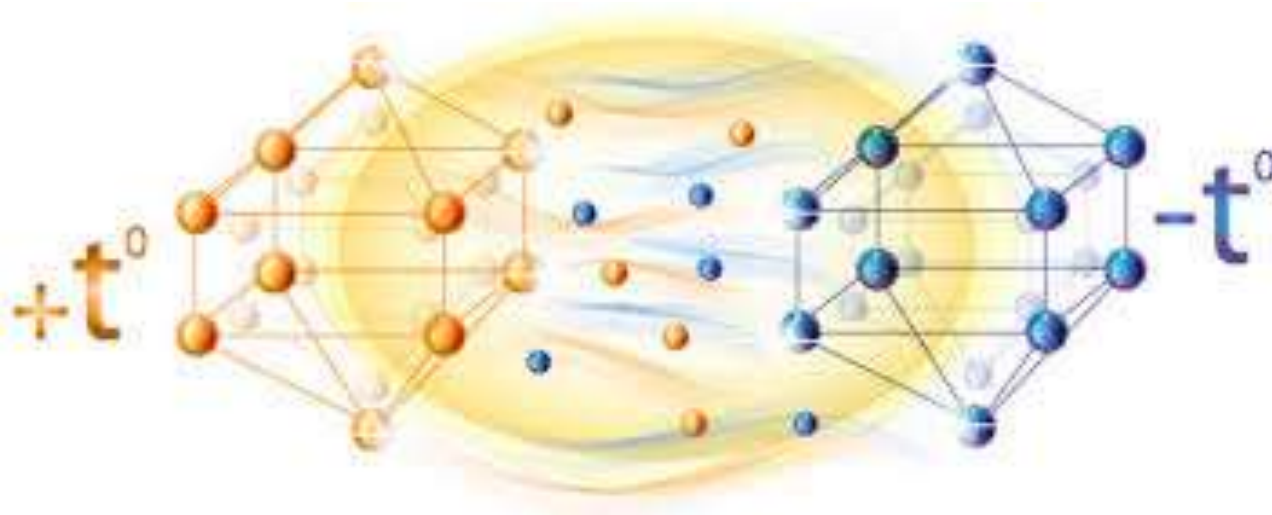




Молекулярная физика



ЛИТЕРАТУРА

- **ОСНОВНАЯ**

1. Кикоин, А.К. Молекулярная физика / А.К. Кикоин, И.К. Кикоин, – М.: Наука, 1976.
2. Матвеев, А.Н. Молекулярная физика /А.Н.Матвеев – М.: Высш. школа, 1987.
3. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В.Сивухин – М.: Наука, 1979.
4. Наркевич, И.И. Физика для вузов. Механика. Молекулярная физика / И.И.Наркевич, Э.И.Волмянский, С.И.Лобко. – Мн.: Вышэйшая школа, 1992.
5. Ландау, Л.Д. Курс общей физики. Механика и молекулярная физика / Л.Д.Ландау, А.И.Ахиезер, Е.М.Лифшиц – М.: Наука, 1969.



«Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это — *атомная гипотеза* (можете называть её не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет): *все тела состоят из атомов — маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому*. В одной этой фразе, как вы увидите, содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения».

Ричард Фейнман

Молекулярно-кинетические представления о веществе

- 1. Введение. Задачи предмета "Молекулярная физика".
- 2. Модель физического тела. Молекулярно-кинетические представления о веществе.
- 3. Статистический и термодинамический методы изучения систем многих частиц.

ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

- Физические тела обладают свойствами и характеристиками, которые были несущественны при описании механического движения и в механике в расчет не принимались. Существует физика, описывающая свойства и поведение физических тел с учетом их строения (структуры).
- Молекулярная физика на основе представлений об атомно-молекулярном строении материи, о характере движения атомов и молекул и на основе сил, действующих между этими частицами, описывает макроскопические свойства вещества в различных физических состояниях, а также закономерности перехода вещества из одного состояния в другое.
- Молекулярная физика не изучает строение молекул и атомов. Этот вопрос изучается в физической химии, в атомной физике и оптике. Молекулярная физика не рассматривает также строение атомных ядер и элементарных частиц: это предмет ядерной физики и физики элементарных частиц.

ПРЕДМЕТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

Цель: Анализ свойств вещества с физической точки зрения

О С Н

О В А

молекулы + электромагнитное
взаимодействие + законы механики

Модель материального тела

- В механике широко использовались модели абсолютно твердого тела и материальной точки.
- Обе эти модели не интересуются внутренней структурой вещества.
- Причина – изучали движение тела как целого.

Модель материального тела

- Для того, чтобы понять свойства вещества, даже такие простые как то, что они бывают в трех агрегатных состояниях, модели абсолютно твердого тела и материальной точки не пригодны
- Поэтому в молекулярной физике вводится понятие о **модели материального тела** – как совокупности атомов и молекул, свойства, законы движения и взаимодействия которых известны

Атомно-молекулярное строение вещества

- Окружающие нас тела кажутся нам сплошными. Наши органы чувств способны воспринимать вещество, построенные из вещества тела – как непрерывно заполненные без промежутков объекты, но оказалось, что наши органы чувств вводят нас в заблуждение. Развитие методов исследования, технических средств, физических технологий привело к выводу: все тела реального мира *имеют дискретное (т.е. прерывное)* строение: то есть они построены из мельчайших частиц, обладающих микроскопическими размерами и массой (микрочастиц), которые взаимодействуют друг с другом посредством различных физических полей (физические поля – это материальная субстанция, осуществляющая взаимодействие микрочастиц и макротел). Идея о прерывном строении вещества зародилась еще в V в. до н.э. (2,5 тысячи лет тому назад).
- Впервые эта идея появилась в трудах древнегреческих античных философов Анаксагора, Демокрита и Эпикура: атом представлялся как мельчайшая частица вещества, наделенная свойством неделимости (atomos – неделимый, греч.).
- Представление об атомном строении вещества оставалось вплоть до XX века гениальнейшей догадкой выдающихся умов, которая была сформулирована интуитивно, но не имела экспериментального подтверждения. Даже к середине XIX века атомы представлялись как мельчайшие абсолютно упругие шарики, а теории, которые строились на таких представлениях, были недостаточны, а порой физически наивны.

