9 Молекулярная физика

9.1 Первое положение МКТ. Размер и масса молекул.

9.1.1 Формулировка

Def. Все вещества состоят из молекул.

Положения были сформулированы М.В.Ломоносовым в трактате «О нечувствительных физических частицах». О дискретном строении вещества люди задумывались давно, еще древние греки ввели в лексикон слово «атом», тем самым говоря о дискретном строении (атом от др.-греч. «неделимый»). Древние греки предполагали, что атомы имеют правильную геометрическую форму: куб-атомы Земли, тетраэдр - атомы огня, октаэдр - атомы воздух и гексаэдр - атомы воды. Согласно Демокриту (460-370 г. до Н.Э.), атомы соединяются и разъединяются образуя безграничное разнообразие веществ в природе.

Def. Молекулой в физике называют мельчайшую частицу вещества, которая остается неизменной при всех физических, тепловых процессах.

Таким образом в физике под молекулами понимают - химические молекулы, атомы, ионы, электроны.

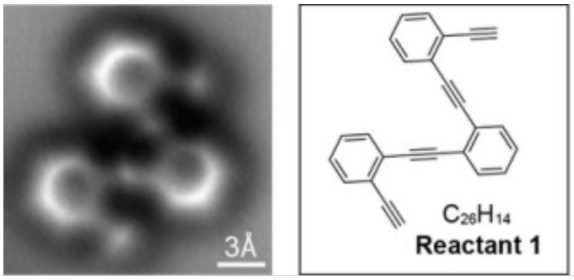
Хотя давно предполагалось, что все вещества состоят из молекул, обнаружить это на опыте, оказалось очень трудно.

physics.spb.ru

9.1.2 Опытное доказательство:

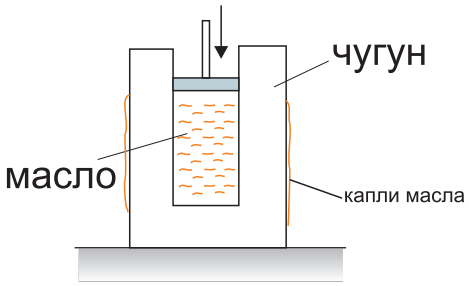
- В 1931 году Р. Руденберг получил патент на просвечивающий электронный микроскоп, а в 1932 году М. Кнолль и Э. Руска построили первый прототип современного электронного микроскопа. Эта работа Э. Руски в 1986 году была отмечена Нобелевской премией по физике. При помощи э того прибора была получена первая электронная фотография поверхности твердого тела.

  На рисунке ниже приведен пример современного изображения, которое можно получить при помощи электронного микроскопа.



- В начале XX века американский физик Перси Уильямс Бриджмен (Нобелевский лауреат по физике 1946 года, «за изобретение прибора, позволяющего создавать сверхвысокие давления, и за открытия, сделанные в связи с этим в физике высоких давлений») поставил

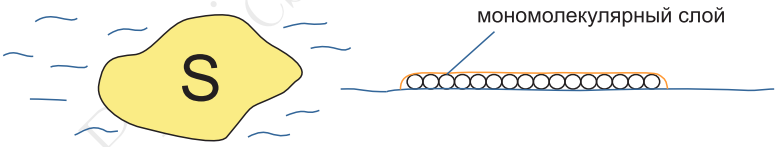
опыт, в котором в чугунный сосуд заливалось масло под большим давлением, порядка 10^{10} Па. Через некоторое время масло проступало на внешних стенках.



Следовательно молекулы масла просачивались через промежутки между молекулами чугуна. Т.е. чугун не сплошной, в нем есть промежутки между веществом.

9.1.3 Масса и размеры молекул

Впервые идею измерения размера молекул предложил американский физик Бенджамин Франклин. Однажды он капнул масло на поверхность пруда, и увидел, что масло растекается по поверхности очень большим пятном. Он предположил, что масло будет растекаться до тех пор, пока толщина слоя не станет равной диаметру одной молекулы.



Позже этой идеей воспользовался Ленгмюр, проведя серию опытов с различными жидкостями, были получены достаточно точные значения:

$$V = Sd \quad \Rightarrow \quad d = \frac{V}{S} = 10^{-8}\text{см} = 10^{-10}\text{м} = 1\mathring{A}$$

Массу молекулы можно определить при помощи масс-спектрографа. В масс-спектрографе молекулы движутся под действием известной магнитной силы по окружности и тогда зная, скорость силу и радиус, можно определить массу молекулы

$$F = ma = m\frac{v^2}{R} = \quad \Rightarrow \quad m = \frac{FR}{V^2}$$

Более подробный принцип действия масс-спектрографа см. в разделе **Электромагнетизм**

Абсолютная молекулярная масса m_0

В начале XX века были определены массы молекул.

Вещество	Масса молекулы(кг)
H_2O	$3 \cdot 10^{-26}$
O_2	$5,3 \cdot 10^{-26}$
CO_2	$7,72 \cdot 10^{-26}$
C_{12}	$1,995 \cdot 10^{-26}$

Но такими массами с большим числом нулей пользоваться неудобно, поэтому введем атомную единицу массы:

$$\frac{1}{12}m_{c_{12}} = 1a.e.m. = 1,66 \cdot 10^{-27}\text{кг}$$

В итоге абсолютную массу молекулы можно измерить либо в кг (в системе СИ), либо в атомных единицах массы.

Относительная молекулярная масса M_r

Def. Относительной молекулярной массой называется отношение массы молекулы вещества к 1/12 массы атома изотопа углерода 12.

$$\boxed{M_r = \frac{m_0}{\frac{1}{12}m_{c_{12}}}}$$

Относительная молекулярная масса это безразмерная величина.

Количество вещества ν

Def. Количество вещества характеризует сколько структурных единиц находится в данном теле.

Число молекул (структурных единиц) можно найти, зная массу молекулы и массу вещества.

$$N = \frac{m}{m_0}$$

Def. Один моль - это количество вещества в котором содержится структурных единиц,, сколько атомов содержится в изотопе углерода 12 массой 12 г

$$[\nu] = \text{моль}$$

Единица измерения количества вещества относится к одной из семи системообразующих единиц системы СИ, наравне с килограммом, метром и секундой.

Заметим, что в одном моле любого вещества содержится одно и то же число молекул. Это число молекул называется числом Авогадро. Тогда

Def. Количество вещества это отношение числа молекул вещества к числу молекул в одном моле вещества

$$\boxed{\nu = \frac{N}{N_A}}$$

NB!: АВОГАДРО (Avogadro) Амедео (1776 — 1856), итальянский физик и химик, основатель молекулярной теории строения вещества (1811), автор закона: "В равных объемах любых газов при одинаковых условиях содержится равное число молекул."

