

Лекция 1 Предмет молекулярной физики

1. Термодинамический и статистический подходы к изучению макроскопических систем.
2. Основные положения молекулярно–кинетической теории вещества.
3. Экспериментальное обоснование молекулярно–кинетической теории.
4. Количество вещества (основные величины МКТ).

1. Термодинамический и статистический подходы к изучению макроскопических систем

Молекулярная физика изучает структуру и свойства вещества исходя из молекулярно-кинетических представлений о природе материальных тел, которые получили название основные положения молекулярно-кинетической теории (МКТ):

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. Хаотичность означает, что все направления движения частиц равновероятны.*

3. *Частицы взаимодействуют друг с другом силами, имеющими электрическую природу. Гравитационное взаимодействие между частицами пренебрежимо мало.*

Для исследования физических свойств макроскопических систем, связанных с огромным числом содержащихся в них атомов и молекул, применяют два качественно различных, но 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 (усреднёнными) значениями физических величин, характеризующих всю систему. Ставит целью объяснить свойства тел, непосредственно наблюдаемые на опыте, как суммарный эффект в системе из большого числа частиц.

Термодинамический метод — это метод исследования, 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. Термодинамический метод лежит в основе *термодинамики* — раздела физики, изучающего общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между этими состояниями. Термодинамика базируется на фундаментальных законах — *началах термодинамики*, установленных в результате большого числа опытных фактов. Выводы термодинамики не зависят от конкретного вида взаимодействия частиц системы.

Термодинамика и статистическая физика взаимно дополняя друг друга образуют единую теорию вещества.

2. Основные положения молекулярно–кинетической теории вещества.

Первое положение (см. п. 1.) говорит об огромном числе частиц содержащимся даже в малых объемах вещества. Задачей молекулярной физики является изучение особенностей и законов движения молекул в газах, жидкостях и твердых телах. На первый взгляд кажется, что эта задача необычайно трудна. В самом деле, ведь в 1 см^3 любого газа при нормальных условиях, т. е. при атмосферном давлении 101325 Па и температуре 0°C , находится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул — число Лошмидта. (Австрийский физик И. Лошмидт (1821 – 1895) впервые определил число молекул в единице объема.) Если эти молекулы распределить равномерно по всему объему $V = 1 \text{ см}^3$, то на каждую из них придется кубик с ребром около $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Диаметр молекулы приблизительно $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. В каждую секунду любая из них испытывает около миллиарда столкновений, в результате чего постоянно меняются ее скорость и направление движения. Представление о том, насколько большим является число Лошмидта и насколько малы размеры молекул, можно составить на основании следующих примеров.

Представим, что в стакане с водой мы каким-то образом поместили все молекулы и вылили эту воду в мировой океан. Если после этого океан тщательно перемешать и зачерпнуть из него стакан воды, то в нем окажется более тысячи меченых молекул.

Подсчитано, что кирпичами, число которых равно числу молекул в 1 см^3 , можно покрыть поверхность суши земного шара слоем высотой 120 м .

В механике движение тел определяется однозначно, если известны их массы, начальные положения и скорости, а также силы взаимодействия между ними. Поведение каждой молекулы также подчиняется законам механики (в первом приближении классической) и может быть описано ее уравнениями. Для этого необходимо задать для каждой частицы начальные условия, т. е. три начальные координаты и три составляющие начальной скорости. Для описания движения N молекул необходимо записать $3N$ совместных уравнений движения

и задать $6N$ начальных условий. Путем интегрирования системы дифференциальных уравнений можно было бы определить траекторию движения каждой молекулы. Однако уже при интегрировании уравнений движения трех взаимодействующих материальных точек (известная задача трех тел механики) встречаются непреодолимые трудности, и в общем виде эта задача до настоящего времени не решена, а для большего числа тел даже не намечены пути ее решения.

Но, даже получив решение подобной задачи, его оказывается недостаточно для описания макросостояния тела, характеризуемого давлением и температурой, поскольку последние являются макроскопическими понятиями и получаются усреднением импульсов и энергий молекул. Механика же не дает никаких методов усреднения микроскопических величин, они даются статистической физикой. Поэтому, если бы нам и удалось решить всю систему совместных уравнений движения, определив таким образом координаты и скорости всех молекул для любого момента времени, то и в этом случае, пользуясь только законами механики, мы не смогли бы получить аналитическое выражение закона распределения молекул по скоростям, без чего нельзя найти макроскопические значения давления и температуры

Второе положение МКТ говорит о хаотичности (беспорядочности?) движения. 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 (рисунок 1.1).