- Представление об атомах вещества преследовались церковными и светскими властями во всем мире, и поэтому успехи, которые могли быть достигнуты в области атомно-молекулярном строении, велись до 1626 г. Действовал, в частности, декрет, который запрещал любые обсуждения атомизма под страхом смертной казни.
- Возрождение атомизма следует относить к началу 17 века. Его связывают с именами Пьера Гассенди (фр), Роберта Бойля (англ.), Даниила Бернулли.
- В 1738 г. Бернулли впервые дал не только качественное, но и количественное объяснение давления в газе; его представления практически полностью совпадают с современными. Бернулли объяснял, что давление, производимое газом на оболочку, есть результат множественных столкновений большого числа частиц газа с этой оболочкой.
- В пределах 17 – 18 вв. многие ученые не разделяли атомизма. В их числе были такие как Рене Декарт, Г.В. Лейбниц.
- Наиболее прогрессивными и последовательными оказались взгляды М.В. Ломоносова. Он считал, что все тела состоят из мельчайших частиц, которые он называл элементами. “Элемент есть частица тела, не состоящая из каких-либо других меньших или отличающихся от него тел.”
- На современном языке термину “элемент” у Ломоносова сопоставляют термин “атом”. Далее, Ломоносов указывал, что наряду с элементами, существуют более сложные частицы – “корпускулы”.
- “Корпускулы есть собрание элементов, образующие одну малую массу. Корпускулы однородны, если состоят из одинакового количества одних и тех же элементов. Корпускулы разнородны, когда элементы их различны или соединены различными образами или в различном числе. От этого зависит бесконечное разнообразие тел”. (Ломоносов.) Термину “корпускула” в современном физическом языке соответствует термин “молекула”.
- Остановимся подробнее на современных представлениях об атомах и молекулах.
- ***Атом – частица вещества микроскопических размеров и массы (микрочастица), которые представляют данный химический элемент и являются носителем его физико-химических свойств.***

Молекулярно-кинетическая теория

- Молекулярно-кинетической теорией называют учение о строении и свойствах вещества на основе представления о существовании атомов и молекул как наименьших частиц химического вещества.

Молекулярно-кинетическая теория

- Объяснение свойств вещества исходя из представлений о его молекулярном строении, движении и взаимодействии молекул составляет предмет молекулярно-кинетической теории строения вещества.
- Она создавалась постепенно в течение многих столетий.
- Выдающийся вклад в ее развитие внес М. В. Ломоносов.

Основные положения МКТ

Три основных положения МКТ

- В основе молекулярно-кинетической теории лежат три основных положения:
- 1. Все вещества – жидкие, твердые и газообразные – образованы из мельчайших частиц – молекул, которые сами состоят из атомов («элементарных молекул»). Молекулы химического вещества могут быть простыми и сложными и состоять из одного или нескольких атомов. Молекулы и атомы представляют собой электрически нейтральные частицы. При определенных условиях молекулы и атомы могут приобретать дополнительный электрический заряд и превращаться в положительные или отрицательные ионы.
- 2. Атомы и молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении.
- 3. Частицы взаимодействуют друг с другом силами, имеющими электрическую природу. Гравитационное взаимодействие между частицами пренебрежимо мало.

Опытное обоснование основных положений МКТ

- 1. Все вещества образованы из мельчайших частиц
Непосредственное наблюдение в электронный микроскоп, лауэграммы
- 2. Атомы и молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении.

Броуновское движение, диффузия

- 3. Частицы взаимодействуют друг с другом
Различные агрегатные состояния вещества

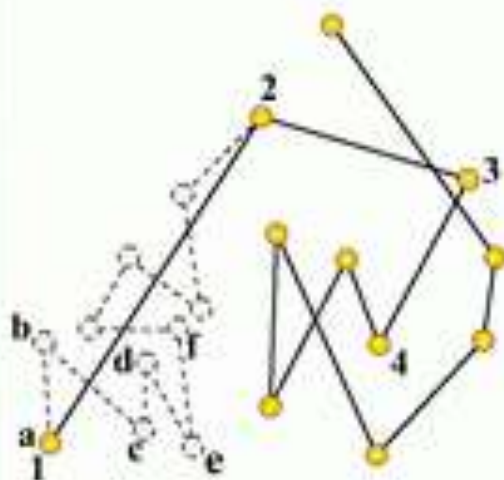
Движение молекул

Атомы и молекулы находятся в состоянии непрерывного хаотического ТЕПЛОВОГО движения

Доказательством этого являются:

БРОУНОВСКОЕ
ДВИЖЕНИЕ

- движение взвешенных в жидкости или газе макроскопических частиц



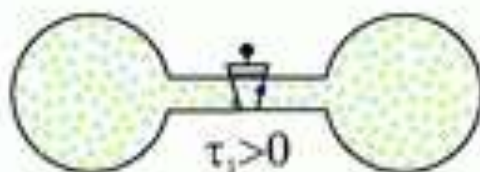
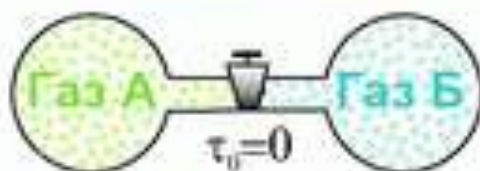
а-б-с... - фиксация положения частицы производилась через $\Delta t = 5$ с

1-2-3- ... - через $\Delta t = 50$ с

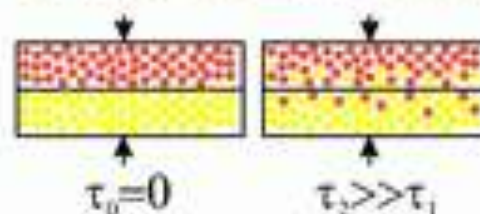
ДИФФУЗИЯ

- проникновение различных веществ друг в друга вследствие теплового движения молекул

