

# Лекция 7

## 2. Молекулярная физика

### 2.1. Основные положения

Молекулярно-кинетическая теория газов (МКТ).

Идеальный газ. Основное уравнение МКТ (Клазиуса).

Средняя квадратичная скорость. Температура.

Уравнение состояния идеального газа. Скорость теплового движения молекул. Опыт Штерна.

Распределение Максвелла. Законы Дальтона, Авогадро, Клапейрона, Менделеева-Клапейрона.

## **Макроскопические системы.**

Молекулярная физика изучает макроскопические системы – объекты, построенные из очень большого числа частиц.

Статистический метод – усредненные значения величин.

Термодинамический метод – интегральные энергетические характеристики.

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

1. Вещество состоит из мельчайших частиц, находящихся на некотором расстоянии друг от друга.

2. Все частицы (атомы или молекулы) находятся в постоянном хаотическом (тепловом) движении.

3. Молекулы связаны друг с другом силами молекулярного взаимодействия – притяжения и отталкивания.

## **Молекула**

Молекулой называется мельчайшая частица вещества, сохраняющая его свойства.

## **Атом**

Атомом называется мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства.

Диаметр атомов имеет порядок  $10^{-10}$  м.

## **Опытное обоснование движения и взаимодействия молекул**

1. Растекание капельки масла (объемом  $1 \text{ мм}^3$ ) на поверхности воды в пятно площадью не более  $0,6 \text{ м}^2$ , что позволяет определить диаметр молекулы около  $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ .
2. Броуновское движение — наблюдаемое в микроскоп непрерывно хаотическое тепловое движение взвешенных в жидкости или газе твердых частиц.
3. Диффузия – явление перемешивания газов, жидкостей и твердых тел при непосредственном контакте (распространение запахов, растворение, испарение жидкости).
4. Наличие сил упругости в твердых телах.
5. Современная электронная микроскопия.

## **Атомная единица массы**

$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 \text{ массы атома углерода} = 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ .

## **Относительная молекулярная (атомная) масса**

Относительной молекулярной ***M*** (атомной ***A***) массой вещества называется отношение массы молекулы (атома) данного вещества к  $1/12$  массы атома углерода (атомной единице массы).

## **Количество вещества**

Количество вещества, в котором содержится столько же молекул или атомов, сколько атомов содержится в углероде массой 0,012 кг, называется грамм-молекулой (молем) вещества.

## **Грамм-молекула (моль) вещества**

Грамм-молекулой (молем) вещества называется такое количество данного вещества, масса которого, выраженная в граммах, численно равна молекулярному весу данного вещества.

## **Молярная масса**

Молярной массой  $\mu$  вещества называют массу вещества, взятого в количестве одного моля.

## **Постоянная Авогадро**

В одном моле любого вещества содержится одно и тоже число молекул, а именно столько же, сколько атомов в 12 г углерода.

Это число атомов называют постоянной Авогадро  $N_A$ .

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

## **Нахождение массы молекул**

Для нахождения массы молекулы данного вещества нужно молярную массу разделить на число Авогадро.

$$m_0 = \frac{\mu}{N_A}$$

## Нахождение количества вещества

### (числа молей)

Для нахождения количества вещества нужно число молекул, содержащихся в данном теле, разделить на число Авогадро, или же массу тела разделить на его молярную массу.

$$v = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu}$$



Лоренцо Романо  
Амедео Карло  
Авогадро,  
граф ди Куаренья  
и Черрето  
1766-1856

## Свойства газов

1. В газах расстояния между атомами и молекулами во много раз больше размеров самих молекул.
2. Молекулы с огромными (сотни м/сек) скоростями двигаются в пространстве.
3. Сталкиваясь, молекулы отскакивают друг от друга подобно бильярдным шарам (средняя длина свободного пробега при температуре 0 °С и атмосферном давлении  $\sim 10^{-5}$ – $10^{-6}$  см; в очень разряженных – электрических лампочках – до десятков см).
4. Силы притяжения настолько слабы, что не могут удержать молекулы друг возле друга. Поэтому газы могут неограниченно расширяться, не сохраняя ни формы, ни объема. Объем сосуда в десятки тысяч раз больше объема занимаемого самими находящимися в нем молекулами.
5. Механические удары молекул о стенки сосуда создают давление газа.