Найдем значение числа Авогадро, для этого рассмотрим 12 г углерода. Масса одного атома углерода равна $1.995 \cdot 10^{-26}$кг, тогда

$$\boxed{N_A = \frac{N}{\nu} == \frac{m}{m_0\nu} = \frac{0,012\text{кг}}{1,995 \cdot 10^{-26}\text{кг} \cdot 1\text{моль}} = 6,02 \cdot 10^{+23}\text{моль}^{-1}}$$

Молярная масса M

Def. Молярная масса - масса вещества, взятого в количестве одного моля

$$\boxed{M = m_0 N_A}$$

Тогда, т.к. $m = m_0 N$, то

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

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

Соотношение между относительной молекулярной массой M_r и молярной массой M

$$\frac{M}{M_r} = \frac{m_0 N_A}{\frac{m_0}{1/12 m_{C12}}} = \frac{m_0 N_A}{m_0} \cdot \frac{1}{12} m_{C12} = 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{кг} = 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$$

Получили, что относительная молекулярная масса и молярная масса, выраженная в г/моль будут численно совпадать.

Таким образом в таблице Менделеева обычно указывается относительная молекулярная масса с учетом процентного содержания изотопов в естественных условиях не Земле. И эти числа можно брать в качестве молекулярной массы в г/моль.

Physics.spb.ru

9.2 Второе положение МКТ

9.2.1 Формулировка

Def. Молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении

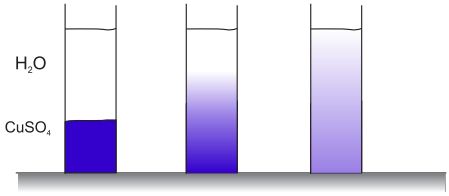
Непрерывность означает, что в движении молекул нет такого промежутка времени, в течении которого молекула покоилась бы. Беспорядочность означает, что в движении молекул нет какого-либо преобладающего направления, т.е. по всем направлениям одновременно, В СРЕДНЕМ, движется одинаковое число молекул.

Def. Беспорядочное хаотичное движение также принято называть тепловым.

9.2.2 Диффузия

Одним из доказательств движения молекул является диффузия.

Def. Диффузия - взаимопроникновение молекул одного вещества в межмолекулярные пространства другого вещества.



Замечание: Несмотря на беспорядочность движения молекул, явление диффузии представляет собой направленный процесс, ведущий к выравниванию концентрации, плотности смешивающихся веществ. И диффузия может идти снизу вверх, против действия силы тяжести.

С ростом температуры скорость диффузии увеличивается, а с ее уменьшением - замедляется.

Так благодаря диффузии, тропосфера представляет собой почти однородную смесь азота, кислорода, углекислого газа и т.д. Иначе под действием силы тяжести произошло бы расслоение атмосферы, и у поверхности Земли сосредоточился бы углекислый газ.

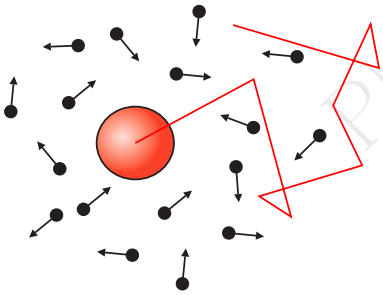
В различных средах диффузия отличается величиной скорости: в газах она наибольшая, в жидкостях - несколько меньше, но наиболее трудно идет процесс в твердых телах.

Причем то , что диффузия протекает и в твердых телах, говорит о том, что *в любых агрегатных состояниях молекулы движутся.*

9.2.3 Броуновское движение

В 1827 году английский натуралист, ботаник Роберт Броун (англ. Robert Brown; 1773—1858), желая опробовать новый объектив к микроскопу, приготовил взвесь цветочной пыльцы в воде (это такое состояние вещества, когда оно не растворяется, а равномерно распределяется по всему объему.)

Physics.spb.ru



Неожиданно увидев картину беспорядочного движения частиц, Броун решил, что наблюдает живые организмы. Тогда он повторил эксперимент, подвергнув взвесь нагреванию до столь высокой температуры, что живые организмы должны были погибнуть. Однако оказалось, что они не утратили своей подвижности. Дальнейшие исследования Броуна показали, что это не живые существа. Он демонстрировали это открытие своим друзьям(среди них был и Ч.Дарвин), но на все их вопросы он отвечал, что это его "маленький секрет". Но разгадки этого секрета он не знал, да и не узнал.

Вместе с тем движение, им обнаруженное, назвали БРОУНОВСКИМ ДВИЖЕНИЕМ.

Def. Броуновское движение это непрерывное хаотичное движение броуновской частицы под ударами молекул.

Броуновская частица это макроскопическая частица состоящая из приблизительно 10^9 *молекул. Достаточно большая, чтобы ее можно было увидеть в оптический микроскоп и достаточно маленькая, чтобы она двигалась под ударами молекул.*

Особенности этого движения:

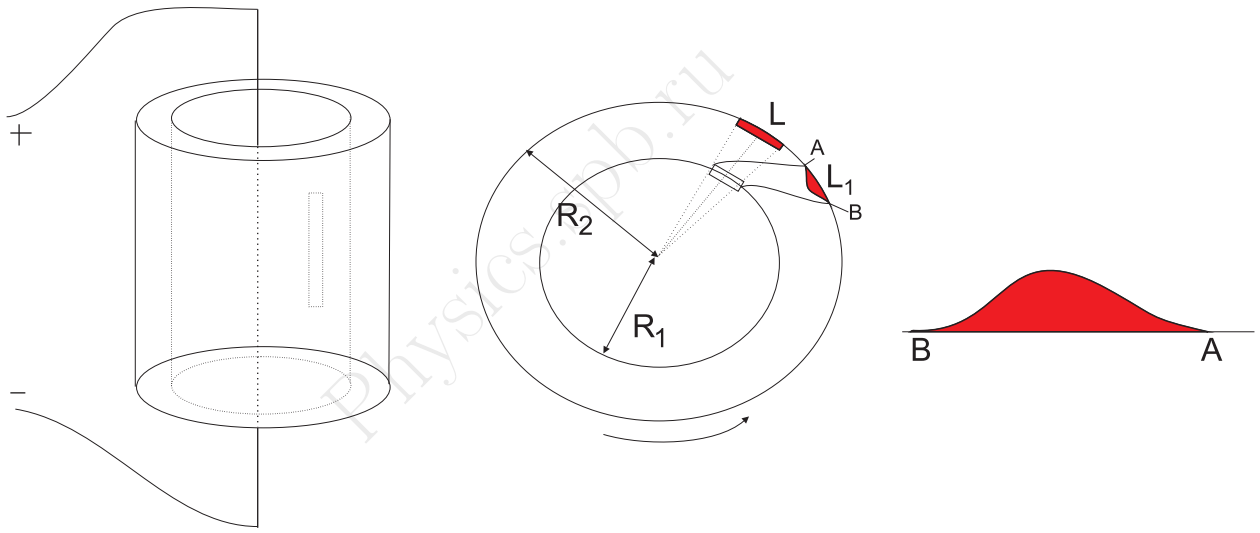
- Каждая броуновская частица движется независимо от других
- Движение не ослабевает с течением времени
- С ростом температуры его интенсивность растет