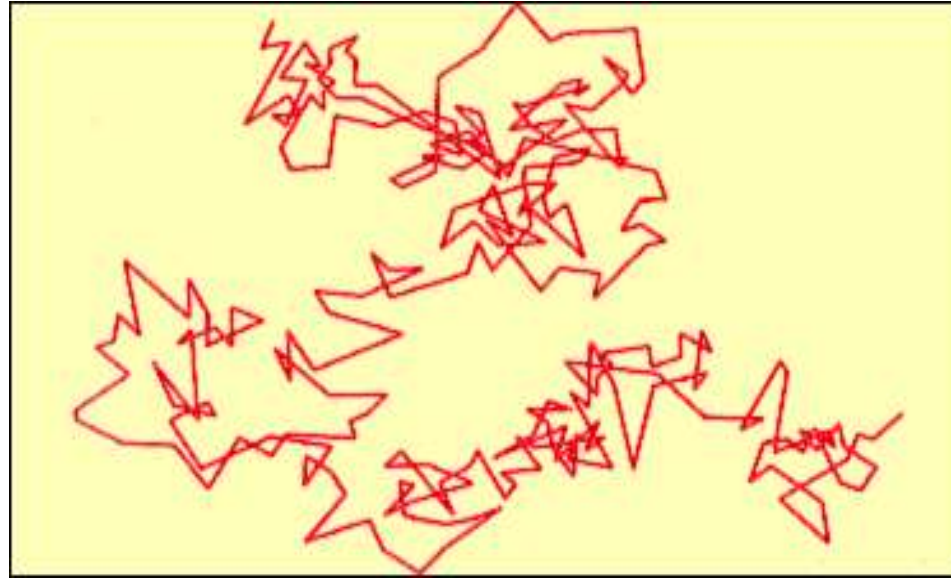
Диффузия в газах



Диффузия в твердых телах



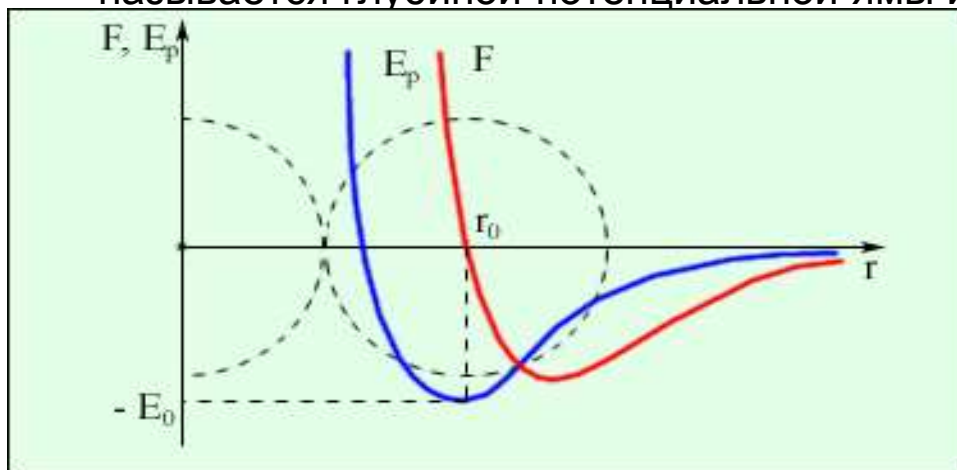
Траектория броуновской частицы



- Наиболее ярким экспериментальным подтверждением представлений молекулярно-кинетической теории о беспорядочном движении атомов и молекул является броуновское движение. Это тепловое движение мельчайших микроскопических частиц, взвешенных в жидкости или газе. Оно было открыто английским ботаником Р. Броуном (1827 г.). Броуновские частицы движутся под влиянием беспорядочных ударов молекул. Из-за хаотического теплового движения молекул эти удары никогда не уравниваются друг друга. В результате скорость броуновской частицы беспорядочно меняется по модулю и направлению, а ее траектория представляет собой сложную зигзагообразную кривую (рис.). Теория броуновского движения была создана А. Эйнштейном (1905 г.). Экспериментально теория Эйнштейна была подтверждена в опытах французского физика Ж. Перрена (1908–1911 гг.).

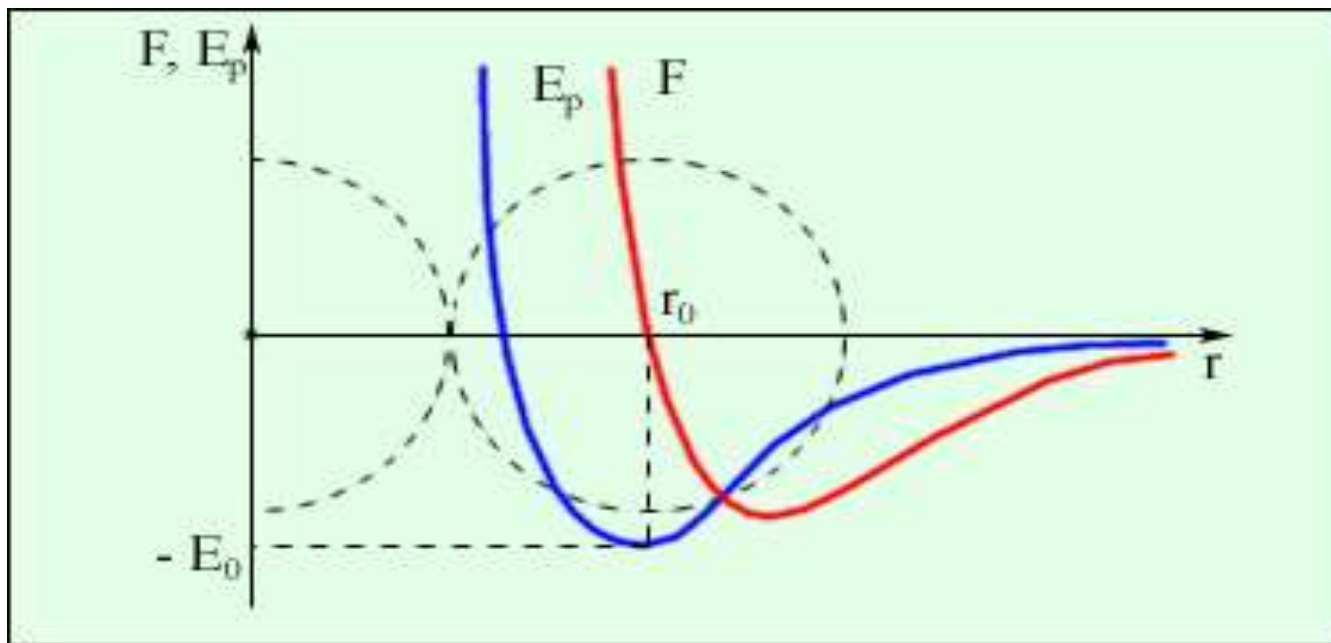
Взаимодействие частиц

- Силы, действующие между двумя молекулами, зависят от расстояния между ними. Молекулы представляют собой сложные пространственные структуры, содержащие как положительные, так и отрицательные заряды. Если расстояние между молекулами достаточно велико, то преобладают силы межмолекулярного притяжения. На малых расстояниях преобладают силы отталкивания. Зависимости результирующей силы F и потенциальной энергии E_p взаимодействия между молекулами от расстояния между их центрами качественно изображены на рис. При некотором расстоянии $r = r_0$ сила взаимодействия обращается в нуль. Это расстояние условно можно принять за диаметр молекулы. Потенциальная энергия взаимодействия при $r = r_0$ минимальна. Чтобы удалить друг от друга две молекулы, находящиеся на расстоянии r_0 , нужно сообщить им дополнительную энергию E_0 . Величина E_0 называется глубиной потенциальной ямы или энергией связи.



