

ТЕМА Основы молекулярно-кинетической теории

Молекулярной физикой называется раздел физики, изучающий зависимость агрегатных состояний и свойств вещества от его строения и взаимодействия между частицами вещества с учётом характера их теплового движения.

Молекулярно-кинетической теорией (МКТ) называется учение о строении и свойствах вещества, которое основано на представлении о его молекулярном строении.

Основные положения МКТ

Молекулярно-кинетическая теория построена на представлении о веществе как о совокупности частиц (**атомов** или **молекул**). Эти частицы находятся в непрерывном хаотическом движении (**тепловом движении**), интенсивность которого определяет температуру вещества.

Основные положения МКТ, на которых основано это учение, следующие:

1. все вещества состоят из атомов, молекул или ионов, находящихся в непрерывном хаотическом тепловом движении (доказательством являются Броуновское движение, диффузия и др. явления),
2. между частицами вещества одновременно действуют силы притяжения и силы отталкивания, величина которых зависит от их относительных расстояний (доказательством может служить, например, то обстоятельство, что твёрдое тело одновременно трудно сжать или растянуть).

Опытное обоснование основных положений МКТ

То, что вещество действительно состоит из мельчайших частиц, можно доказать, определив их размеры. Капля масла расплывается по поверхности воды, образуя слой, толщина которого равна диаметру молекулы. Характерный размер атомов $\sim 10^{-10}$ м, а масса атома $m \sim 10^{-26}$ кг.

Существуют также другие способы доказательства существования молекул, в частности, современные приборы (электронный микроскоп, ионный проектор) позволяют видеть отдельные атомы и молекулы.

Способность газов неограниченно расширяться и занимать весь предоставленный им объём объясняется непрерывным хаотическим движением молекул газа.

Упругость газов, твёрдых и жидких тел, способность жидкостей смачивать некоторые твёрдые тела, процессы окрашивания, склеивания, сохранения формы твёрдыми телами и многое другое говорят о существовании сил притяжения и отталкивания между молекулами.

Диффузия — способность молекул одного вещества проникать в промежутки между молекулами другого — тоже подтверждает основные положения МКТ.

Явлением диффузии объясняются, например, распространение запахов, смешивание разнородных жидкостей, процесс растворения твёрдых тел в жидкостях, сварка металлов путем их расплавления или путем давления.

Подтверждением непрерывного хаотического движения молекул является также и **броуновское движение** — непрерывное хаотическое движение микроскопических частиц, нерастворимых в жидкости.

Движение броуновских частиц объясняется хаотическим движением частиц жидкости, которые сталкиваются с микроскопическими частицами и приводят их в движение. Опытным путем было доказано, что скорость броуновских частиц зависит от температуры жидкости.

Законы движения частиц носят статистический, вероятностный характер. Известен только один способ уменьшения интенсивности броуновского движения — уменьшение температуры. Существование броуновского движения убедительно подтверждает движение молекул.

Силы взаимодействия между молекулами вещества

Наблюдения показывают, что:

- а) взаимодействие между молекулами вещества имеет электромагнитный характер;
- б) силы короткодействующие, обнаруживаются на расстояниях, сопоставимых с размерами самих молекул;
- в) существует такое расстояние между молекулами R_0 , когда силы притяжения и отталкивания равны.

Если $R > R_0$, то между молекулами преобладают силы притяжения, если $R < R_0$ — то силы отталкивания.

Действие сил молекулярного притяжения обнаруживается в опыте со свинцовыми цилиндрами, слипающимися после очистки их поверхностей.

Агрегатные состояния вещества

В зависимости от соотношения между средней кинетической энергией теплового движения частиц $\langle E_{кин} \rangle$ и средней потенциальной энергией их взаимодействия $\langle E_{потенц} \rangle$ вещество может находиться в *твёрдом, жидком* или *газообразном* состояниях.

Твёрдое состояние

Вещество находится в твёрдом состоянии, если средняя потенциальная энергия притяжения молекул много больше их средней кинетической энергии, то есть $\langle E_{кин} \rangle \ll \langle E_{потенц} \rangle$.

Молекулы в твёрдом теле располагаются упорядочено и плотно заполняют пространство (см. рис.1).

Значительная потенциальная энергия взаимодействия препятствует изменению среднего расстояния между атомами (молекулами). Следствие этого – сохранение формы и объёма.

При деформации в твёрдом теле возникают силы, стремящиеся восстановить его форму.