Причина, вызывающая это движение, долгое время оставалась загадкой. Его попытались объяснить сотрясением сосуда, следствием химических реакций, неравномерным освещением и т.д.

Прошло почти 80 лет, прежде чем вопрос о его причине был окончательно решен. Теория броуновского движения была разработана А.Эйнштейном и М.Смолуховским, а экспериментальное обоснование выполнил Ж.Перрен.

9.2.4 Опыт Штерна(1920г)

Рассмотрим следующий (Видеоэксперимент). Два коаксиальных цилиндра могут вращаться в вакууме с одинаковой угловой скоростью. Их осью является платиновая нить, покрытая слоем серебра. При температуре 1000°C молекулы серебра "испаряются"и на внутренней поверхности большого цилиндра появляется четкое изображение щели, прямо напротив щели. Т.е. при покое цилиндров молекулы перемещаются прямолинейно.



Вся установка находится в вакууме 10^{-12}атм. Оба цилиндра приводятся во вращение с одинаковой постоянной угловой скоростью. После остановки цилиндров на внутренней стороне большого цилиндра появляется 2-ое изображение, но на сей раз с размытыми краями.

Этот опыт позволил установить, что скорости движения молекул имеют конечную величину, а также то, что у различных молекул скорости конечны и различны!

$$\begin{cases} t = \dfrac{R_2 - R_1}{V_0} \\ t = \dfrac{|LL_1|}{v_B} = \dfrac{|LL_1|}{R_2\omega} \end{cases}$$

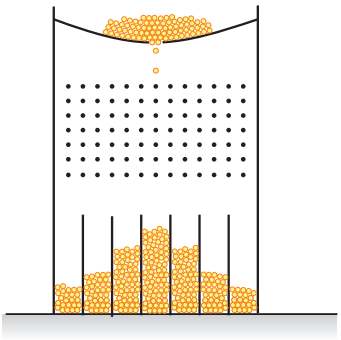
$$V_0 = \frac{\omega R_2(R_2 - R_1)}{|LL_1|}$$

Так в одном из экспериментов при $t^\circ = 1200^\circ C$ и частоте $\nu = 2700$ об/мин скорость большинства молекул, оказалось лежит в интервале 500-625 м/с.

9.3 Максвелловское распределение молекул по скоростям.

Рассмотрим опыт с доской Гальтона (устройство, изобретённое английским учёным Фрэнсисом Гальтоном, первый экземпляр изготовлен в 1873 год). (Видеоэксперимент)

Мелкие крупинки падают через периодическую структуру хаотично сталкиваясь с ней. В результате хаотичного взаимодействия крупинок с препятствием, мы получаем распределение крупинок в нижних секция, такое как на рисунке. Вероятность попасть в центральную секцию, которая расположена под отверстием, будет больше чем в другие.



Здесь распределение крупинок будет симметричным, относительно вертикальной оси и будет описываться распределением Гаусса. Т.е. хаотичное взаимодействие приводит к тому, что всю систему в целом можно описать одним уравнением или законом.

Аналогично, хаотичное движение молекул в газе и их хаотичное столкновения.

Беспорядок, которым характеризуется тепловое движение, тоже имеет свои законы. Именно благодаря беспорядочному движению и взаимным столкновениям молекул, они каким-то образом распределяются по скоростям.

В опыте Штерна полоска которая получается на внешнем цилиндре - размыта. Это связано с тем, что у каждой молекулы была своя скорость.

Это позволяет считать, что

в газе существует некоторое НЕСЛУЧАЙНОЕ, вполне определенное, в среднем неизменное по времени, распределение молекул по скоростям. Причем на характер этого распределения не влияет ни столкновение молекул друг с другом, ни действие внешних полей.

Вместе с тем, в данный момент времени среди молекул есть и быстрые, и медленные. Распределение молекул по скоростям устанавливается всегда, когда газ приходит в равновесие, независимо от того, каким было начальное состояние системы.

В чем же сущность задачи о распределении? По классическим представлениям число возможных скоростей БЕСКОНЕЧНО, а число молекул в системе конечно, поэтому число молекул, приходящихся на долю произвольно заданного значения скорости, равно НУЛЮ!

Значит вопрос должен ставится иначе:

Какая часть молекул от общего числа обладает скоростями, лежащими в некотором интервале вблизи заданной скорости.

Джеймс Максвелл впервые обратил внимание на то, что

Должно существовать такое состояние, при котором число молекул, скорость которых при столкновении увеличивается, равно числу молекул, скорость которых при столкновениях уменьшается.

Именно такому состоянию и соответствует равновесное максвелловское распределение по скоростям.

Таким образом, появляется возможность определить тепловое движение:

Def. Движение молекул является полностью хаотичным, если скорости молекул распределены по закону Максвелла.

Как мы позже увидим из МКТ, температура является мерой средней кинетической энергии хаотичного движения. Всякое же направленное движение молекул к температуре отношения не имеет.

Создатель статистической физики Л.Больцман показал, что

Каким бы ни было распределение молекул по скоростям в системе в начальный момент, оно неизбежно перейдет в Максвелловское, благодаря столкновениям молекул, если при этом поддерживать температуру газа неизменной.

Стоит отметить, что распределение Максвелла основано на представлениях классической механики и является справедливым только для равновесного состояния.

Стоит также отметить, что Максвелловское распределение возможно, в газе, который занимает неограниченный объем. В ограниченном же объеме скорости молекул не превышают некоторой величины, зависящей от размеров сосуда.