## **Идеальный газ**

Идеальным газом считается такая макросистема, частицы которой упруго взаимодействуют между собой только во время столкновения, причем их объем пренебрежимо мал по сравнению с объемом пространства.

В промежутках между столкновениями частицы двигаются свободно и прямолинейно, а время свободного движения много больше времени взаимодействия.

Упорядоченное движение частиц полностью отсутствует.

То, что силовым взаимодействием молекул можно пренебречь, означает что кинетическая энергия движения молекул много больше потенциальной энергии их взаимодействия.

## **Макроскопические параметры газа**

Макроскопическими параметрами называются величины, характеризующие состояние макроскопических тел без учета их молекулярного строения.

Основными макроскопическими параметрами газа считаются: масса газа  $m$ , объем  $V$ , давление  $p$  и температура  $T$ .

К параметрам можно отнести также плотность газа  $\rho$  и, для смесей, концентрацию  $n$  отдельных компонент.

## Давление газа

Давлением газа называют среднюю силу ударов молекул о тело (стенку), отнесенную к единице ее поверхности.

## Уравнение состояния газа

Уравнением состояния называется соотношение, связывающее между собой параметры состояния газа.

## Давление идеального газа на стенку

Вычислим давление газа  $p$  на стенку сосуда площадью  $\Delta S$ , перпендикулярную координатной оси  $x$ . Пусть скорость молекулы  $v$ . Нас будет интересовать только составляющая скорости  $v_x$  вдоль оси  $x$ . Но в 3-мерном пространстве

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

причем  $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$ , поэтому

$$v_x^2 = \frac{1}{3} v^2$$

Предположим, молекула подлетела к стенке, упруго ударилась об нее и отразилась. Импульс молекулы равен:  $(m_0 v_x)$

При упругом ударе значение импульса изменится на противоположное:  $(-m_0 v_x)$

Изменение импульса молекулы  $\Delta(m_0 v_x) = m_0 v_x - (-m_0 v_x) = 2m_0 v_x$

Согласно второму закону Ньютона:

$$F \Delta t = 2m_0 v_x$$

Теперь оценим число молекул, способных за то же самое время достичь стенки и удариться о нее – очевидно, те которые находятся в объеме равном  $v_x \Delta S \cdot \Delta t$ . При концентрации молекул (их числе в единице объема)  $n$  это число составит:

$$N = \frac{1}{2} n v_x \Delta S \cdot \Delta t$$

Таким образом, полная сила (все молекулы), действующая на стенку

$$F = n m_0 v_x^2 \Delta S$$

Среднее (по всем молекулам) давление:

$$p = \frac{F}{\Delta S} = n m_0 \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2}$$

Здесь  $\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}$

**Средняя кинетическая энергия молекул**

Обозначив среднюю кинетическую энергию молекул

$$\overline{E} = \frac{m_0 \overline{v^2}}{2}$$



$$p = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{E}$$

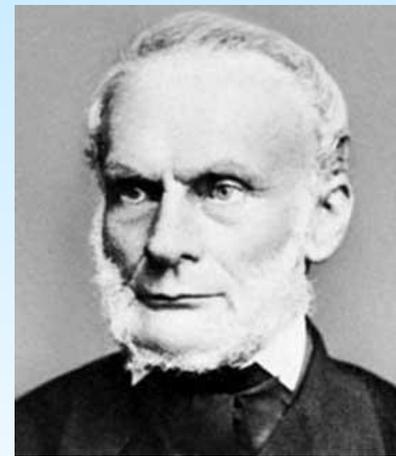
– основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.

## Основное уравнение МКТ (Клаузиуса)

Давление идеального газа пропорционально произведению числа молекул в единице объема (концентрации) на среднюю кинетическую энергию поступательного движения молекул.

Уравнение дает связь между макроскопическими параметрами, характеризующими газ в целом (давлением), с микроскопическими величинами, характеризующими молекулы (скоростью, энергией).