Сила взаимодействия F и потенциальная энергия взаимодействия E_p двух молекул.
 $F > 0$ – сила отталкивания,
 $F < 0$ – сила притяжения

Сила взаимодействия F и потенциальная энергия взаимодействия E_p двух молекул

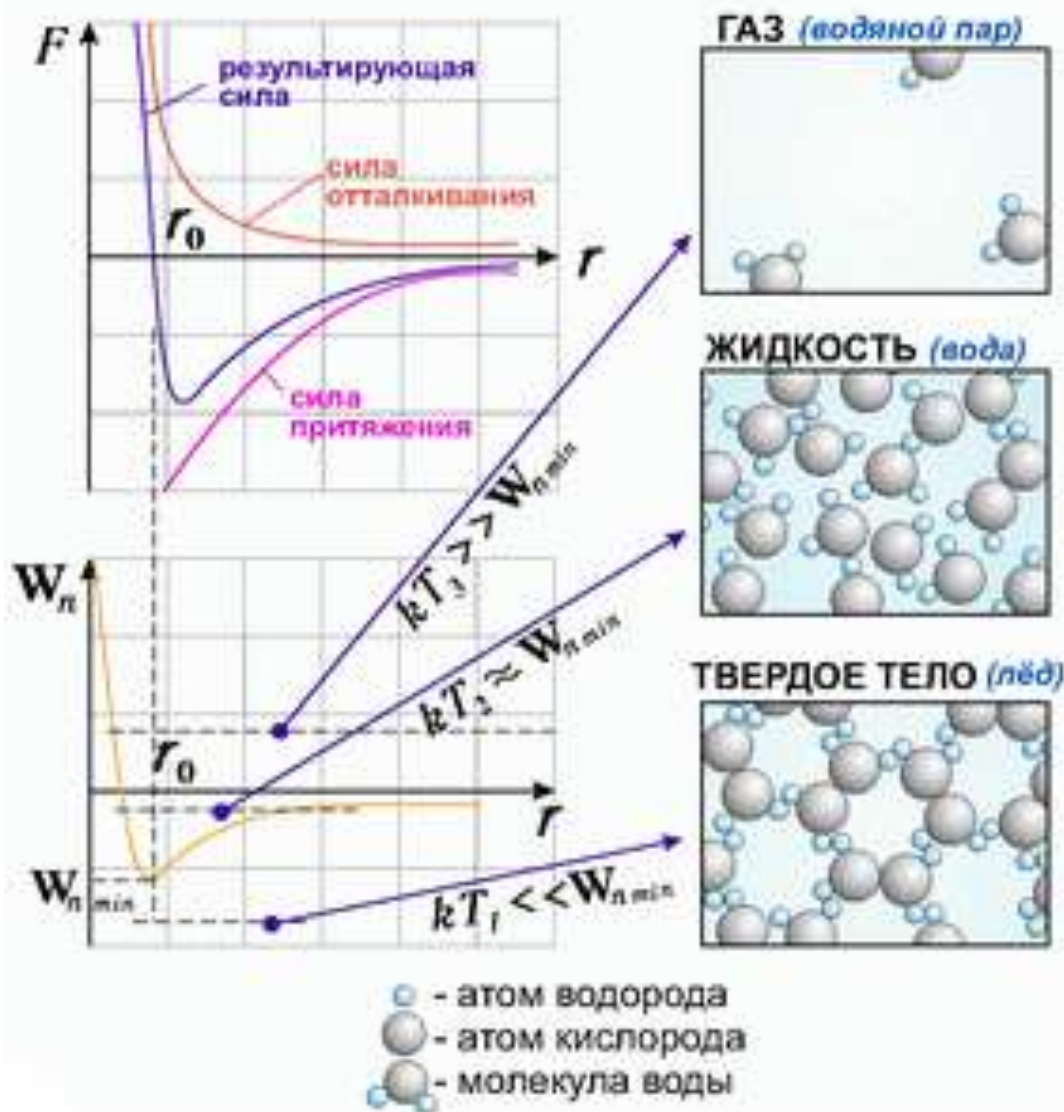


Сила взаимодействия F и потенциальная энергия взаимодействия E_p двух молекул. $F > 0$ – сила отталкивания, $F < 0$ – сила притяжения

- Молекулы имеют чрезвычайно малые размеры. Простые одноатомные молекулы имеют размер порядка 10^{-10} м. Сложные многоатомные молекулы могут иметь размеры в сотни и тысячи раз больше.

Взаимодействие молекул

Атомы и молекулы взаимодействуют друг с другом:
на малых расстояниях $r < r_0$ преобладают
силы отталкивания,
на больших $r > r_0$ преобладают силы притяжения.



Тепловое движение

Беспорядочное хаотическое движение молекул называется тепловым движением. Кинетическая энергия теплового движения растет с возрастанием температуры. При низких температурах средняя кинетическая энергия молекулы может оказаться меньше глубины потенциальной ямы E_0 . В этом случае молекулы конденсируются в жидкое или твердое вещество; при этом среднее расстояние между молекулами будет приблизительно равно r_0 . При повышении температуры средняя кинетическая энергия молекулы становится больше E_0 , молекулы разлетаются, и образуется газообразное вещество.

Молекулы в твёрдых телах

В твердых телах молекулы совершают беспорядочные колебания вблизи фиксированных центров (положений равновесия).

Эти центры могут быть расположены в пространстве нерегулярным образом (аморфные тела) или образовывать упорядоченные объемные структуры (кристаллические тела).

Молекулы в жидкостях

В жидкостях молекулы имеют значительно большую свободу для теплового движения. Они не привязаны к определенным центрам и могут перемещаться по всему объему жидкости. Этим объясняется **текучесть жидкостей**. Близко расположенные молекулы жидкости также могут образовывать упорядоченные структуры, содержащие несколько молекул. Это явление называется ближним порядком в отличие от дальнего порядка, характерного для кристаллических тел.

