их использовать для измерения  $T$ . Расширение жидкости: ртутный и спиртовой термометры; расширение твердого тела: биметаллический термометр; электрические свойства: термопара, термистор; излучательные свойства: пирометр.

Единица измерения – 1 градус. Какой? Градусы бывают разные...

- Шкала Реомюра: Франция, 1730. Уже давно не используется.

$$\begin{cases} 1^\circ \equiv [T(\text{кипения воды}) - T(\text{таяния льда})] / 80 \\ 0R \equiv T(\text{таяния льда}) \end{cases}$$

- Шкала Цельсия: Швеция, 1742. Широко используется в быту.

$$\begin{cases} 1^\circ \equiv [T(\text{кипения воды}) - T(\text{таяния льда})] / 100 \\ 0C \equiv T(\text{таяния льда}) \end{cases}$$

- Шкала Фаренгейта: Германия, 1724. Используется только в США, Канаде и Ямайке.

$$1) \begin{cases} 1^\circ \equiv [T(\text{тела человека}) - T(\text{таяния льда с солью})] / 100 \\ 0F \equiv T(\text{таяния льда с солью}) \end{cases}$$

$$2) \begin{cases} 1^\circ \equiv [T(\text{кипения воды}) - T(\text{таяния льда})] / 180 \\ 32F \equiv T(\text{таяния льда}) \end{cases}$$

- Абсолютная шкала. Единица – 1 Кельвин (названа в честь англ. физика Дж.Томсона (=лорд Кельвин). Используется в науке.

$$1K \equiv [T(\text{кипения воды}) - T(\text{таяния льда})] / 100$$

Явление с характерной температурой	Абс.шкала $K$	Цельсий $^\circ C$	Фаренгейт $^\circ F$
Абсолютный ноль	0	−273.15	−459.67
Кипение азота	77.4	−195.75	−320.35
Плавление льда с солью	255.37	−17.78	0
Плавление льда	273.15	0	+32
Тело человека	~ 310	~ +36.6	+98.2
Кипение воды	373.15	+100	212

1877 г. Международный Комитет мер и весов: **Постулировалось**, что давление линейно меняется с температурой:  $p_t = p_0(1 + \alpha t)$  – и было предложено это и использовать как термометр. Для шкалы Цельсия коэф-т  $\alpha$  оказался  $\simeq 0.0036613$  град $^{-1}$ . Сегодня известно, что выбор был удачным: Н<sub>2</sub> действительно ведет себя по этой формуле в широком  $T$ -диапазоне. Как ведут себя остальные газы?

Эмпирические законы Гей-Люссака (Joseph Louis Gay-Lussac, 1778-1850):

1. при постоянном объеме и массе газа его давление  $\propto$  температуре

$$p_t = p_0(1 + \alpha_p t), \text{ где } \alpha_p - \text{термический коэффициент давления}$$

2. при постоянном давлении и массе газа его объем  $\propto$  температуре

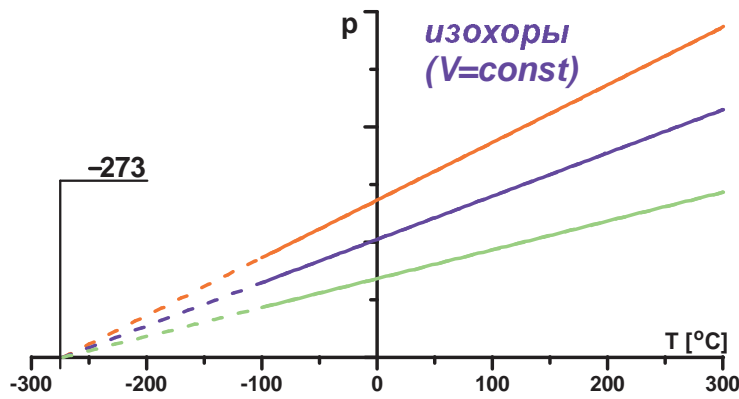
$$V_t = V_0(1 + \alpha_v t), \text{ где } \alpha_v - \text{термический коэф-т объемного расширения}$$

Второй закон еще называют законом Шарля (Jaques Charles, 1746-1823; изобрел водородный воздушный шар).