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E} = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m_0 \overline{v^2} = \frac{1}{3} \frac{m}{V} \overline{v^2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$



Рудольф-Готтлиб  
Юлиус  
Эммануель  
Клаузиус  
1822-1888

## Средняя квадратичная скорость

Средней квадратичной скоростью называется корень квадратный из среднего значения квадрата скорости.

$$v_{\text{ср кв}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}}$$

$$p = \frac{2}{3} n \overline{E} = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m_0 \overline{v^2} = \frac{1}{3} \frac{m}{V} \overline{v^2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

Умножив на  $V$ :  $\longrightarrow pV = \frac{2}{3} n V \overline{E} = \frac{2}{3} N \overline{E} = \frac{2}{3} W$

$W$  – суммарная кинетическая энергия поступательного движения в объеме  $V$ .

## Температура

Температурой тела называется скалярная физическая величина, характеризующая интенсивность хаотического (теплового) движения частиц и пропорциональная средней кинетической энергии их движения.

$$\overline{E} = \frac{3}{2} kT$$

## **Абсолютный ноль температуры**

Абсолютным нулем температуры называют предельную температуру, при которой прекращается хаотическое движение молекул.

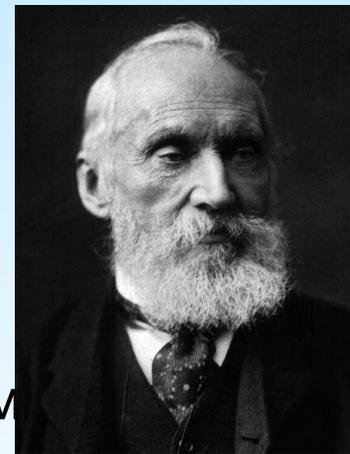
При абсолютном нуле температуры давление идеального газа обращается в нуль (при фиксированном объеме) или же объем идеального газа стремится к нулю (при фиксированном давлении).

## **Абсолютная температурная шкала Кельвина**

Нулевая температура по абсолютной шкале соответствует абсолютному нулю, а каждая единица температуры (кельвин) равна градусу по шкале Цельсия. Температура по шкале Кельвина  $T$  называется абсолютной или термодинамической.

## **Температурная шкала Цельсия**

За 1 градус шкалы Цельсия принята 1/100 часть разности между температурами замерзания ( $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и кипения ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) воды. Ноль температуры по шкале Цельсия соответствует  $273,15$  градусам по шкале Кельвина.  $T\text{ (K)} = t\text{ }^{\circ}\text{C} + 273,16$



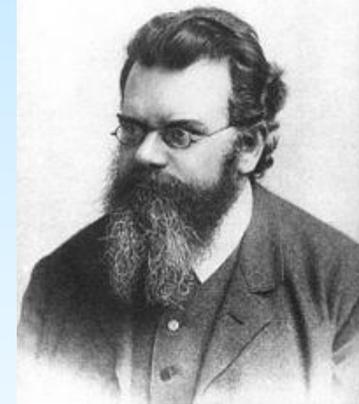
Уильям  
Томсон,  
лорд Кельвин  
1824-1907

## Постоянная Больцмана

Постоянная Больцмана связывает температуру, выраженную в энергетических единицах, с температурой, выраженной в кельвинах.

Постоянную Больцмана можно определить только экспериментально.  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT$$



Людвиг  
Больцман  
1844-1906

## Уравнение состояния идеального газа

Уравнением состояния идеального газа называют зависимость, связывающую все три макроскопических параметра (объем  $V$ , давление  $p$  и температуру  $T$ ), характеризующие состояние данной массы газа.

$$p = \frac{2}{3} n \bar{E} = \frac{2}{3} \frac{3}{2} n k T = \frac{N}{V} k T \quad \longrightarrow \quad pV = NkT$$

## Скорость теплового движения молекул

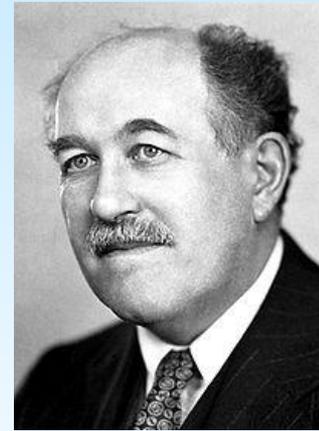
$$\bar{E} = \frac{m_0 \bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} k T \quad \longrightarrow \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