Молекулы в газах

В газах расстояния между молекулами обычно значительно больше их размеров. Силы взаимодействия между молекулами на таких больших расстояниях малы, и каждая молекула движется вдоль прямой линии до очередного столкновения с другой молекулой или со стенкой сосуда. Среднее расстояние между молекулами воздуха при нормальных условиях порядка 10^{-8} м, т. е. в десятки раз превышает размер молекул. Слабое взаимодействие между молекулами объясняет способность газов расширяться и заполнять весь объем сосуда. В пределе, когда взаимодействие стремится к нулю, мы приходим к представлению об идеальном газе.

Основные признаки агрегатных состояний

- Газообразное состояние

форма \neq const

объем \neq const

$$E_p \ll E_k$$



- Твердое состояние

форма = const

объем = const

$$E_p \gg E_k$$



- Жидкое состояние

форма \neq const

объем = const

$$E_p \approx E_k$$



Газообразное состояние

Поскольку газообразное состояние образуется в результате полного подавления тенденции молекул к сцеплению, вещество в газообразном состоянии не сохраняет ни формы, ни объема. Его объем и форма определяются сосудом, в который оно помещено. При отсутствии сосуда вещество стремится заполнить все пространство. Картина молекулярного движения в газах выглядит так: большую часть времени каждая молекула движется без взаимодействия, затем в небольшой области меняет направление своего движения в результате столкновения с другой молекулой. Расстояние, пролетаемое молекулой между столкновениями, в сотни и тысячи раз больше диаметра молекул. Одновременные столкновения трех молекул и большего числа случаются редко. Траектория отдельной молекулы выглядит так:



Твердое состояние

В твердом состоянии молекулы и атомы сильно сцеплены друг с другом. Вещество в твердом состоянии сохраняет как форму, так и объем. При деформации (изменении формы или объема) возникают силы, стремящиеся восстановить и форму, и объем. Молекулы или атомы твердого тела располагаются в определенных местах и образуют кристаллическую решетку. Они колеблются около некоторых средних положений, называемых узлами кристаллической решетки; покинуть небольшую область вблизи узлов они, как правило, не могут. Линия, вдоль которой происходят колебания, и амплитуда колебаний меняются с течением времени, но за большие по сравнению с периодом колебаний промежутки времени. С учетом этого траекторию отдельной молекулы можно изобразить как последовательность линейных колебаний с различными амплитудами и в различных направлениях:



Жидкое состояние

Жидкое состояние характеризуется тем, что вещество стремится сохранить объем, но не сохраняет формы. Отметим, что шарообразная форма жидкостей в условиях невесомости не противоречит этому утверждению. Жидкость всегда принимает ту форму, которая соответствует действующим на нее силам. В условиях невесомости на нее действуют силы поверхностного натяжения и шарообразная форма соответствует общему условию устойчивости. Молекулы в жидкости находятся близко друг к другу, как бы соприкасаясь. Однако их относительные положения не фиксированы и они сравнительно медленно меняют положения друг относительно друга. Траекторию молекулы можно представить примерно таким образом:



Жидкое состояние

- Иногда молекулы соединяются в агрегаты, состоящие из большого числа молекул, причем агрегатное расположение их определенным образом упорядочено.
- В этом случае жидкости обладают некоторыми свойствами, характерными для твердых кристаллических тел (жидкие кристаллы).
- В настоящее время сравнительно хорошо разработаны теории газообразного и твердого состояний. Теория жидкого состояния наименее разработана.

Модель идеального газа

- Наиболее простой моделью системы многих частиц является идеальный газ.
- По определению, это газ, состоящий из точечных материальных частиц с конечной массой, между которыми отсутствуют силы, действующие на расстоянии, и которые сталкиваются между собой по законам соударения шаров.

Модель идеального газа

- Идеальный газ (модель):
 1. Собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда
 2. Между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия
 3. Столкновения молекул между собой и стенками сосуда абсолютно упругие

или

- Газ, обладающий такими же свойствами, как и совокупность невзаимодействующих материальных точек, называется *идеальным газом*.

Модель идеального газа

- **Идеальный газ существует лишь в идее, в реальном мире он в принципе не может существовать: допущение «точечности» молекул и отсутствия у них взаимодействия на расстоянии эквивалентно признанию их существования вне пространства, т. е. их «несуществованию».**

Модель идеального газа

- Необходимо отметить, что частицы сталкиваются между собой именно по законам соударения шаров, потому что точечные частицы, строго говоря, испытывают только лобовые столкновения, которые приводят лишь к изменению направления скоростей сталкивающихся частиц на обратное и не изменяют направления их скоростей на какие-то другие углы. Наиболее близко свойствам идеального газа соответствуют достаточно разреженные газы.
- Простота модели идеального газа делает ее подходящей для ознакомления с методами изучения систем многих частиц и соответствующими понятиями.

Методы рассмотрения систем многих частиц

Динамический метод

Между столкновениями частицы движутся по прямым линиям. Законы столкновений и ударов о стенки сосуда, в который заключен газ, известны. Поэтому, зная положения и скорости всех частиц газа в некоторый момент времени, можно вычислить их положение и скорости во все последующие моменты времени. Больше того, если в этом есть необходимость, нетрудно, в принципе, найти также положения и скорости всех частиц во все предшествующие моменты времени. Положения и скорости всех частиц в любой момент времени дают наиболее полную и детальную информацию о системе частиц. Однако вся эта информация в своем непосредственном виде необозрима для нашего мысленного взгляда и даже простая ее фиксация превосходит возможности любых технических средств, не говоря уже о технической неосуществимости ее обработки.

Динамический метод

В самом деле, при нормальных условиях в 1 см^3 воздуха содержится примерно $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул (число Лошмидта). Это означает, что для записи в некоторый момент времени положений и скоростей всех молекул потребовалось бы зафиксировать $6 \cdot 2,7 \cdot 10^{19}$ чисел. Если бы некоторое устройство фиксировало их со скоростью 1 млн. чисел в секунду, то потребовалось бы $6 \cdot 2,7 \cdot 10^{13}$ с ≈ 6 млн. лет. Если по этим данным необходимо вычислить, например, кинетическую энергию частиц, причем счет вести со скоростью 1 млн. операций в секунду, то потребуются примерно 21 млн. лет, не считая 2 млн. лет на фиксацию значений кинетической энергии для всех молекул. И это только для одного момента времени для молекул в 1 см^3 воздуха при нормальных условиях. Ясно, что такая задача технически неосуществима.