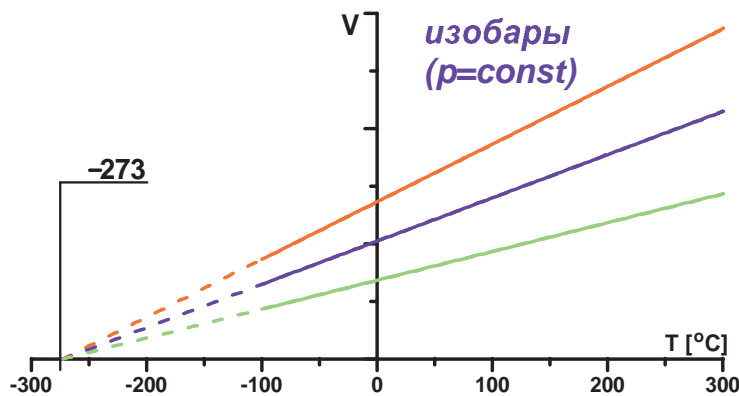
Для водорода эти 2 закона выполняется точно (по определению), а для остальных – не очень. Например,  $pV = \text{const.}$ ,  $\alpha_p = \alpha_v$

Газ	$pV$					$\alpha_p$ $\times 10^3$	$\alpha_v$ $\times 10^3$
	1 ат	100 ат	200 ат	500 ат	1000 ат		
H <sub>2</sub>	1.0000	1.0690	1.1380	1.3565	1.7200	3.6613	3.6600
N <sub>2</sub>	1.0000	0.9941	1.0483	1.3900	2.0685	3.6744	3.6732
O <sub>2</sub>	1.0000	0.9265	0.9140	1.1560	1.7355		
воздух	1.0000	0.9730	1.0100	1.3400	1.9920	3.6750	3.6760
CO <sub>2</sub>						3.7262	3.7414
He						3.6601	3.6582

При очень больших давлениях отступления еще сильнее. Объем азота при 15 000 ат. в 16 раз больше расчетного.



По закону Гей-Люссака, все изохоры для разного количества газа пересекаются в одной точке. Для разных газов – тоже. Эта особая точка соответствует  $t = -273^\circ\text{C}$ . Изобары ведут себя так же.



Если абстрагироваться от возможных небольших отклонений, то в первом приближении законы Б-М и Г-Л соблюдаются хорошо.

Идеальный газ – гипотетический газ, для которого они выполнялись бы строго.

Если перейти к абсолютной температуре  $t \rightarrow T$  (то есть, от градусов Цельсия к Кельвинам), то все уравнения упрощаются

Бенуа Поль Эмиль Клапейрон (1834):

$$\frac{pV}{T} = \text{const.} \quad (1)$$

здесь константа зависит от того, сколько взято газа и какого. Как уже говорилось, по закону Авогадро, моль любого газа при одинаковых условиях занимает один и тот же объем. **Молярный объем**:  $V_0$  – объем, занимаемый одним молем газа.

Д.И.Менделеев (1874) все это объединил и получил уравнение Клапейрона-Менделеева, то есть, уравнение состояния идеального газа:

$$pV_0 = RT \quad (2)$$

$R$  – Универсальная газовая постоянная. Чему она равна? Посчитаем:

$$R = pV_0/T \simeq 1 \text{ ат} \cdot 22.4 \text{ л} / 273 \text{ град.} \simeq 0.082 \text{ л ат/град/моль}$$

Более точно:  $R = 8.31441_{26} \text{ Дж/моль/К} = 8.31441_{26} \cdot 10^7 \text{ эрг/моль/К}$

Если у нас не 1 моль газа, а, например,  $m$  граммов при молекулярном весе  $\mu$ , то формула несколько изменится.  $m$  граммов – это  $\frac{m}{\mu}$  молей, и они занимают объем  $V = V_0 \cdot \frac{m}{\mu}$ , поэтому

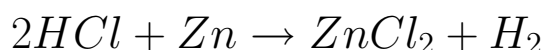
$$pV = \frac{m}{\mu}RT$$

Например, найдем плотность воздуха при 1 атмосфере и 27°C:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p\mu}{RT} = 1\text{ат} \cdot \frac{29 \text{ г. град моль}}{\text{моль} \cdot 0.082\text{л ат} \cdot 300\text{град}} \cdot \frac{1}{1} \simeq 1.17 \frac{\text{г}}{\text{л}} = 1.17 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 1.17 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3}$$

То есть, плотность газов  $\sim$  на 3 порядка  $<$  плотности воды.