## Опыт Штерна (1920)

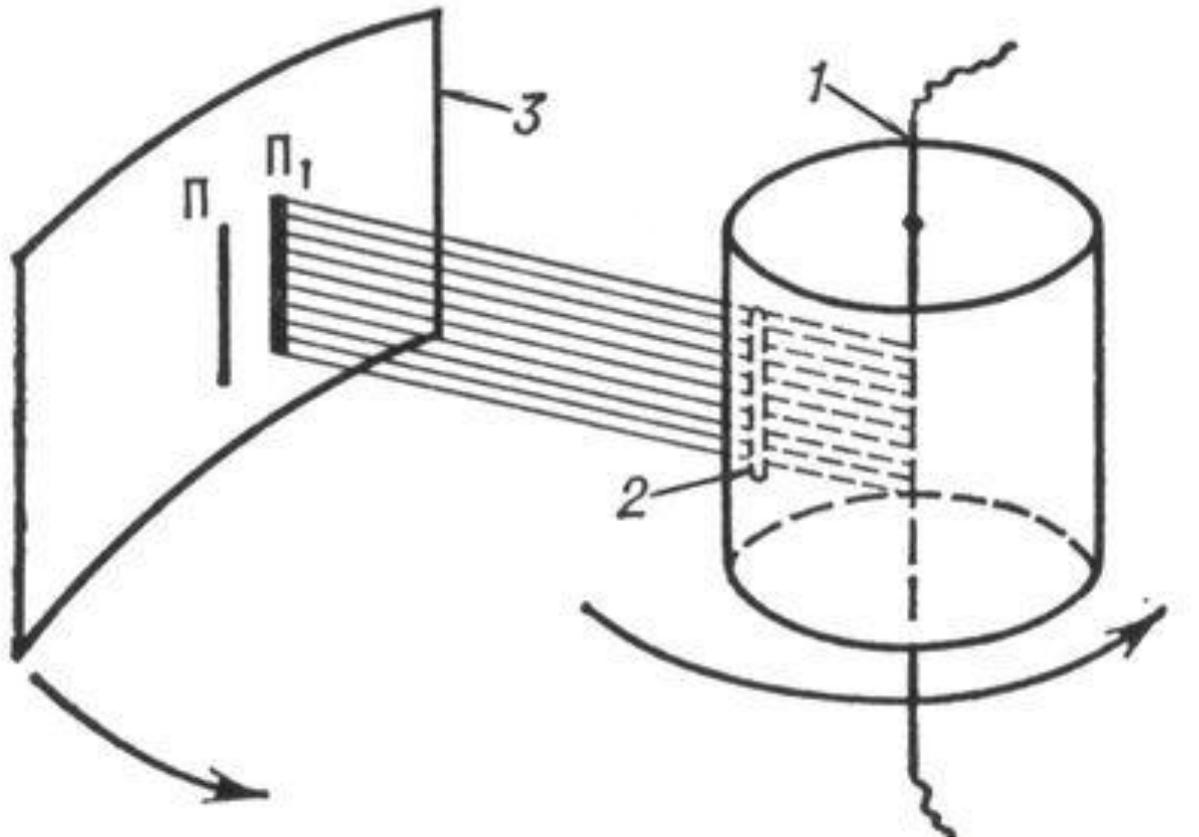
$$S = \omega R \Delta t = 2\pi \nu R \Delta t$$



$$\nu = \frac{2\pi \nu R(R-r)}{S}$$



Отто Штерн  
(1888-1969)  
Ноб. лаур.  
1943



$$t = 1225 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\nu = 588 \text{ м/сек}$$

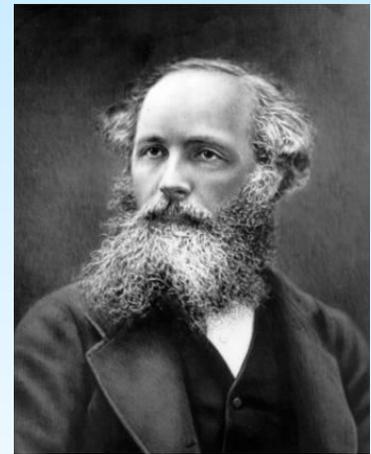
$$\nu = 560\text{--}640 \text{ м/сек}$$

1 – платиновая проволока с нанесённым на неё слоем серебра;  
2 – щель, формирующая пучок атомов серебра; 3 – пластинка, на которой осаждаются атомы серебра; П и П1 – положения полосок осажденного серебра при неподвижном приборе и при вращении.