Динамический метод

Однако не только это обстоятельство делает динамическое рассмотрение невозможным и бесперспективным. Дело в том, что сама по себе информация об отдельных частицах в своей непосредственной форме непригодна для теоретического анализа. Например, 1 млрд. молекул в этом объеме в числовом отношении означает меньше, чем один человек в отношении всего населения Земного шара. Поэтому если бы мы имели подробную информацию о всех людях, живущих на Земле, то потеря информации об одном человеке была бы более существенной, чем потеря информации об 1 млрд. молекул в рассматриваемой системе. Ясно, что для изучения системы частиц в целом такой объем информации сам по себе несуществен. Это важно для оценки роли элементов информации, которую дает динамическое описание. Но еще более важным является непосредственное следствие из этого обстоятельства.

Динамический метод

Пусть у миллиарда молекул произведены некоторые изменения направлений скоростей. Ясно, что они столь же несущественны для системы частиц в целом, сколь несущественно, например, для человечества в целом возникновение острой зубной боли у одного из людей. Однако несущественные изменения уже через доли секунды приведут к полному изменению положений и скоростей всех частиц и, следовательно, к полному изменению всей информации в той форме, которая рассматривается. Это обусловлено тем, что при нормальных условиях каждая из молекул испытывает примерно 10^9 столкновений в секунду. Поэтому если немного изменить направление скорости у одной из молекул, то уже через $n \cdot 10^{-9}$ с изменятся скорости у 2^n других молекул, а следовательно, изменятся и их положения в пространстве по сравнению с теми, которые они имели бы, если бы у первоначальной молекулы скорость не изменялась. А это и означает, что небольшое изменение, например, направления скорости у одной молекулы очень скоро приведет к изменению скоростей и положений всех молекул. Это показывает, что такая форма информации непригодна для теоретического анализа поведения системы в целом и является бесполезной с практической точки зрения.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что динамическое описание системы многих частиц неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения.

Статистический метод

- Сказанное о динамическом описании позволяет сразу же сделать вывод, что для изучения системы многих частиц информация должна иметь обобщенный характер и относиться не к отдельным частицам, а к совокупности большого числа частиц. Соответствующие понятия также должны относиться не к отдельным частицам, а к большим совокупностям частиц. Новая форма информации и новые понятия требуют иного метода рассмотрения. Этот метод называется статистическим. Законы поведения совокупностей большого числа частиц, исследуемые статистическими методами, называются статистическими закономерностями. Статистические методы в физике имеют более широкое применение, чем динамические. Это связано с тем, что динамический метод эффективен только в применении к системам с небольшим числом степеней свободы. Большинство же физических систем имеют громадное число степеней свободы и могут изучаться только статистическими методами. Кроме того, квантовомеханические закономерности по своей природе являются статистическими. Поэтому статистические методы необходимо использовать также и для изучения систем с небольшим числом степеней свободы, если только в поведении этих систем существенны квантовые эффекты. Все это указывает на громадную роль статистических методов и статистических закономерностей в физике.

Термодинамический метод

- Систему многих частиц можно рассматривать по-другому, не интересуясь ее внутренней структурой. При таком подходе нужно использовать понятия и физические величины, относящиеся к системе в целом. Например, модель идеального газа в состоянии равновесия при таком подходе характеризуется объемом, давлением и температурой. Экспериментальные исследования призваны установить связи между этими величинами, а теория должна строиться на некоторых общих положениях (например, закон сохранения энергии) и с их помощью объяснять эти связи. Такая теория по своему характеру является феноменологической. Она не интересуется внутренними механизмами процессов, определяющих поведение изучаемой системы в целом; такой метод изучения систем многих частиц называется термодинамическим.

Статистический и термодинамический методы

- Статистический и термодинамический методы изучения систем многих частиц дополняют друг друга.
- Термодинамический метод характеризуется своей общностью и позволяет изучать явления без знания их внутренних механизмов.
- Статистический метод помогает понять суть явлений, установить связь поведения системы в целом с поведением и свойствами отдельных частиц и подсистем.
- Их комбинированное применение способствует наиболее эффективному решению той или иной научной проблемы.

1. Статистический и термодинамический методы исследования.

Молекулярная физика и термодинамика — разделы физики, в которых изучаются зависимости свойств тел от их строения, взаимодействия между частицами, из которых состоят тела, и характера движения частиц.

Для исследования физических свойств макроскопических систем, связанных с огромным числом содержащихся в них атомов и молекул, применяют два качественно различных и взаимно дополняющих друг друга метода: *статистический* (или *молекулярно-кинетический*) и *термодинамический*.

Статистический метод — это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий *статистическими* закономерностями и *средними* (усредненными) значениями физических величин, характеризующих всю систему.

Этот метод лежит в основе *молекулярной физики* — раздела физики, изучающего строение и свойства вещества исходя *из молекулярно-кинетических* представлений, основывающихся на том, что все тела состоят из атомов, молекул или ионов находящихся в непрерывном хаотическом движении.

В дальнейшем мы будем использовать термин "молекула" имея ввиду мельчайшую структурную единицу (элемент) данного вещества.

Термодинамический метод — это метод исследования систем из большого числа частиц, оперирующий величинами, характеризующими систему в целом (*например, давление, объем, температура*) при различных превращениях энергии, происходящих в системе, не учитывая при этом внутреннего строения изучаемых тел и характера движения отдельных частиц.

Этот метод лежит в основе *термодинамики* — раздела физики, изучающего общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями.

2. Термодинамическая система.

Термодинамика имеет дело с *термодинамической системой* — совокупностью макроскопических тел, которые взаимодействуют и обмениваются энергией как между собой, так и с другими телами (внешней средой).

Термодинамические системы, не обменивающиеся с внешней средой ни энергией, ни веществом, называются *замкнутыми*.

Основа термодинамического метода — определение *состояния* термодинамической системы.

Состояние системы задается *термодинамическими параметрами (параметрами состояния)* — совокупностью физических величин, характеризующих свойства термодинамической системы. Обычно в качестве параметров состояния выбирают *температуру, давление и объем*.

Параметры состояния системы могут изменяться. Любое *изменение* в термодинамической системе, связанное с изменением хотя бы одного из ее термодинамических параметров, называется *термодинамическим процессом*. Если для данной системы *внешние условия не изменяются* и *состояние системы с течением времени не меняется*, то эта система находится в *термодинамическом равновесии*.