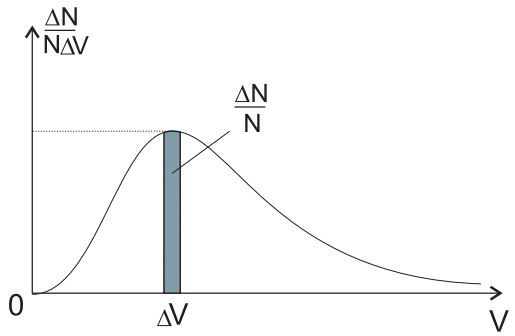
9.3.1 Кривая распределения абсолютных скоростей

По оси абсцисс откладываются скорости молекул, которые в классической механике не имеют предела. По оси ординат - функция распределения.

N - полное число частиц

ΔN - число частиц обладающих скоростью в интервале $[V; V + \Delta V]$

$$\frac{\Delta N}{N\Delta V} = 4\pi n \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) v^2$$



При $\Delta V = 1$ $\frac{\Delta N}{N}$ - определяет долю частиц, скорости которых лежат в единичном интервале скоростей вблизи заданной скорости V.

Тогда $\frac{\Delta N}{NV}$ - вероятность обнаружить молекулы, скорости которых лежат в интервале $[V; V + \Delta V]$.

Из графика видно, что при $V \to 0$ и при $V \to \infty$ функция стремится к нулю, т.е. вероятность обнаружить "медленные"и "быстрые"частицы весьма мала. А то, что кривая начинается из нуля, означает, что неподвижных молекул нет.

Интегрирование максвелловской функции показывает, что площадь под кривой равна ЕДИНИЦЕ, ибо это означает что вероятность обнаружения молекулы в интервале скоростей от 0 до ∞ равна единице.

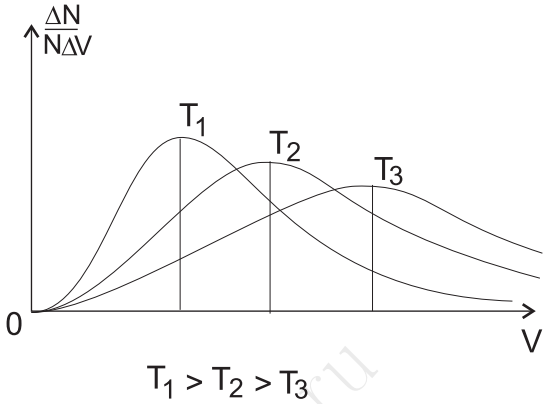
Например скорости молекул кислорода распределяются следующим образом:

м/с	% доля молекул
меньше 100	1,4
100-200	8,1
200-300	16,7
300-400	21,5
400-500	20,3
500-600	15,1
600-700	9,2
свыше 700	7,7

Def. При каждой температуре существует такая скорость, которой обладает наибольшее число молекул. Эта скорость называется наивероятнейшая.

Эта таблица показывает, что наибольшая доля молекул имеет скорости в интервале, которому принадлежит именно наивероятнейшая скорость.

Вид кривой зависит от природы газа и от его температуры:



при повышении температуры графическая зависимость "деформируется"за счет увеличения доли молекул с большими скоростями. Но общая площадь, ограниченная кривой, сохраняется, поэтому максимум кривой "снижается".

Асимптотическое приближение кривой к оси абсцисс указывает на маловероятность существования молекул с очень большими скоростями.

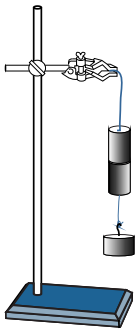
Physics.spb.ru

9.4 Третье положение МКТ

Def. Между молекулами действуют силы взаимного притяжения и отталкивания

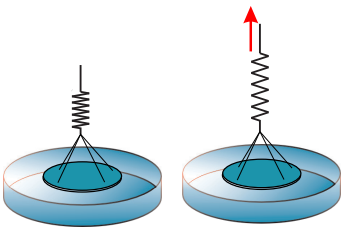
Молекулы практически свободно движутся между последовательными соударениями, а силы взаимодействия между ними, кроме моментов столкновения, пренебрежимо малы.

Рассмотрим опытные подтверждения третьего положения МКТ.



Первый опыт. Возьмем два свинцовых цилиндра и зачистим их торцы. Если после этого цилиндры прижать друг к другу торцами, то они «прилипнут» друг к другу. Эффект связан с тем, что при сглаженных торцах, молекулы двух цилиндров оказываются на таком расстоянии, что начинаю действовать силы межмолекулярного притяжения. Зачистка торцов, приводит к тому, что количество таких молекул становится очень большим и суммарная сила будет такой, что если подвесить цилиндры на штативе и снизу прикрепить груз массой около 1 кг, то они не разъединятся.

Второй опыт. Подвесим стеклянный диск на пружине. Если его опустить в сосуд с водой, так чтобы он касался поверхности воды, то при попытке его поднять, пружина будет сильно растягиваться. Связано это со взаимодействием молекул воды с молекулами стекла, стекло достаточно гладкое и количество взаимодействующих молекул будет велико.



Таким образом:

Силы межмолекулярного взаимодействия является короткодействующими. Они обнаруживаются на расстояниях порядка размера молекул. При удалении друг от друга преобладают силы притяжения, при сближении - силы отталкивания.

Получается, что эти силы не зависят от числа молекул в системе(этим они отличаются от гравитационных сил).

Исследования в XX веке показали, что молекулярные силы имеют электромагнитную природу.

Электрически нейтральные молекулы имеют слабые электрические поля, которые действуют на заряженные частицы входящие в состав других молекул. Это вызывает силы притяжения и отталкивания.

Опыт показывает, что силы притяжения убывают пропорционально расстоянию в 7-ой степени, а отталкивания в 13-ой степени

$$\boxed{f_{\text{отт}} = \frac{b}{r^{13}}} \quad \boxed{f_{\text{прит}} = -\frac{a}{r^{7}}}$$

Вопрос: Почему гравитационные силы не оказывают влияния на взаимодействие молекул?

Давайте подумаем, что означает разница в степени знаменателя.