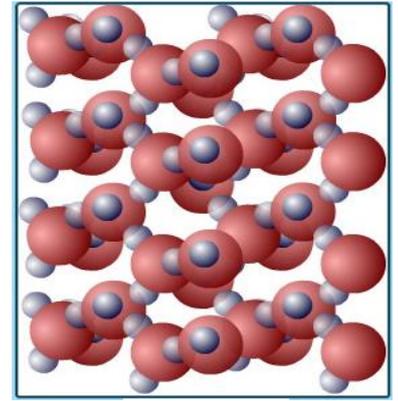


Рис. 1

Жидкость

Вещество находится в жидком состоянии, если средняя кинетическая энергия молекул приблизительно равна средней потенциальной энергии их взаимодействия, то есть $\langle E_{кин} \rangle \approx \langle E_{потенц} \rangle$.

Молекулы в жидкости расположены почти вплотную друг к другу и совершают колебания около положений равновесия, время от времени перескакивая из одного положения в другое, сталкиваясь с соседними молекулами (см. рис. 2). Этим объясняется текучесть жидкости.

При повышении температуры время «оседлой» жизни молекул жидкости уменьшается.

Сжимаемость жидкости не велика и мало отличается от сжимаемости твёрдых тел из-за малого расстояния между молекулами.

Жидкости сохраняют свой объём, но принимают форму того сосуда, в котором они находятся. Кроме того, жидкости имеют границу раздела с другой средой и обладают поверхностным натяжением.

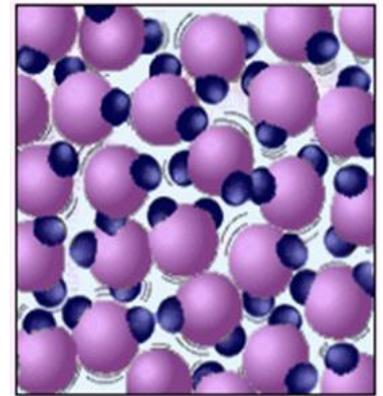


Рис. 2

Газ

Вещество находится в газообразном состоянии, если средняя кинетическая энергия молекул превышает их среднюю потенциальную энергию притяжения, то есть $\langle E_{кин} \rangle \gg \langle E_{потенц} \rangle$.

Расстояние между атомами или молекулами в газе во много раз больше размеров самих молекул, поэтому силы притяжения между ними на таких расстояниях не действуют. Из-за этого газы могут неограниченно расширяться в пространстве.

Газы принимают форму и объём того сосуда, в котором они находятся.

Высокая сжимаемость газа объясняется большим межмолекулярным расстоянием. При сжатии газа его плотность возрастает, расстояния между молекулами уменьшаются.

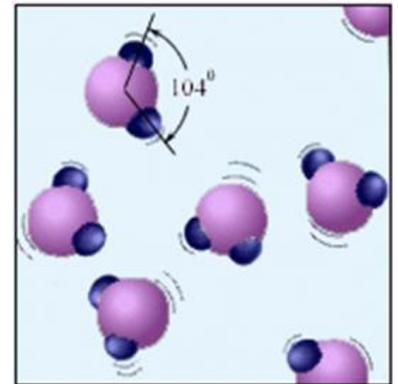


Рис. 3

Измерение температуры

Для измерения температуры в термодинамике используется шкала Кельвина, температура по которой прямо пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения частиц вещества $\langle E_{кин} \rangle$. Таким образом, ноль по этой шкале соответствует отсутствию теплового движения молекул.

Температура вещества, определённая по этой шкале, называется *абсолютной температурой* T . Переход от шкалы Цельсия к шкале Кельвина осуществляется с помощью соотношения

$$T K = t ^\circ C + 273$$

где T - абсолютная температура, K , Кельвин, а t - температура по Цельсию, $^\circ C$

Существуют и другие температурные шкалы. Соотношения между различными температурными шкалами приводятся на рис. 4.