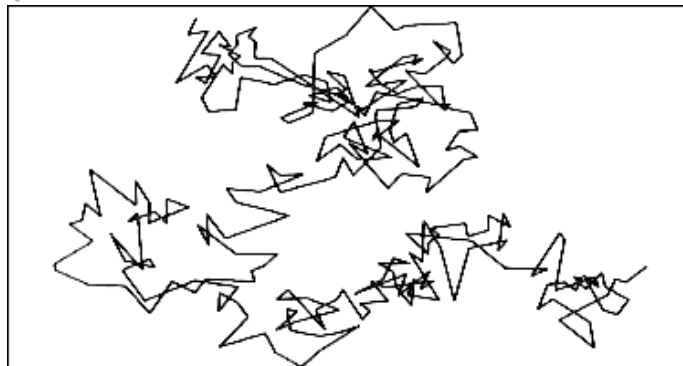


Рисунок 1.1 - Траектория броуновской частицы.

Теория броуновского движения была создана А. Эйнштейном (1905 г.) и М. Смолуховским. Экспериментально теория была подтверждена в опытах французского физика Ж. Перрена (1908–1911 гг.). Таким образом, эти научные разработки являются подтверждением МКТ в целом.

Что касается *третьего положения* – сил взаимодействия, то как было уже указано – это силы электрической природы. 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 (потенциал Ленард-Джонса) взаимодействия между молекулами от расстояния между их центрами качественно изображены на рисунке 1.2.

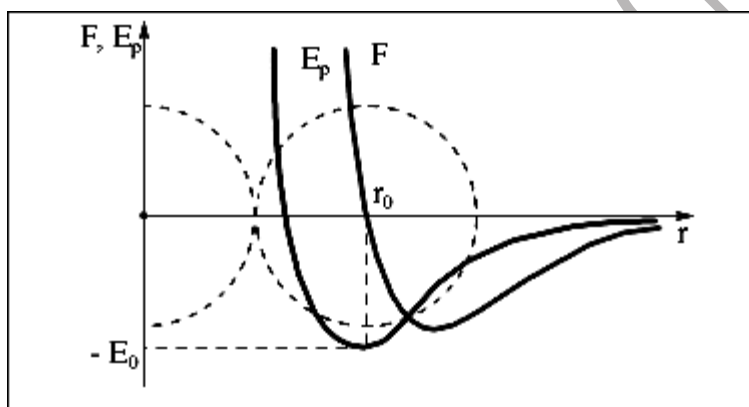


Рисунок 1.2. - Сила взаимодействия F и потенциальная энергия взаимодействия E_p двух молекул.

$F > 0$ – сила отталкивания, $F < 0$ – сила притяжения.

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.

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.

В твердых телах молекулы совершают беспорядочные колебания около фиксированных центров (положений равновесия). Эти центры могут быть расположены в пространстве нерегулярным образом (аморфные тела) или образовывать упорядоченные объемные структуры (кристаллические тела).

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.

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 *идеальной газе*.

3. Экспериментальное обоснование молекулярно–кинетической теории.

Важнейшими фактами, служащими доказательством молекулярного движения и зависимости его от температуры, являются: броуновское движение, диффузия и флюктуация плотности, которые по существу являются лишь различными сторонами одного и того же явления. Когда молекулярное движение рассматривают с макроскопической точки зрения, его называют диффузией, когда с субстанциальной (т. е. следят за движением определенной частицы) — броуновским движением и когда с локальной (т. е. следят за изменениями, происходящими в определенной части пространства) — флюктуацией.

На протяжении многих десятилетий ученые пытались разгадать тайну броуновского движения. Попытки объяснить его сотрясениями сосуда, конвекционными течениями, силами поверхностного натяжения, химическими процессами оказались несостоятельными.

В 1863 г. О. Винер (1862—1927) высказал предположение, что причиной броуновского движения является скрытое движение молекул среды. Позднее эту мысль более четко сформулировал бельгийский ученый Карбонель, который считал, что броуновское движение является следствием ударов молекул жидкости или газа о поверхность частицы. Это объяснение в принципе

согласуется с современными представлениями о природе броуновского движения.