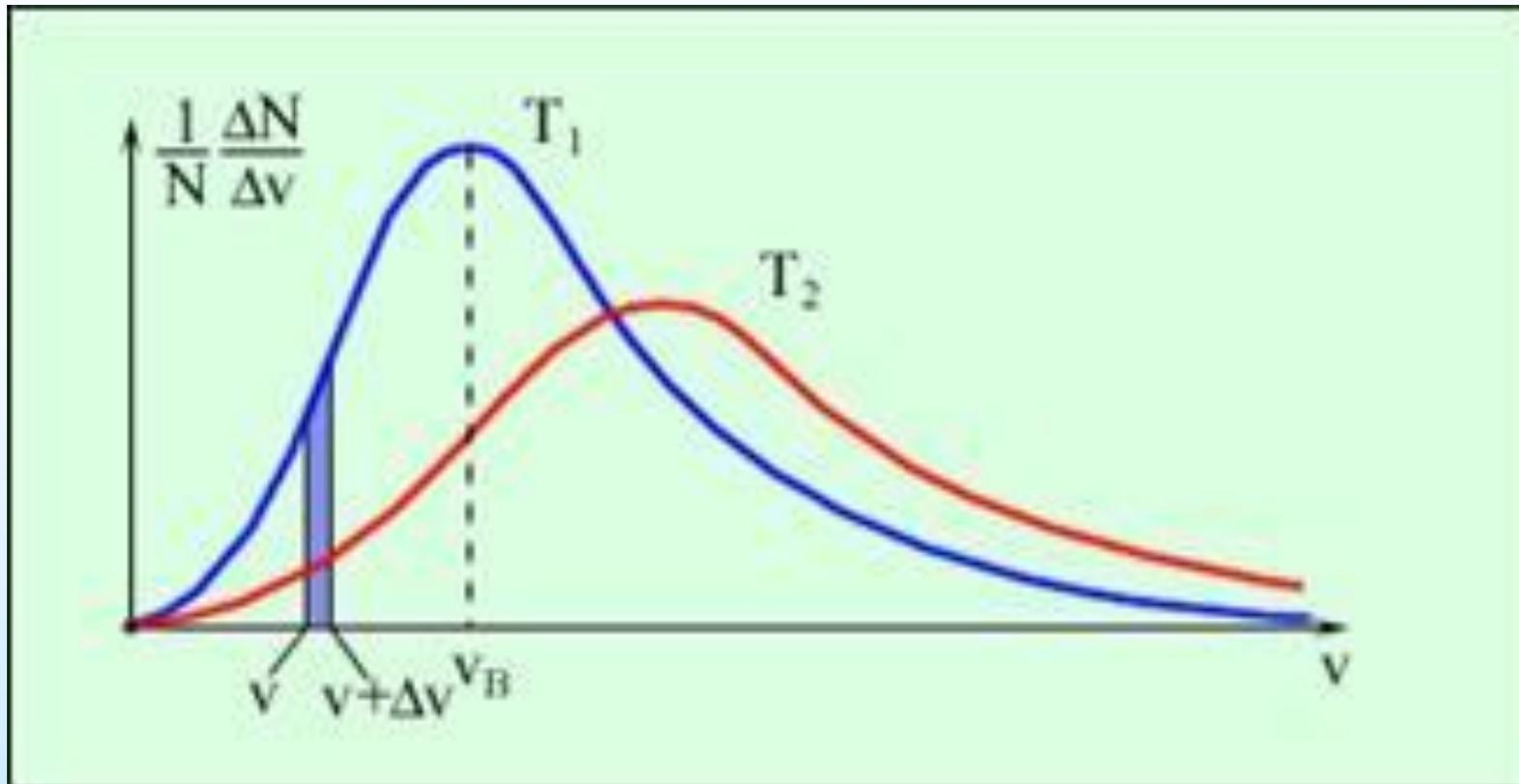
# Распределение скоростей Максвелла

$$f(v) = \frac{\Delta n}{n \Delta v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\mu}{2RT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu v^2}{2RT}} \cdot v^2$$

$$v_{\text{н вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$



Джеймс Клерк  
Максвелл  
1831–1879



## Закон Дальтона

Давление смеси идеальных газов равняется сумме парциальных давлений отдельных газов, составляющих смесь.