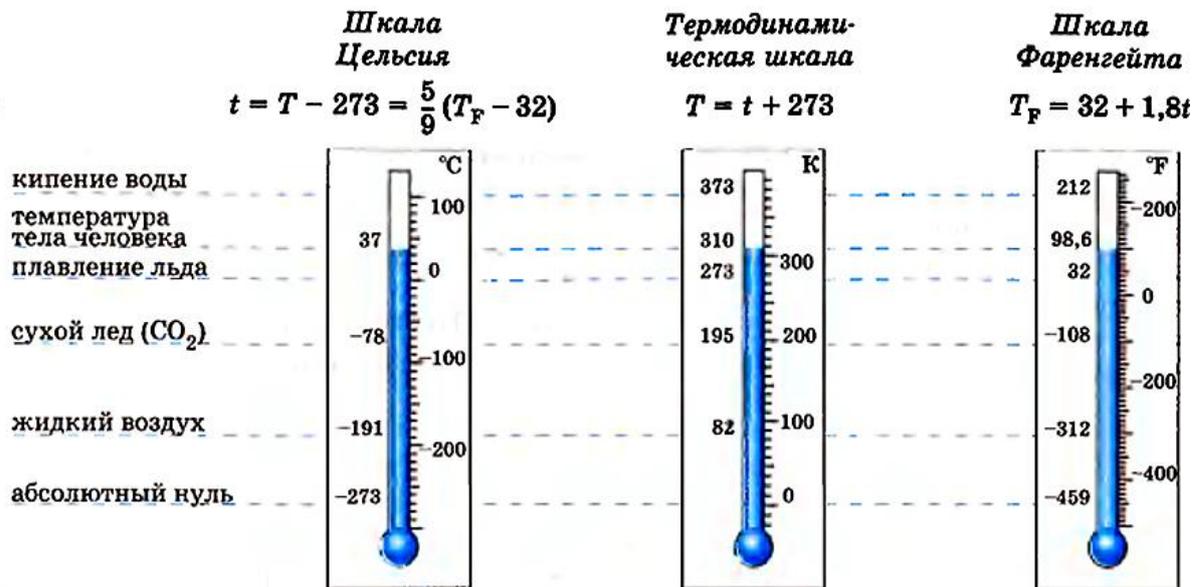


Рис. 4 Некоторые виды температурных шкал

Модель идеального газа

Идеальный газ является простейшей моделью реального газа. Основным упрощением идеального газа от реального является то, что в идеальном газе пренебрегают потенциальной энергией взаимодействия между его молекулами. Это приводит к тому, что идеальный газ ни при каких условиях нельзя превратить в жидкость, в то время как реальный газ можно. Свойства идеального газа зависят лишь от концентрации его молекул и от кинетической энергии их теплового движения.

Модель идеального газа основывается на следующих предположениях:

1. расстояние между частицами идеального газа во много раз больше их размеров (то есть частицы газа рассматриваются как материальные точки),
2. частицы газа движутся от одного столкновения до другого равномерно и прямолинейно и сталкиваются абсолютно упруго друг с другом и со стенками сосуда, в котором они находятся,
3. потенциальная энергия взаимодействия между молекулами идеального газа равна нулю (то есть силами межмолекулярного взаимодействия между частицами идеального газа пренебрегают).

Основные параметры состояния

Параметры состояния называются физические величины, характеризующие состояние термодинамической системы.

К основным параметрам состояния относятся:

1. **объём** V (характеризует способность тел занимать определённое пространство), $[V] = \text{м}^3$,
2. **давление** p (характеризует силовое воздействие твёрдого тела, жидкости или газа на контактирующие с ними тела),

$$p = \frac{F_{\perp}}{S}, \quad [p] = \text{Па}, \text{ Паскаль},$$

где F_{\perp} - сила, действующая перпендикулярно поверхности площадью S .

3. **абсолютная температура** T (характеризует интенсивность теплового движения частиц вещества, которая определяет степень нагретости тел и является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул вещества)

$$T \text{ К} = t \text{ } ^{\circ}\text{C} + 273,$$

где T - абсолютная температура, K , Кельвин, а t - температура по Цельсию, $^{\circ}\text{C}$,

4. **молярная масса вещества** μ (показывает массу одного моля вещества) $[\mu] = \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$, килограмм на моль.

Молярная масса вещества μ определяется по химической формуле данного вещества с помощью таблицы

Менделеева;

$$\mu = M_r \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}},$$

где M_r - относительная молекулярная масса вещества, безразмерная.

5. **количество вещества** ν (определяет число структурных элементов вещества), $[\nu] = \text{моль}$

Моль – это количество вещества, в котором содержится столько же атомов или молекул, сколько атомов содержится в 12 граммах изотопа углерода 12, то есть ^{12}C .

1 моль любого вещества содержит одно и то же количество атомов или молекул, равное числу Авогадро N_A :

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}.$$

Постоянная Авогадро N_A одинакова для всех веществ, то есть моль любого вещества содержит одинаковое число атомов или молекул.