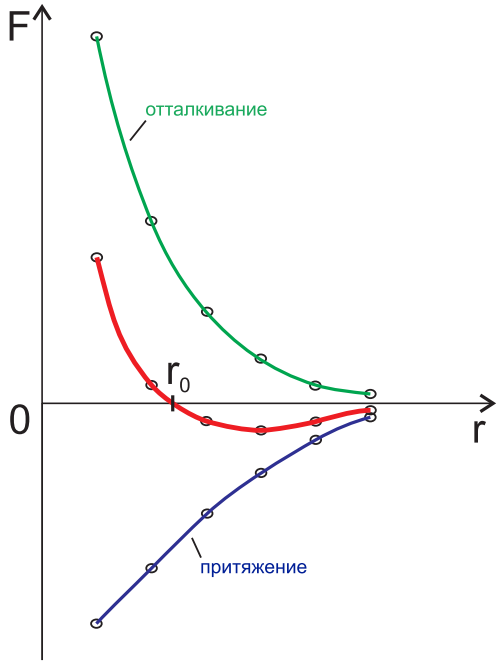
Это показывает, что при увеличении расстояний между молекулами, силы отталкивания убывают быстрее сил притяжения, а при сближении молекул, силы отталкивания возрастают быстрее, чем силы притяжения.

Physics.spb.ru

Стоит отметить, что коэффициенты в выражениях для сил притяжения и отталкивания существенно зависят от конкретного строения взаимодействующих молекул.

Построим графики зависимости сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами:

Отталкивание: (2,20);(4,10);(6,5);(8,2.5);(10,1);(12,0.5);
Притяжение:(2,-12);(4,-9);(6,-6);(8,-4);(10,-2);(12,-0.75);



Из графика видно, что есть такое расстояние r_0 на котором равнодействующая молекулярных сил равна нулю.

Получившийся график равнодействующей асимметричен относительно точки $r = r_0$. Это объясняется тем, что силы притяжения и отталкивания по разному зависят от расстояния.

Полученная зависимость также объясняет появление сил упругости при деформациях: при малых смещениях молекул из равновесных положений, силы взаимодействия растут линейно от смещения, поэтому закон Гука верен при малых деформациях, примерно в 10^6 раз, больших, чем размеры молекул.

Межмолекулярными взаимодействием можно объяснить такие свойства тел, как вязкость, упругость, твердость и т.д.

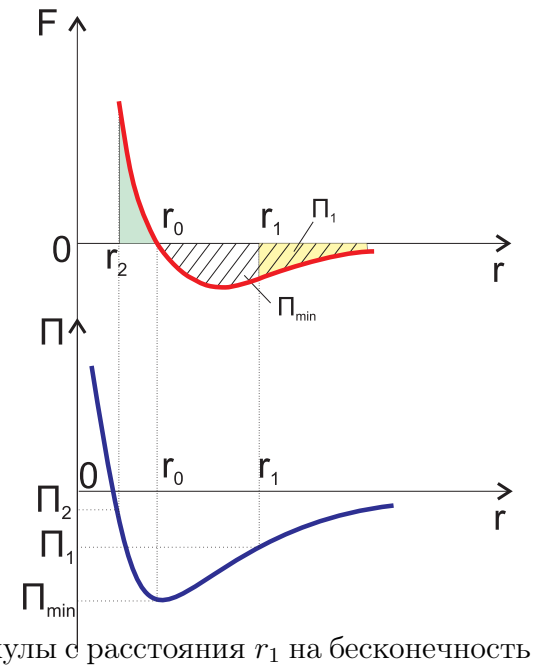
9.4.1 Энергия взаимодействия молекул.

Рассмотрим систему состоящую из двух молекул. Будем считать первую молекулу неподвижной, поместив ее в начало координат и рассмотрим поведение второй по мере изменения расстояния относительно первой.

В процессе изменения расстояния между молекулами, полная энергия сохраняется неизменной, т.к. система из двух молекул замкнутая и диссипативные силы отсутствуют.

$$E = \text{К} + \Pi = const$$

Зная зависимость равнодействующей межмолекулярных сил от расстояния между молекулами, построим график зависимости потенциальной энергии их взаимодействия от расстояния между молекулами.



Вспомним общее определение потенциальной энергии через работу консервативной силы. В нашем случае, консервативной силой будет равнодействующая межмолекулярных сил притяжения и отталкивания двух молекул.

Выберем в качестве начала отсчета потенциальной энергии, точку где потенциальная энергия равна нулю: $r \to \infty \quad \Pi = 0$. Удобно взять бесконечно большое расстояние за ноль потенциальной энергии, т.к. молекулы в этом случае не взаимодействуют друг с другом.

Тогда потенциальная энергия, численно будет равна работе равнодействующей, при перемещении второй молекулы с данного расстояния, туда, где потенциальная энергия принята за ноль, т.е. на бесконечность.

Случай $r = r_1$ Рассмотрим случай, когда расстояние между молекулами равно $r = r_1$. Потенциальная энергия при таком расстоянии, будет численно равна работе равнодействующей при перемещении второй молекулы с расстояния r_1 на бесконечность. Поскольку равнодействующая на этом участке не постоянная, ее работу можно посчитать как площадь под графиком $F(r)$. Это площадь будет равна Π_1 и заштрихована желтым цветом на графике.

Поскольку на этом участке, преобладают силы притяжения, равнодействующая будет препятствовать перемещении второй молекулы с r_1 на бесконечность и работа этой равнодействующей будет отрицательная.

Случай $\forall r > r_0$ Такие рассуждения можно повторить для $\forall r > r_0$. При этом при приближении к r_0, площадь под графиком будет расти и достигнет максимального значения в точке r_0, что с учетом отрицательности, даст минимум потенциальной энергии в точке r_0.

Случай $r_2 < r_0$Если же взять расстояние между молекулами, равное $r_2 < r_0$, то при перемещении второй молекулы на бесконечность, на участке $r_2 \to r_0$, будут преобладать силы отталкивания и работа равнодействующей будет положительной, поэтому потенциальная энергия в точке r_2 будет больше чем в точке r_0

Кривая зависимости потенциальной энергии от расстояния имеет характерный вид, так называемой "потенциальной ямы". При этом минимум потенциальной энергии соответствует расстоянию r_0, на котором силы притяжения равны силам отталкивания.

9.4.2 Объяснение различий в агрегатных состояниях вещества.

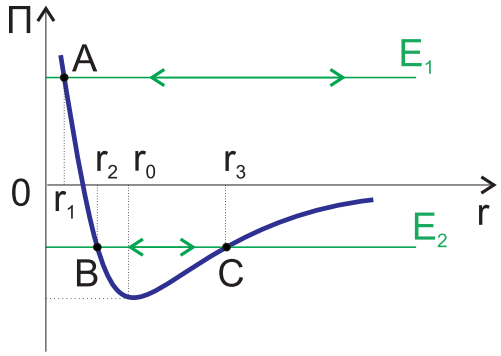
Рассмотрим теперь, как при помощи графика потенциальной энергии, можно объяснить три агрегатных состояния вещества: газообразное, твердое и жидкое.