Поскольку броуновские частицы видны в обычный оптический микроскоп, то они содержат 10^{10} — 10^{11} атомов. В жидкости или газе они непрерывно подвергаются ударам роя окружающих молекул с частотой порядка 10^{12} в секунду. Вследствие этого в какой-то момент времени суммарный импульс, передаваемый броуновской частице окружающими молекулами, с одной стороны окажется большим, чем с другой. В этом случае под влиянием результирующего импульса частица переместится в определенном направлении. В следующий момент времени действие результирующего импульса может быть направлено в другую сторону. Под его влиянием частица вновь сместится на некоторое расстояние в другом направлении и т. д. Таким образом, причиной броуновского движения является тепловое движение молекул среды и отсутствие точной компенсации ударов, испытываемых частицей со стороны окружающих молекул, т. е. флуктуации давления.

Теория Эйнштейна-Смолуховского позволила получить соотношение связывающее смещение частицы (точнее средний квадрат смещения) со скоростью движения броуновской частицы, ее размерами и вязкостью среды, в которой она взвешена, допускающее возможность экспериментальной проверки.

Рассмотрим уравнение линейного движения броуновской частицы под действием силы F и силы сопротивления, изменяющейся пропорционально скорости:

$$m\ddot{r} = \vec{F} - f\dot{r},$$

Пусть частица обладает способностью передвижения лишь вдоль оси x . Рассмотрим проекцию радиус-вектора на координатную ось x . В этом случае уравнение можно записать в виде

$$m \frac{d^2x}{d\tau^2} = F_x - f \frac{dx}{d\tau},$$

Кроме того, было предположено, что броуновская частица, сталкиваясь с молекулами, обменивается с ними энергией и находится в тепловом равновесии со средой. Поэтому средние кинетические энергии поступательного движения броуновской частицы и молекул жидкости (или газа) одинаковы и равны т.е. для одномерного случая

$$\frac{m}{2} \left\langle \left(\frac{dx}{d\tau} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT.$$

Физический смысл величины f , входящей в приведенные выше уравнения, можно выяснить на основании гидродинамических представлений. Пусть, например, в неограниченно вязкой жидкости медленно движется частица

шарообразной формы. Закон Дж. Стокса (1819—1903), определяющий силу сопротивления, испытываемую частицей, выражается формулой $F = 6\pi\eta a u$, где η — коэффициент динамической вязкости среды; a — радиус частицы; u — скорость поступательного движения частицы.

В нашем примере значению f соответствует величина F/u , т. е. F сила сопротивления, при которой $u=1$. Таким образом:

$$f = 6\pi\eta a.$$

И окончательное соотношение, получившее название формула Эйнштейна принимает вид:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{kT\Delta\tau}{3\pi\eta a} = 2D\Delta\tau,$$

Где $D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$ коэффициент диффузии броуновских частиц, который

определяется сопротивлением, оказываемым вязкой средой движущейся в ней частице.

В 1909 г. Ж- Перрен, наблюдая в микроскоп за движением выделенной им броуновской частицы, отмечал последовательные ее положения через определенные промежутки времени. Далее, пользуясь указанной формулой, в которую входит постоянная Больцмана $k = R/N_A$, Перрен определил k , а затем для N_A получил значение $6,03 \cdot 10^{23}$ кг/моль, что хорошо совпадает с принятым в настоящее время значением $6,022045(31) \cdot 10^{23}$ кг/моль. Близкое значение N_A было получено Перреном несколько ранее из измерений распределения зерен гуммигута по высоте. Совпадение числа Авогадро, полученного совершенно различными способами, явилось лучшим доказательством правильности всех сделанных предположений.

Изучение броуновского движения позволило сделать еще один важный вывод. Если из всей системы выделить микроскопически малый объем и наблюдать за находящимися в нем броуновскими частицами, можно заметить, что одни частицы выходят из выделенного объема, другие проникают в него. В результате число частиц в данном микрообъеме будет все время изменяться, колеблясь то в сторону уменьшения, то увеличения. Такое явление называется *флуктуацией*. С ней тесно связаны многие физические и физико-химические явления.

4. Количество вещества (основные величины МКТ).

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 – одна из важнейших постоянных в молекулярно-кинетической теории.

Количество вещества ν определяется как отношение числа N частиц (молекул) вещества к постоянной Авогадро N_A :

$$\nu = N / N_A$$

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.

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.