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{N}{N_A},$$

где $m_0 = \frac{\mu}{N_A}$ - масса одной частицы газа, кг; μ - молярная масса газа, $\frac{\text{кг}}{\text{моль}}$;

N - число частиц в данном веществе; $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$ - число Авогадро.

6. **концентрация** n (показывает число частиц в единице объёма вещества)

$$n = \frac{N}{V}, \quad [n] = \frac{1}{\text{м}^3},$$

где V - объём вещества, м^3 ; N - число частиц данного вещества в объёме V ;

Нормальные условия (НУ): давление $p_0 = 760$ мм. рт. ст. (миллиметров ртутного столба) = 10^5 Па (Паскаль); температура $T_0 = 273$ К, (Кельвин).

При НУ 1 моль любого идеального газа занимает один и тот же объём: $V_0 = 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ (закон Авогадро).

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

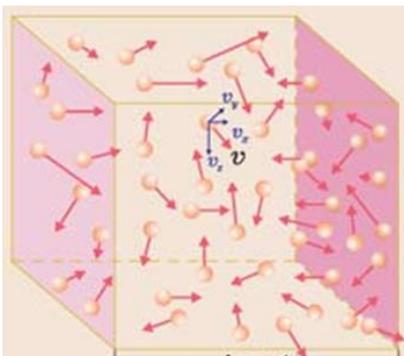


Рис. 5

Движение частиц газа ограничивается стенками сосуда, в котором он находится. Столкновения частиц со стенками сосуда приводят к изменению импульса частиц, а, следовательно, к появлению силы воздействия газа на стенку, которая называется силой давления. Сила давления всегда направлена по нормали к поверхности сосуда, а её отношение к величине площади поверхности называется давлением газа.

Используя законы механики, можно получить зависимость давления идеального газа от средней кинетической энергии поступательного теплового движения частиц газа. Она имеет следующий вид:

$$p = \frac{2}{3} n \langle E_{\text{кин}} \rangle, \quad (1)$$

где p - давление идеального газа, Па; $n = \frac{N}{V}$ - концентрация частиц

идеального газа, $\frac{1}{\text{м}^3}$; N - количество частиц газа; V - объём газа, м^3 ;

$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{m_0 v^2}{2}$ - средняя кинетическая энергия поступательного теплового движения частиц газа, Дж;

$m_0 = \frac{\mu}{N_A}$ - масса одной частицы газа, кг; μ - молярная масса газа, $\frac{\text{кг}}{\text{моль}}$;

$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$ - число Авогадро; v - скорость теплового движения частиц газа, $\frac{\text{м}}{\text{с}}$;

Средняя кинетическая энергия теплового движения частиц может быть выражена через абсолютную температуру газа T :

$$E_{кин} = \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT,$$

где $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{Дж}{К}$ - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура газа, $К$.

С учетом этой связи давление газа можно выразить через температуру следующим образом:

$$p = nkT, \quad (2)$$

где $n = \frac{N}{V}$ - концентрация частиц идеального газа, $\frac{1}{м^3}$; N - количество частиц газа; V - объем газа, $м^3$.

Формулы (1) и (2) являются **основными уравнениями молекулярно-кинетической теории идеальных газов**.

Основные методы изучения веществ в молекулярной физике

Существует два основных метода изучения вещества в молекулярной физике: статистический и термодинамический.

Статистический метод исследования

Статистический (или молекулярно-кинетический) метод основан на предположении о молекулярном строении вещества и объясняет наблюдаемые явления как суммарный результат действия огромного числа молекул, не интересуясь движением каждой молекулы в отдельности (так как их в веществе огромное количество), а используя лишь средние значения различных величин, таких, например, как масса молекулы, их средняя скорость, средняя величина импульса молекул, средняя кинетическая энергия молекул и т.п.

В основе статистической физики лежат теория вероятности и математическая статистика.

Термодинамический метод исследования

Термодинамический метод исследования вещества основан на общих законах природы, полученных экспериментально, и не базируется на какой-либо модели строения вещества, а использует параметры состояния, характеризующие систему в целом, такие, например, как давление, температура и объём вещества.

В основе термодинамического метода лежат три экспериментальных закона (три начала термодинамики) и уравнения состояния газа.

Распределение энергии теплового движения молекул вещества по степеням свободы i

Число степеней свободы i называется минимальное число независимых переменных, которые полностью описывают положение молекулы в пространстве.

Оно же показывает число возможных независимых видов движения молекулы вещества (три поступательных степени свободы центра масс молекулы по осям X , Y и Z , две (двухатомные молекулы) или три (многоатомные молекулы) вращательных степеней свободы вокруг осей OX , OY и OZ и $3N - 5$ (для двухатомных молекул) и $3N - 6$ (для многоатомных молекул) колебательных степеней свободы, где N - число атомов в молекуле.