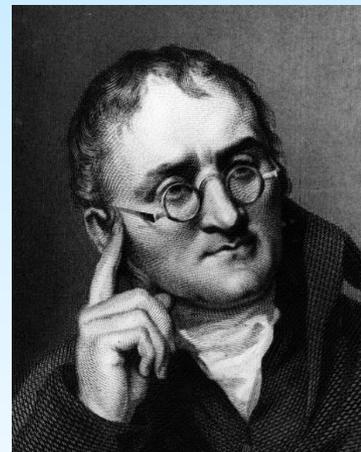
Парциальным называется давление, которое имел бы каждый газ в отдельности при отсутствии других.

$$p = \sum_{i=1}^m p_i$$

Вывод: для смеси газов концентрация есть сумма концентраций:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_m \quad \longrightarrow$$

$$\begin{aligned} p &= nkT = (n_1 + n_2 + \dots + n_m)kT = \\ &= n_1kT + n_2kT + \dots + n_mkT = p_1 + p_2 + \dots + p_m \end{aligned}$$



Джон  
Дальтон  
(1766-1844)



## Закон Авогадро

В равных объемах разных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Вывод: для двух газов:

$$p_1 V_1 = N_1 k T_1 \quad p_2 V_2 = N_2 k T_2$$

$$p_1 = p_2 \quad V_1 = V_2 \quad T_1 = T_2 \quad \longrightarrow \quad N_1 = N_2$$



Лоренцо Романо  
Амедео Карло  
Авогадро,  
граф ди Куаренья  
и Черрето  
1766-1856

## Нормальные условия

Нормальным называется давление 760 мм.рт.ст.  
= 101,325 кПа.

Нормальной называется температура  $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273\text{ K}$ .

Моль любого газа в нормальных условиях занимает одинаковый объем ( $V$ ) = 22,41 л.

## Универсальная газовая постоянная

Для одного моля газа уравнение состояния:

$$p(V) = N_A k T = RT$$

Универсальной газовой постоянной называется

$$R = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} = 8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

## Уравнение Клапейрона

Произведение давления на объем данной массы газа, деленное на его абсолютную температуру, есть величина постоянная

(для данной массы газа!).

$$pV = NkT$$

Вывод: пусть параметры газа изменились с  $p_1, V_1, T_1$  на  $p_2, V_2, T_2$ . Тогда, если масса газа (число молекул) не изменилось:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = Nk = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$



$$\frac{pV}{T} = \text{const}(N)$$

## Уравнение Менделеева-Клапейрона

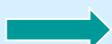
Для произвольного объема газа:

Поскольку для одного моля газа:

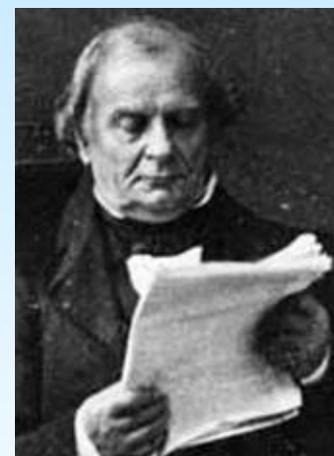
$$p(V) = N_A k T = RT$$

то умножив на число молей

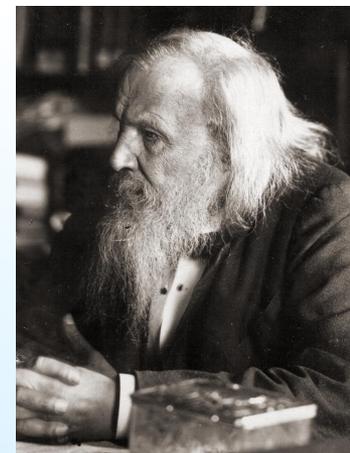
$$p \frac{m}{\mu} (V) = pV = \frac{m}{\mu} RT$$



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



Бенуа́ Поль  
Эми́ль  
Клапейро́н  
1799-1864



Дми́трий  
Ива́нович  
Менделе́ев  
1834-1907