Моль

- В молекулярно-кинетической теории количество вещества принято считать пропорциональным числу частиц. Единица количества вещества называется молем (моль).
- Моль – это количество вещества, содержащее столько же частиц (молекул), сколько содержится атомов в 0,012 кг углерода ^{12}C . Молекула углерода состоит из одного атома.
- Таким образом, в одном моле любого вещества содержится одно и то же число частиц (молекул). Это число называется постоянной Авогадро N_A :

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

Постоянная Авогадро

- Постоянная Авогадро – одна из важнейших постоянных в молекулярно-кинетической теории.
- Количество вещества ν определяется как отношение числа N частиц (молекул) вещества к постоянной Авогадро N_A :

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}$$

Молярная масса

- Массу одного моля вещества принято называть молярной массой M .
- Молярная масса равна произведению массы m_0 одной молекулы данного вещества на постоянную Авогадро:

$$M = N_A \cdot m_0.$$

- Молярная масса выражается в килограммах на моль (кг/моль). Для веществ, молекулы которых состоят из одного атома, часто используется термин атомная масса.

- $M = N_A \cdot m_0 \quad \rightarrow \quad m_0 = M / N_A$

$$m_{o_2} = \frac{32 \cdot 10^{-3} \text{ кг} / \text{ моль}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} \approx 5 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

- n -концентрация – число молекул в единице объема $[n]=\text{м}^{-3}$

Атомная единица массы (а.е.м.)

- За единицу массы атомов и молекул принимается $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C (с массовым числом 12). Она называется атомной единицей массы (а. е. м.):

$$1 \text{ а. е. м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

- Эта величина почти совпадает с массой протона или нейтрона. Отношение массы атома или молекулы данного вещества к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C называется относительной массой.

Количество вещества

Атомная единица массы
вещества (а.е.м.)

$$m_{\text{ат}} = \frac{\text{масса атома } C_{12}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Относительная молекулярная
(атомная) масса вещества -
отношение массы молекулы
(атома) m , к а.е.м.

$$M_r = \frac{m}{m_{\text{ат}}}$$

вещество	M_r
C	12
O	16
N	14
H	1

Моль - количество вещества,
в котором содержится
столько же молекул (атомов),
сколько содержится в 0,012 кг
углерода

Моль любого вещества
содержит одно и тоже число
молекул - **число Авогадро**

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг/моль}}{1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 12} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Молярная масса
есть масса моля вещества

$$M = m_{\text{м}} N_A = M_r m_{\text{ат}} N_A$$
$$M = M_r \cdot 10^{-3} \text{ (кг/моль)}$$

Количество вещества

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}$$

Закон Авогадро

Моль любого идеального газа
при нормальных условиях
занимает объем



$$p = 760 \text{ мм рт.ст.}$$
$$= 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па,}$$
$$T = 273 \text{ К}$$
$$V = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

Макроскопическое и микроскопическое состояния системы

- **Определение системы:**
- Системой называется конечная область пространства с находящимися в ней физическими объектами исследования. Граница системы может быть как материальной (например, стенка сосуда), так и воображаемой, проведенной в пространстве мысленно. Она может быть неподвижной или движущейся. Граница может быть проницаемой или непроницаемой для вещества, через нее либо невозможен, либо возможен транспорт энергии, причем в последнем случае она классифицируется по формам энергии, которые через нее могут транспортироваться.
- Система характеризуется не только особенностями своей границы, но и физическими или химическими свойствами вещества, находящегося в занимаемой системой области пространства.
- Пример системы: идеальный газ.
- Под идеальным газом понимается совокупность точечных частиц конечной массы, столкновение между которыми происходит по законам абсолютно упругого удара шаров, причем других способов взаимодействия между частицами нет, т. е. силы взаимодействия на конечном расстоянии отсутствуют.

Макроскопическое состояние

- Пусть в некотором объеме V заключен идеальный газ. Предположим, что удары частицы о стенки сосуда абсолютно упругие, а масса сосуда очень велика, благодаря чему состояние движения из-за ударов частиц по его стенкам не изменяется. Таким образом, заключенный в объеме V газ не обменивается энергией с находящимися вне объема V материальными телами, т. е. является изолированным. При этом условии газ в сосуде изолирован от каких-либо внешних воздействий и все, что с ним может произойти, происходит в результате внутренних причин.
- По прошествии достаточного промежутка времени, в течение которого система предоставлена самой себе, состояние газа станет стационарным (не будет изменяться со временем). В этом утверждении не ясно, что имеется в виду под «достаточным промежутком времени» и под словами «состояние газа станет стационарным». Точная количественная характеристика этих выражений и соответствующих понятий может быть дана лишь позднее, в результате изучения поведения газа. В данный же момент достаточно ограничиться интуитивным представлением о том, что, каковы бы ни были начальные распределения давления и температуры в газе, через некоторый промежуток времени они выравняются по всему объему газа и в дальнейшем будут оставаться постоянными, неизменными по времени, т. е. газ придет в стационарное состояние.

Макроскопическое состояние

- «Достаточный промежуток времени» — это тот промежуток времени, в течение которого произойдет выравнивание температур и давлений. Он может быть оценен в результате изучения явлений переноса. Сейчас лишь заметим, что выравнивание давления определяется скоростью звука $V_{зв}$. Если L — линейные размеры сосуда, то время выравнивания давлений по порядку величины равно $L/V_{зв}$. Поскольку при нормальных атмосферных условиях $V_{зв} \approx 330$ м/с, это время для $L = 1$ м равно примерно $3 \cdot 10^{-3}$ с. Его можно считать очень малым, если исходить из нашего макроскопического ощущения времени. Но оно очень велико, если исходить из микроскопических характеристик движения молекул. Например, при нормальных условиях в 1 с данная молекула испытывает примерно 10^9 столкновений с другими молекулами. Поэтому «с ее точки зрения» промежуток $3 \cdot 10^{-3}$ с является очень большим, поскольку она за это время испытывает свыше миллиона столкновений с другими молекулами.
- Состояние газа, характеризуемое его давлением, температурой и объемом, называется макроскопическим.

Равновесное состояние

- Стационарное макроскопическое состояние газа, находящегося в изолированном от внешней среды объеме V , называется равновесным. При этом его макроскопические характеристики — давление, температура, объем — сохраняют свои постоянные значения во времени, причем давление и температура имеют постоянные значения во всех частях объема. Под частями объема имеют в виду достаточно большие части, в которых содержится очень большое число частиц.
- В определении равновесного состояния оговорка об изолированности системы существенна. Если система не изолирована, то возможно стационарное состояние, которое не является равновесным. Если, например, различные части стенки сосуда, в котором заключен газ, с помощью внешних источников тепла поддерживать при различной, но постоянной температуре, то в газе установится стационарное состояние, т. е. состояние, не изменяющееся со временем, однако оно не равновесное. В этом случае давление во всех частях объема одинаково, а температура во всех частях объема различна.