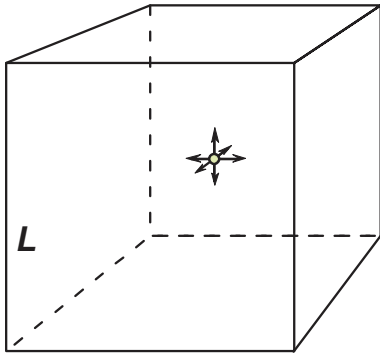
Еще задачка: сколько нужно молей водорода, чтобы наполненный им шар смог поднять человека?  $\mu(H_2)=2$ , а для воздуха  $\mu=29$ , поэтому выталкивающая сила  $= \frac{29-2}{29}$  от веса воздуха. Считая, что масса человека + масса оболочки = 100 кг, и вспомнив, что 1 м<sup>3</sup> воздуха весит 1.17 кг, получим, что водородный шар объемом 1 м<sup>3</sup> может поднять  $\frac{29-2}{29} \cdot 1.17 \simeq 1.09$  кг, а для поднятия 100 кг нужно, соответственно, 92 м<sup>3</sup> ( $\varnothing$  5.6 м) или  $\frac{92000}{22.4} \cdot \frac{273}{300} \simeq 3738$  молей. Если пытаться получить водород из реакции



то нужно 250 кг цинка и 270 кг соляной кислоты. Лучше сразу забыть и купить на сэкономленные деньги авиабилет.

### Основные представления кинетической теории газов.

Поскольку при н.у. газы в 1000 раз менее плотны, чем жидкости, то расстояния между молекулами в  $\sqrt[3]{1000} \simeq 10$  раз больше их размеров. Молекулы упруго соударяются друг с другом и со стенками.  $\Rightarrow$  распространение на весь объем и диффузия. Удары по стенкам  $\Rightarrow$  давление (идея Д.Бернулли, 1738, СПб). Дальнейшее развитие – лишь во второй половине XIX века. (Клаузиус, Больцман, Максвелл).



Рассмотрим маленький кубический объем  $V=L^3$  с  $n$  молекулами. Считаем, что  $\frac{n}{3}$  молекул летает  $\parallel$  оси  $x$  между левой и правой стенками,  $\frac{n}{3}$  —  $\parallel$  оси  $y$  между передней и задней, и  $\frac{n}{3}$  —  $\parallel$  оси  $z$  между верхней и нижней стенками. При упругом ударе об стенку молекула передает ей импульс  $2mv$ . Период ударов — это время, чтобы слетать туда и обратно:  $\Delta t = 2L/v$ .

Регулярная мгновенная передача импульса  $2mv$  с периодом  $\Delta t$  равносильна тому, как если бы в течение этого времени действовала постоянная маленькая сила  $\Delta f$ , сообщая стенке тот же импульс за то же время:  $\Delta f \cdot \Delta t = 2mv$ . Подставив значение  $\Delta t = 2L/v$ , получим для вклада от одной  $i$ -ой молекулы:  $\Delta f_i = mv_i^2/L$ . Если у нас имеется  $j = n/3$  таких молекул, каждая с какой-то своей скоростью, то суммарное давление на стенку определится суммой всех сил  $\Delta f_i$ :

$$p = \frac{F}{S} = \frac{\sum_{i=1}^j \Delta f_i}{L^2} = \frac{1}{L^3} \sum_{i=1}^j mv_i^2$$

Обратим внимание, что среднюю кинетическую энергию молекул можно определить как

$$\bar{w} = \frac{1}{j} \sum_{i=1}^j \frac{mv_i^2}{2}$$

Тогда предыдущее выражение превращается в  $p = \frac{2j}{L^3} \bar{w}$ , а если обозначить за  $n_0$  число молекул в единице объема:  $n_0 = n/L^3 = 3j/L^3$ , то

$$p = \frac{2}{3} n_0 \bar{w} \quad - \text{основная формула кинетической теории газов}$$

Если домножим обе части на молярный объем и учтем, что  $n_0 V_0 = N$ , то

$$pV_0 = \frac{2}{3} N \bar{w} \quad \text{но из ур. К-М:} \quad pV_0 = RT$$

поэтому можно выразить значение средней энергии через температуру:

$$\bar{w} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T = \frac{3}{2} k T \quad (3)$$

где  $k = R/N$  — постоянная Больцмана (Ludwig Eduard Boltzmann, 1844–1906, Вена)

$$\text{Численное значение: } k = \begin{cases} 1.3806504_{24} \cdot 10^{-23} & \text{Дж/К} \\ 1.3806504_{24} \cdot 10^{-16} & \text{эрг/К} \\ 8.617343_{15} \cdot 10^{-5} & \text{эВ/К} \end{cases}$$

Посмотрим, сколько молекул в единице объема при н.у.:

$$n_0 = \frac{p}{kT} = 2.6867774_{47} \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3} = 2.6867774_{47} \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \quad - \text{ число Лошмидта}$$

Итак, важный вывод:

температура однозначно определяется средней кинетической энергией поступательного движения молекул.