Общее число степеней свободы молекулы i включает в себя поступательные степени свободы $i_{поступ}$, вращательные степени свободы $i_{вращат}$ и колебательные степени свободы $i_{колебат}$, то есть

$$i = i_{поступ} + i_{вращат} + 2i_{колебат}.$$

С каждым видом движения связана определённая энергия:

- кинетическая энергия поступательного движения на каждую степень свободы,
- кинетическая энергия вращательного движения на каждую степень свободы,
- кинетическая энергия колебательного движения на каждую степень свободы (причём, на каждую колебательную степень свободы приходится кинетическая энергия поступательного движения частиц молекулы и потенциальная энергия их взаимодействия).

Таким образом,

- $i = 3$ для одноатомных газов (H , O , Cl , He и т.п.);
- $i = 5$ для двухатомных газов (H_2 , O_2 , Cl_2 , CO и т.п.);
- $i = 6$ для трёх и более атомных газов (H_2O , CO_2 , CH_4 и т.п.).

Закон равнораспределения энергии молекулы по степеням свободы i

В классической статистической физике выводится закон о равнораспределения энергии молекул по степеням свободы i (закон Клаузиуса-Максвелла):

На каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая энергия, равная $\frac{1}{2}kT$,

где $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура вещества, K .

Общее число степеней свободы молекулы i включает в себя поступательные степени свободы $i_{\text{поступ}}$, вращательные степени свободы $i_{\text{вращат}}$ и колебательные степени свободы $i_{\text{колебат}}$, то есть

$$i = i_{\text{поступ}} + i_{\text{вращат}} + 2i_{\text{колебат}}.$$

Средняя кинетическая энергия теплового движения молекул

Таким образом, исходя из закона о равнораспределении энергии молекулы по степеням свободы i , среднюю кинетическую энергию теплового движения молекулы можно определить по формуле:

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{i}{2} kT. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что **абсолютная термодинамическая температура T , является мерой средней кинетической энергии теплового движения молекул вещества.**

Физический смысл абсолютного нуля температур: при $T = 0K$ прекращается тепловое движение молекул вещества.

Однако, как показывают наблюдения, и даёт теория квантовой механики, полностью колебания молекул при таких температурах не прекращаются, так как наблюдаются, так называемые, **нулевые колебания атомов**, обусловленные квантовыми эффектами.

Статистические распределения

Распределение Максвелла (1859 г)

(это закон распределения молекул идеального газа по скоростям при термодинамическом равновесии)

Термодинамическим равновесием называется состояние термодинамической системы, при котором температура во всех её частях имеет одно и то же значение.

В газе при данной температуре в условиях термодинамического равновесия устанавливается некоторое распределение скоростей молекул газа, которое не меняется с течением времени.

Часть $\frac{dN}{N}$ от общего числа молекул газа N , которая имеет скорости в интервале от v до $v + dv$ можно определить по формуле, которая называется **функцией распределение Максвелла по скоростям**:

$$f(v)dv = \frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 dv, \quad (3)$$

где $\frac{dN}{N}$ - часть от общего числа молекул газа; N - общее числа молекул газа;

m_0 - масса одной молекулы данного газа, кг; v - скорость молекулы идеального газа, $\frac{M}{c}$;

$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура газа, K ;

$e = 2,72$ - основание натурального логарифма (экспонента);

Анализ функции распределения Максвелла по скоростям

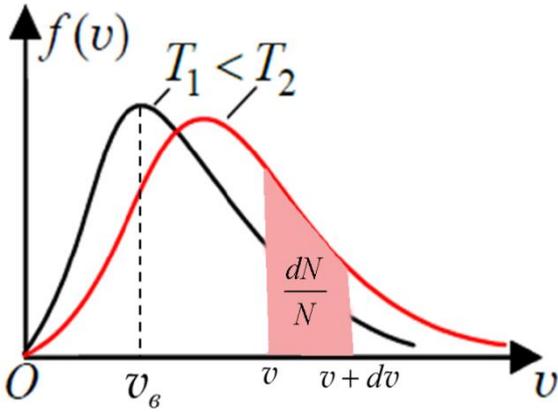


Рис. 6

Вид кривой функции распределения Максвелла по скоростям представлен на рис. 6.