Микроскопическое состояние

- Наиболее полная информация о газе содержится в констатации положений и скоростей всех его частиц. Пронумеруем частицы газа индексами $i = 1, 2, \dots, n$, т. е. всего в рассматриваемом объеме имеется n частиц. Это число очень велико. Если объем $L^3 = 1 \text{ см}^3$, то при нормальных атмосферных условиях $n = 2,7 \cdot 10^{19}$ частиц. Состояние газа, характеризующееся положениями и скоростями всех его частиц, называется микроскопическим.
- Следовательно, микроскопическое состояние газа характеризуется $6n$ числами: $3n$ координатами (x_i, y_i, z_i) всех частиц и $3n$ компонентами (V_{xi}, V_{yi}, V_{zi}) их скоростей. Эти числа следует рассматривать как случайные величины.
- Макроскопическое состояние характеризуется тремя величинами: давлением, температурой и объемом, которые в стационарном состоянии постоянны. Однако частицы газа в стационарном состоянии движутся и, следовательно, его микроскопические состояния непрерывно изменяются.
- Таким образом, одному и тому же макроскопическому состоянию соответствует громадное множество микроскопических состояний. Иначе можно сказать, что данное макроскопическое состояние осуществляется посредством громадного числа микроскопических состояний.
- Задача статистической физики состоит в исследовании связи между микро- и макроскопическими состояниями систем.

Статистический ансамбль систем

- Метод ансамбля систем удобен для анализа вопросов статистической физики. Возьмем очень большое число N совершенно одинаковых сосудов, каждый из которых имеет объем V . В каждом из сосудов находится одинаковое число n одинаковых частиц. Сосуд с заключенными в нем частицами называется **статистической системой**. Совокупность одинаковых статистических систем называется **статистическим ансамблем**.
- Нас не интересует, как движутся частицы и в каких точках соответствующего сосуда они находятся в некоторый начальный момент времени. Задача заключается в том, чтобы изучить микро- и макросостояния отдельных систем ансамбля через некоторый достаточно большой промежуток времени, причем «достаточный промежуток времени» понимается в только что разъясненном смысле.
- Из изложенного ясно, что **одно и то же макроскопическое состояние осуществляется в большом числе систем ансамбля, находящихся в различных микроскопических состояниях**.

Микроканонический ансамбль

- **Микроканонический ансамбль** состоит из одинаковых изолированных систем с одинаковой энергией. Кроме микроканонических в статистической физике рассматриваются также канонические и некоторые другие ансамбли. Метод ансамблей был введен в статистическую физику в 1902 г. американским физиком Гиббсом (1839-1903).

Эргодическая гипотеза

- Важное значение для обоснования МКТ имеет так называемая эргодическая гипотеза (впервые высказал Л.Больцман в 1871 г.)
- Пусть некоторая частица за большой промежуток времени T прошла путь λ и испытала n упругих столкновений с другими частицами, тогда

$$v_{\text{cp}} = \frac{\lambda}{T} = \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i}{\sum_{i=1}^n t_i} \quad \text{- среднее по времени}$$

Эргодическая гипотеза

- Эту величину нельзя использовать, так как надо следить не только за избранной частицей, но и за коллективом частиц, который называется статистическим ансамблем частиц.
- Поэтому вводится понятие средней статистической скорости ансамбля частиц, которая равна средней арифметической скорости от модулей скорости $v_k(t)$ всех N частиц системы, определенной в некоторый момент времени t

$$\bar{v} = \frac{\sum_{i=1}^N v_k(t)}{N}$$

Эргодическая гипотеза

$$\bar{v} = \frac{\sum_{i=1}^N v_k(t)}{N}$$

- Определить тоже сложно, но существует анализ функций распределения по скоростям
- При $N \rightarrow \infty$ \bar{v} не будет зависеть от t (предположение)
- Доказательства эргодической гипотезы для общего случая нет
- Т.е. эргодическая гипотеза утверждает, что в состоянии равновесия средняя величина по ансамблю равна средней величине по времени

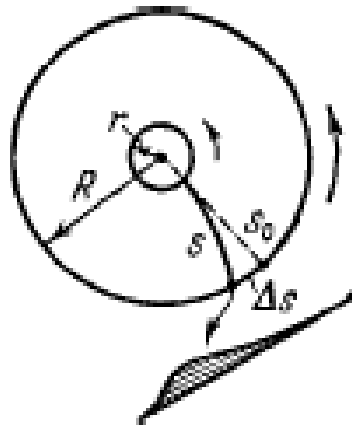
$V_{\text{ср}} \equiv \bar{v}$ - эргодическая гипотеза для скорости

Эргодическая гипотеза

- т. е. среднее по ансамблю равно среднему по времени.
- Доказательство справедливости этой гипотезы для общего случая до настоящего времени отсутствует. Она является одним из основополагающих допущений статистической физики.
- Впервые эта гипотеза была высказана в 1871 г. Л. Больцманом (1844—1906). Затем Дж. Максвелл в 1879 г. проанализировал возможность замены средних по времени средними по ансамблю.
- Мы проиллюстрировали основное содержание эргодической гипотезы на искусственном примере скорости
- **Эргодическая гипотеза утверждает, что в состоянии равновесия средняя величина по ансамблю равна средней величине по времени.**

Эксперименты, подтверждающие молекулярно-кинетическую теорию.

1. Броуновское движение. Любые частицы малых размеров, взвешенные в газе или жидкости, совершают сложное зигзагообразное движение. Броуновское движение взвешенных частиц вызывается ударами молекул среды, в которой частицы взвешены. *Подтверждение гипотезы о хаотическом тепловом движении молекул.*



2. Опыт Штерна. Два коаксиальных цилиндра синхронно вращаются в вакууме. Атомы серебра, испаряясь с проволоки, расположенной вдоль оси внутреннего цилиндра, вылетают через щель и оседают на внутренней стенке наружного цилиндра. Исследуя толщину осажденного слоя, можно оценить *распределение молекул по скоростям*, которое соответствует максвелловскому распределению.

3. Опыт Ламмерта. Между источником молекулярного пучка и приемником синхронно вращаются два диска с радиальными щелями. Из числа молекул, пролетевших через первую щель, пролетят через второй диск только те, которые подлетят к нему в тот момент, когда на пути пучка встанет прорезь во втором диске. Изменяя угловую скорость вращения, можно исследовать *распределение молекул по скоростям*.