Задача: какова средняя энергия и скорость молекул  $\text{N}_2$  при разных  $T$  ?

Решение:

$$\bar{w} = \frac{3}{2} k T, \quad v_T \equiv \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{2\bar{w}}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{mN}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3kNT}{\mu}}$$

$T = 0.01K :$	$\bar{w} = 1.29 \text{ мкэВ}$	$v_T = 3 \text{ м/с}$
$T = 4K :$	$\bar{w} = 0.52 \text{ мэВ}$	$v_T = 60 \text{ м/с}$
$T = 300K :$	$\bar{w} = 0.04 \text{ эВ}$	$v_T = 517 \text{ м/с}$
$T = 5760K :$	$\bar{w} = 0.74 \text{ эВ}$	$v_T = 2300 \text{ м/с}$

Вспомним основную формулу: 
$$p = \frac{2}{3} n_0 \bar{w}$$

Что если молекулы – не одинаковы?  $n_0 = n_{0A} + n_{0B} + n_{0C} + \dots$  Каждый газ давит на стенки сам по себе, независимо от остальных. Поэтому

Закон Дальтона (John Dalton, 1766-1844, UK): Сумма **парциальных** давлений идеальных газов равна давлению всей газовой смеси.

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots$$

Следствие: если разные идеальные газы при одинаковых условиях ( $p, T$ ) смешать, то давление не изменится, а объемы сложатся.



Мы видели, что  $T$  – это кинетическая энергия поступательного движения молекул. Но у молекул может быть еще **энергия вращения**, а также **энергия колебаний**!

**Число степеней свободы** – число координат, необходимых для полного описания положения тела в пространстве. Для материальной ТОЧКИ хватит трех –  $x, y, z$ . Для ТЕЛА надо еще 3: две для задания оси вращения ( $\angle \vartheta$  и  $\angle \varphi$ ), и одна – для угла поворота  $\angle \xi$ . Если еще возможны смещения (колебания) отдельных частей тела, то для этого нужны еще дополнительные координаты.

Ни одно из движений не имеет преимущества  $\Rightarrow$  ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ: **На каждую степень свободы молекулы в среднем приходится одно и то же количество энергии  $\bar{w}/3 = \frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}RT$ .**

Пусть газ имеет  $i$  степеней свободы. Внутренняя энергия 1 моля газа:  $U_0 = N \frac{i}{2} \frac{R}{N} T = \frac{i}{2} RT$  – зависит только от  $T$ , но не от  $V$  или  $p$ .

**Удельная теплоемкость ( $c$ ) и молярная теплоемкость ( $C$ )** – количество тепла, которое надо сообщить 1 (кило)грамму или 1 моль вещества, чтобы его  $T$  увеличилась на  $1^\circ$ .

$$C = \mu c$$

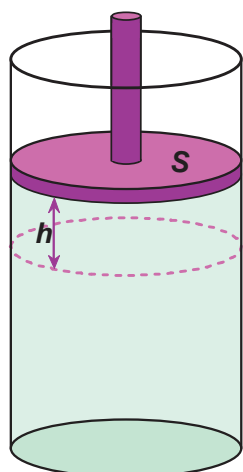
Результат, оказывается, зависит от того, **КАК** происходит нагревание!

Например, нагреваем 1 моль газа при постоянном объеме  $V$ . Поскольку работа при этом не совершается, то все тепло идет на увеличение  $U$ :

$$\Delta U_0 = \frac{i}{2} R(T + 1) - \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} R \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{i}{2} R; \quad c_V = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu}$$

Поскольку количество тепла принято измерять в калориях (1 г воды от  $19.5$  до  $20.5^\circ\text{C}$ ), то  $\exists$  соотношение:  $1 \text{ кал} \approx 4.184 \text{ Дж}$ . Можно пересчитать:

$$R = 8.31441 \text{ Дж/моль/К} \simeq 1.986 \text{ кал/моль/К}$$



Теперь нагреем 1 моль газа при постоянном давлении  $p$ . Газ расширится и сдвинет поршень на расстояние  $h$ , совершив работу  $A = f \cdot h = p \cdot S \cdot h = p \cdot \Delta V$ . Поскольку молярный объем при температуре  $T$  составлял  $V_0 = RT/p$ , а после нагрева до температуры  $T + 1$  стал  $V'_0 = R(T + 1)/p$ , то  $\Delta V = R/p$ , а совершенная работа  $A = p\Delta V = R$ .