Случай $E_1 > 0$ Рассмотрим случай, когда полная энергия двух молекул равна E_1 и она положительна. В этом случае график полной энергии пересечет график потенциальной энергии в точке A на расстоянии r_1 между молекулами.

Рассмотрим $r > r_1$. В этом случае $E_1 = \text{К} + \Pi > \Pi$, следовательно кинетическая энергия положительна, что означает, что молекулы могут находится на расстояниях $r > r_1$.

Если $r = r_1$, в этом случае $E_1 = \text{К} + \Pi = \Pi$, следовательно кинетическая энергия равна нулю и молекулы неподвижны.

Если $r < r_1$, в этом случае $E_1 = \text{К} + \Pi < \Pi$, следовательно кинетическая энергия должна быть отрицательной, что невозможно. Следовательно молекулы не могут находиться на расстояниях $r < r_1$.



В итоге получается, что в случае когда полная энергия положительна, движение молекул можно представить, как сближение до расстояния r_1 и потом разлет. Такой характер движения соответствует поведению молекул в газе.

Случай $E_2 < 0$ В этом случае график полной энергии пересечет график потенциальной энергии в точке B на расстоянии r_2 и точке C на расстоянии r_3 между молекулами.

Повторяя рассуждения предыдущего случая, можно получить, что молекулы при отрицательной полной энергии могут находиться только на расстояниях от r_2 до r_3. При этом в точках B и C молекулы будут останавливаться. Выйти за пределы этих точек на меньшее или большее расстояние будет невозможно. Такой характер движения соответствует поведению молекул в твердом теле.

Случай $E_3 \approx 0$ Если полная энергия будет чуть меньше нуля, то молекулы будут находиться около положения равновесия. Если чуть больше, то молекулы будут из него уходить, т.е. совершать перемещение к новому положению равновесия. Такой поведение молекул соответствует жидкому агрегатному состоянию.

9.5 Агрегатные состояния вещества

Впервые о состоянии вещества заговорили древние греки. Считалось, что существует четыре элемента: земля, вода, воздух и огонь. При этом земля характеризовала твердые тела, вода - жидкость, воздух - газы, а чему соответствовал огонь?

Мы сталкиваемся с водой в виде жидкости, льда и водяного пара. Эти три состояния и называются агрегатными состояниями воды. Исторически было неизвестно, что газы при определенных условиях могут находиться в жидком состоянии. Поэтому такие газы считали благородными. Например: азот, кислород, углекислый газ.

С развитием техники, многие газы удалось получить не только в жидком но и твердом состоянии, т.о. было сформулировано следующее утверждение:

Def. Все вещества могут существовать в трех агрегатных состояниях.

Но на самом деле существует еще и четвертое агрегатное состояние. Впервые об этом заговорил Майкл Фарадей, в середине 19 века. Он говорил, что существует особое, отличное от обычного, электровозбужденное состояние вещества.

А уже в 1879 г. английский физик Крукс сделал доклад на тему: "О лучистой материи и четвертом состоянии вещества."

Физику 4-го агрегатного состояния мы обсуждать не будем. Но в качестве примера можно записать, что плазма, а именно так называется это состояние, присутствует в звездах, в атомном реакторе, в лампах дневного света. При этом можно отметить, т.к. масса всех планет мала, по сравнению с массой Солнца, то Большая часть вещества во Вселенной находится именно в состоянии плазмы.

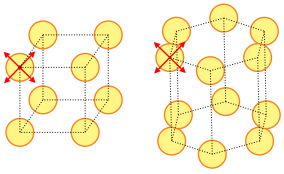
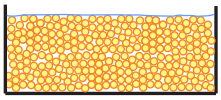
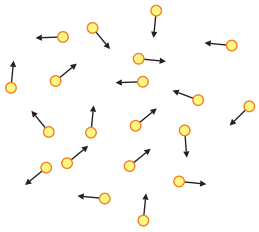
Мы с вами будем рассматривать только три агрегатных состояния, и переходы между этими состояниями.

Происходят ли какие-нибудь изменения с молекулами при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое? Нет, меняется только их взаимное расположение. А что при этом происходит с физическими свойствами вещества? Они меняются. Например: лед и водяной пар обладают разными физическими свойствами. Поэтому:

При переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое, молекулы вещества остаются неизменными, а физические свойства вещества меняются.

Physics.spb.ru

АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

ТВЕРДОЕ ТЕЛО	ЖИДКОСТЬ	ГАЗ
Строение		
Молекулы твердых тел, расположены в строгом геометрическом порядке - называемом кристаллической решеткой. 	Молекулы в жидкости расположены слоями. 	Молекулы газа расположены беспорядочно. 
Расстояние между молекулами порядка размера молекулы. Молекулы ТТ совершают непрерывные колебания относительно точек, называемых узлами кристаллической решетки.	Расстояние между молекулами порядка размера молекулы. Молекулы перескакивают внутри слоев и из слоя в слой.	Расстояния между молекулами большие. Молекулы двигаются непрерывно и хаотично.
Свойства		
• ТТ обладают упругостью формы • ТТ обладают упругостью объема • При увеличении t° увеличивается амплитуда колебаний молекул и расстояния между узлами кристаллической решетки.	• Не имеет постоянной формы. • Обладает упругостью объема. • Текучи • Обладают свободной горизонтальной поверхностью • При увеличении t° увеличивается количество перескоков.	• Газ принимает форму сосуда (заполняет весь предоставленный ему объем.) • Обладает упругостью объема, но в меньшей степени чем жидкости и ТТ • При увеличении t° увеличивается скорость движения молекул.
Энергия		
П мол. велика, т.к. расстояние между молекулами мало и мол. находятся в узлах крист. решетки. $K_0 \ll П_0$	Потенциальная и кинетическая энергии молекул приблизительно совпадают. $K_0 \approx П_0$	П мол. мала, т.к. расстояние между молекулами велико $K_0 \gg П_0$

Physics.spb.ru

9.6 Описание системы в молекулярной физике.

Мы знаем, как характеризуется состояние системы в классической механике. Посмотрим, как определяется состояние макроскопических тел в термодинамике.