Из анализа рисунка следует, что:

1. при любой температуре в данном объеме газа можно встретить молекулы со всевозможными скоростями (от нуля до очень больших значений).

Это объясняется тем, что при столкновениях молекулы меняют не только направления распространения, но и свои скорости.

Но так как молекул даже в очень малом объеме газа чрезвычайно много, то распределение молекул по скоростям при данной температуре с течением времени не изменяется.

2. При данной температуре T есть, так называемая, **наиболее вероятная скорость молекул** v_g , которой обладает большинство молекул газа.

3. Если принять площадь под всей кривой функции распределения Максвелла по скоростям за единицу, то площадь закрашенного участка кривой (см. рис.6) покажет ту часть всех молекул газа $\frac{dN}{N}$, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$.

Из закона распределения Максвелла по скоростям можно определить:

1.. Наиболее вероятную скорость теплового движения молекул идеального газа при данной температуре T .

Приравняв функцию $\frac{f(v)}{dv}$ к нулю, получим наиболее вероятную скорость v_g теплового движения молекул

$$\text{идеального газа при данной температуре } T : v_g = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}},$$

где v_g - наиболее вероятная скорость молекулы идеального газа, $\frac{м}{с}$;

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} - \text{постоянная Больцмана; } T - \text{абсолютная температура газа, К;}$$

$$m_0 - \text{масса одной молекулы данного газа, кг; } \mu - \text{молярная масса данного газа, } \frac{\text{кг}}{\text{моль}};$$

$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - \text{универсальная газовая постоянная.}$$

2. Среднюю арифметическую скорость теплового движения молекул идеального газа при данной температуре T .

$$\text{Так как } \langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv, \text{ то, решив этот интеграл, получим: } \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}.$$

3.. Среднюю квадратичную скорость теплового движения молекул идеального газа при данной температуре T .

$$\text{Так как } \langle v_{кв} \rangle^2 = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv, \text{ то решив этот интеграл, получим: } \langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

Из сравнения получается, что $\langle v \rangle = 1,128 v_g$ и $\langle v_{кв} \rangle = 1,225 v_g$.

Например, при комнатной температуре $T \approx 300\text{ K}$ молекулы водорода H_2 и кислорода O_2 имеют следующие скорости теплового движения:

$$H_2 \quad v_6 \approx 1770 \frac{M}{c}, \quad \langle v \rangle \approx 2000 \frac{M}{c}, \quad \langle v_{кв} \rangle \approx 2170 \frac{M}{c}.$$

$$O_2 \quad v_6 \approx 440 \frac{M}{c}, \quad \langle v \rangle \approx 500 \frac{M}{c}, \quad \langle v_{кв} \rangle \approx 540 \frac{M}{c}.$$

Видно, что скорости теплового движения молекул очень большие.

- Приблизительно 70 % всех молекул имеют скорость v , которая не более чем на 50 % отличается от наиболее вероятной скорости v_6 при данной температуре;

- Скоростью $v > 3v_6$ обладает лишь 0,04 % всех молекул, а $v > 5v_6$, лишь 10^{-8} % .

Распределение Больцмана

(это распределение концентрации молекул идеального газа n во внешнем силовом поле, (например, в поле силы тяжести Земли) при данной температуре $T = const$)

Если бы на молекулы газа не действовали внешние силы, то они равномерно занимали бы весь, предоставленный им объём. Однако, на Земле на них действует сила тяжести, которая меняет распределение молекул газа с высотой h .

Изменение концентрации молекул идеального газа с высотой в однородном поле силы тяжести в случае изотермической атмосферы можно определить по распределению Больцмана:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}} = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}, \quad (4)$$

где n - концентрация молекул на высоте h от нулевого уровня отсчёта высоты, $\frac{1}{M^3}$;

n_0 - концентрация молекул газа на высоте $h = 0\text{ м}$, $\frac{1}{M^3}$;

$e = 2,72$ - основание натурального логарифма (экспонента);

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура газа, K ;

m_0 - масса одной молекулы данного газа, $кг$; μ - молярная масса данного газа, $\frac{кг}{\text{моль}}$;

$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ - универсальная газовая постоянная.

Так как $p = nkT$, то из уравнения (4) можно получить, так называемую, **барометрическую формулу**, которая позволяет рассчитать давление в изотермической атмосфере на высоте h от нулевого уровня отсчёта высоты:

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}} = p_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}. \quad (5)$$

По аналогичной формуле изменяется и плотность атмосферы с высотой:

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{m_0gh}{kT}} = \rho_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}. \quad (6)$$