Итак, при постоянном давлении теплоемкость выше, т.к. тепло идет не только на нагрев, но еще и на работу по расширению:

$$C_p = C_V + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

Если обозначить буквой  $\gamma$  отношение теплоемкостей  $C_p/C_V \equiv \gamma$ , то видно, что оно зависит только от числа степеней свободы:  $\gamma = \frac{i+2}{i} = 1 + 2/i$ .

Для одно-атомных молекул должно быть:

$$i = 3 \quad C_V = \frac{3}{2}R = 2.98 \text{ кал/моль/К}; \quad C_p = \frac{5}{2}R = 4.97 \text{ кал/моль/К}$$

для двух-атомных:

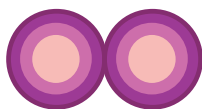
$$i = 5 \quad C_V = \frac{5}{2}R = 4.97 \text{ кал/моль/К}; \quad C_p = \frac{7}{2}R = 6.95 \text{ кал/моль/К}$$

для трех-атомных:

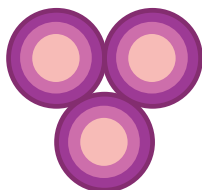
$$i = 6 \quad C_V = \frac{6}{2}R = 5.96 \text{ кал/моль/К}; \quad C_p = \frac{8}{2}R = 7.94 \text{ кал/моль/К}$$



**$i = 3$**

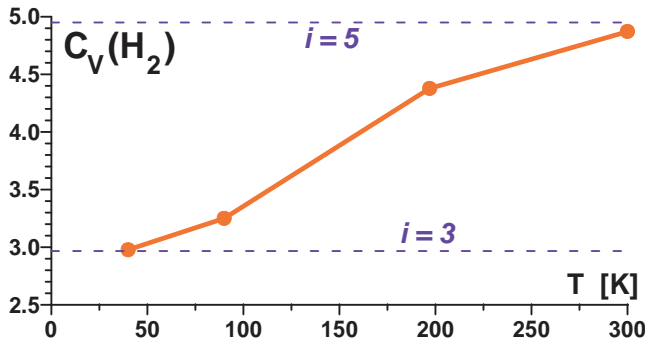


**$i = 5$**



**$i = 6$**

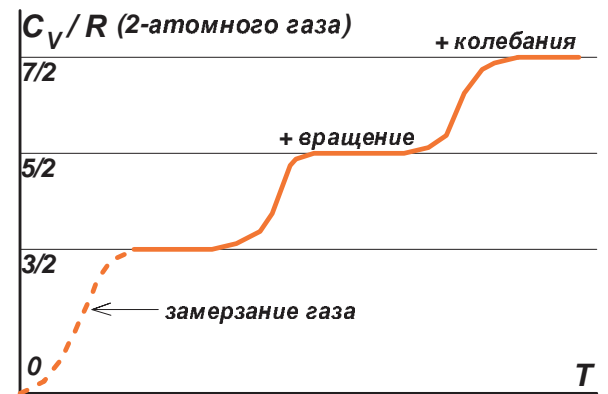
газ	$C_V$	$C_p$	$\gamma$	$i$
He	2.98	5.00	1.67	2.99
Ar	2.98	5.07	1.65	3.07
H <sub>2</sub>	4.87	6.87	1.41	4.88
N <sub>2</sub>	4.96	6.84	1.41	4.88
O <sub>2</sub>	4.99	6.90	1.38	5.22
CO	5.01	7.01	1.40	5.01
H <sub>2</sub> O	6.65	8.65	1.30	6.65
CH <sub>4</sub>	6.51	8.51	1.31	6.51
CHCl <sub>3</sub>	15.2	17.2	1.13	15.2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	18.9	20.9	1.11	18.9



В действительности, теплоемкость растет с температурой. А с охлаждением степени свободы как бы "вымораживаются". Причина: вращательная и колебательная энергии квантуются, и при низкой  $T$  их просто нет. Колебания

сказываются либо при совсем высокой  $T$ , либо при сложном строении молекул (тогда квант мал по величине).

Например: двухатомный газ при комнатной  $T$  имеет  $5/2$ . При охлаждении сначала пропадает вращение ( $5/2 \rightarrow 3/2$ ), а затем заз замерзает, и вообще движение пропадает ( $3/2 \rightarrow 0$ ). При нагревании, наоборот, появляется возможность колебаний ( $5/2 \rightarrow 7/2$ ).



Да еще происходит частичная диссоциация  $\Rightarrow$  вместо одной 2-атомной молекулы с  $7/2$  возникают две 1-атомные ( $3/2 + 3/2 = 6/2$ )...