В механике состояние системы частиц определяется их координатами и скоростями. По начальным координатам и скоростям можно при заданных силах найти положение и скорости частиц в любой последующий момент времени.

Определить подобным образом внутреннее состояние макроскопических тел, состоящих из огромного числа частиц, нельзя. Но это можно сделать, используя величины относящиеся не к отдельным молекулам, а ко всему телу в целом.

Def. Любое макроскопическое тело или группа тел называется термодинамической системой.

В молекулярной физике принято разделять параметры на две группы. К первой группе относятся микропараметры:

1. Масса молекул(m_0)
2. Размеры молекул (d_0)
3. Скорость движения молекул (V_m)

Ко второй группе относят параметры характеризующие не отдельные молекулы, а все тело в целом:

Def. Величины, характеризующие состояние термодинамической системы без учета молекулярного строения тел, называется макроскопическими параметрами.

1. Объем тела(V)
2. Плотность тела (ρ)
3. Температура тела (T)
4. Масса всей система (m)

Но это не все параметры, так для семси газов нужно было бы знать их концентрации. В тоже время форма сосуда не важна.

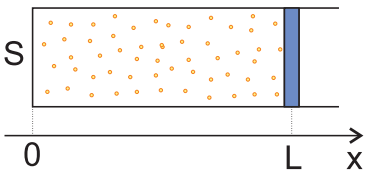
Состояние термодинамической системы характеризуется макроскопическими параметрами - объемом, давлением и температурой.

physics.spb.ru

9.7 Макроскопические параметры.

9.7.1 Объем.

Т.к. газ занимает весь предоставленный ему объем, объем газа это объем сосуда. А объем сосуда обычно определяется правильными геометрическими формами. В системе СИ объем измеряется в кубических метрах



$$[V] = \text{м}^3$$

На практике зачастую используется такая единица, как литр

$$1\text{л} = 1\text{дм}^3 = 10^{-3}\text{м}^3$$

Пример: В задачах по молекулярной физике часто встречается вариант, когда газ находится под поршнем.В этом случае его объем будет равен

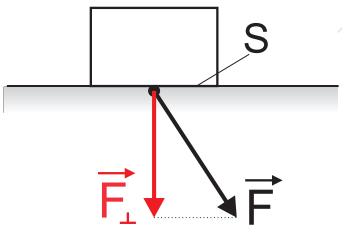
$$V = S \cdot L$$

9.7.2 Давление.

Вспомним, что такое механическое давление.

Def. Механическое давление это скалярная физическая величина, которая показывает, какая перпендикулярная сила действует на единицу площади поверхности, к которой приложена эта сила.

Physics.spb.ru



$$\boxed{p = \frac{F_\perp}{S}}$$

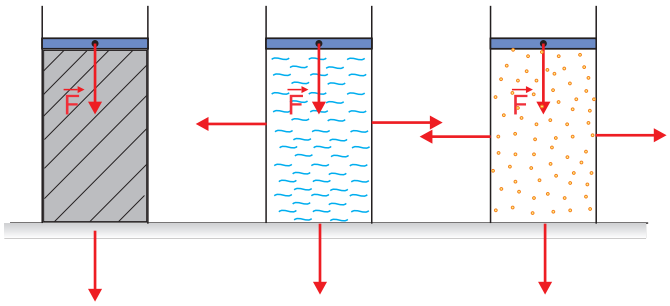
В системе СИ давление измеряется в Паскалях.

$$[p] = \text{Па} \qquad 1\text{Па} = \frac{1\text{Н}}{1\text{м}^2}$$

1 Паскаль это давление, которое оказывает перпендикулярная сила в 1 Ньютона на площадь в 1м^2

Закон Паскаля

Сравним давление твердых тел, жидкостей и газов, с точки зрения передачи внешнего давления.

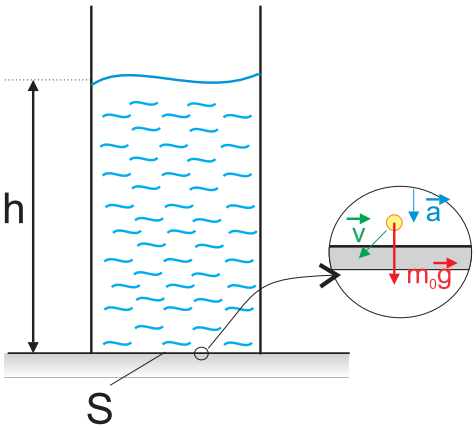


Опыт показывает, что твердые тела передают внешнее давление, только в направлении действия внешней силы, а жидкости и газы передают внешнее давление в разных направлениях.

Law ➡ *Жидкости и газы передают внешнее давление одинаково во всех направлениях.*

Гидростатическое давление жидкостей

Рассмотрим давление воды на дно сосуда.



Гидростатическим называют давление столба покоящейся жидкости на основание, связанное с действием силы тяжести на жидкость.

Из-за действия силы тяжести на каждую молекулу жидкости, при подлете молекулы к основанию, они приобретает дополнительное ускорение и скорость, направленные в сторону основания. В результате, молекула ударяется об основание с большей скоростью и действует на него с большей силы. Это и приводит к появлению гидростатического давлени.

Гидростатическое давление, можно достаточно просто рассчитать

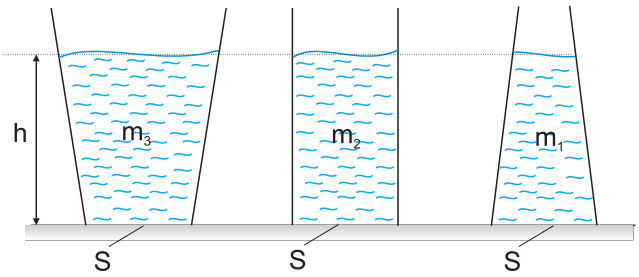
$$p = \frac{mg}{S} = \frac{\rho V g}{S} = \frac{\rho h S g}{S} = \rho g h$$

$$\boxed{p = \rho g h}$$

Physics.spb.ru

Парадокс Паскаля

Рассмотри три разных сосуда, в которые залита одинаковая жидкость. Высота уровней жидкости во всех сосудах одинаковая. У сосудов одинаковая площадь основания.



Из рисунка видно, что массы жидкостей будут разными

$$m_3 > m_2 > m_1$$

Тогда

$$p = \frac{mg}{S} \quad \Rightarrow \quad p_3 > p_2 > p_1$$

Но если взять формулу гидростатического давления, т.к. высота столба одинаковая

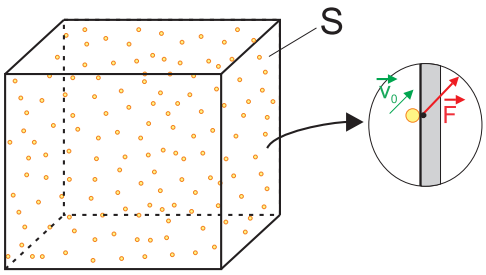
$$p = \rho g h \quad \Rightarrow \quad p_3 = p_2 = p_1$$

Какой результат правильный, и почему другой не правильный?

Давление газов

Рассмотрим теперь давление газа в сосуде.

Газ оказывает давление на все стенки сосуда за счет столкновений молекул со стенками. В момент столкновения, молекула действует на стенку сосуда с некоторой силой. Но на давление будет влиять, только перпендикулярная составляющая этой силы.



В целом давление газа будет определяться массой молекул, тем с какой скоростью они подлетают к стенке в момент столкновения и как часто молекулы ударяются о стенку.

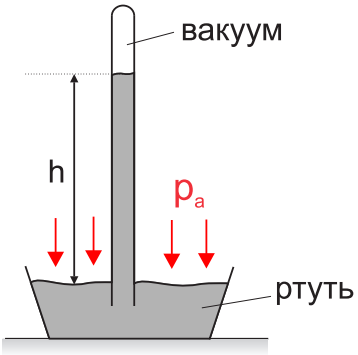
$$p = f(m_0, \nu_{\text{столкн}}, v_0)$$

physics.spb.ru

Атмосферное давление и его измерение

Еще со времен Аристотеля было известно, что вода в насосе поднимается за поршнем из-за "боязни пустоты". Этим объяснялся принцип действия всасывающих насосов, которые представляли из себя вертикальный цилиндр с поршнем.

В 1638 году в Тоскане, решили сады Флоренции украсить фонтанами. Для подачи воды использовали всасывающие насосы и оказалось, что вода не поднимается выше уровня 10 метров. Обратились за разъяснением к Галилео Галилею. Галилей проверил насосы и они были полностью исправны. Решить вопрос он до конца не успел. После смерти Галилея, этим вопросом занялся его ученик Эванджелиста Торричелли.



В своих опытах он заменил воду на ртуть. Ртуть не поднималась выше 760 мм. Он пришел к заключению, что причиной поднятия ртути и других жидкостей является давление воздуха и это давление воздух производит своим весом. (То что воздух имеет вес, было уже доказано Галилеем).

Французский ученый Блез Паскаль, узнав об опытах Торричелли, предложил измерить высоту столба ртути на уровне моря и в горах, и если действительно уровни окажутся разными, значит причиной является не "боязнь пустоты которая не должна зависеть от высоты над уровнем моря, а вес воздуха, который в горах будет меньше. Оказалось, что в горах высота столба ртути почти на 100 мм меньше.

Трубка с ртутью легла в основу барометра Торричелли.

Def. Барометр - прибор для измерения атмосферного давления.

В барометре Торричелли, гидростатическое давление столба ртути равно текущему атмосферному давлению.

$$p_a = \rho g h$$

При изменении атмосферного давления будет изменяться высота столба ртути. Ртуть на практике использовать удобнее воды, т.к. высота столба ртути существенно меньше, плюс плотность ртути не сильно колеблется.

Использование барометра Торричелли привело к появлению такой единицы измерения атмосферного давления как миллиметры ртутного столба, это внесистемная единица, которая до сих пор используется в быту.

$$[p_a] = \text{мм.рт.ст.}$$

Нормальное атмосферное давление равно давлению 760 мм.рт.ст или 101325 Па.

Еще одно красивое доказательство существования атмосферного давления представил немецкий физик Отто фон Герике, в 1654 году. Опыт был продемонстрирован Рейхстагу в присутствии императора Фердинанда III. Из двух полусфер откачивали воздух. Атмосфера снаружи сдавливала сферы так, что 16 лошадей, по 8 с каждой стороны, не могли разъединить полусферы. В 1656 году опыт был повторен в немецком городе Магдебург и вошел в историю, как опыт с Магдебургскими полушариями.

Physics.spb.ru

9.7.3 Температура. Тепловое равновесие.

В молекулярной физике появляется новая величина температура. Человек по своим ощущениям может определить степень нагретости тел или их температуру.

Но это только качественное, субъективное определение, не указывающие на способ измерения. Развитие методов измерения стало возможным лишь тогда, когда была установлена зависимость от температуры таких величин, как длина и объем, которые можно измерять непосредственно.

Def. Термометр это прибор для измерения температуры.

Для определения температуры введем понятие *теплового равновесия.*

Термометр никогда не покажет температуру тела сразу же после того, как он соприкоснулся с ним. Необходимо некоторое время для того, чтобы температура тела и термометра выравнялись. Говорят, что между телом и термометром установилось тепловое равновесие.

Def. Тепловым, или термодинамическим, равновесием называют такое состояние, при котором все макроскопические параметры сколь угодно долго остаются неизменными.

Но микроскопические процессы внутри тела не прекращаются. Молекулы продолжают двигаться и сталкиваться.

Нулевое начало термодинамики

Law ➡ ***Тело при неизменных внешних условиях самопроизвольно переходит в состояние теплового равновесия.***

Если какое-либо тело A находится в тепловом равновесии с телом C, а тело B тоже находится в тепловом равновесии с C, тогда тела A и B также находятся в тепловом равновесии.

Именно поэтому мы можем сравнивать состояния теплового равновесия тел не приводя их в соприкосновения.

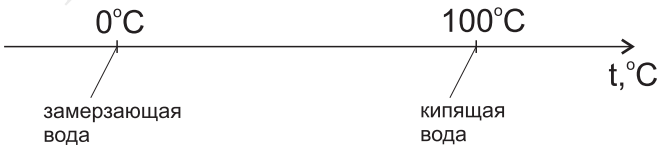
Def. Температура - мера отклонения тел от теплового равновесия с телом, температура которого принята за ноль.

Разность температур указывает направление теплообмена.

Шкала Цельсия.

В 1665 году голландский физик Христиан Гюйгенс вместе с английским физиком Робертом Гуком впервые предложили использовать в качестве отсчётных точек температурной шкалы точки таяния льда и кипения воды. В 1742 году шведский ученый Андреас Цельсий разработал новую температурную шкалу, где за ноль была взята температура кипящей воды, а за 100 градусов - температура замерзающей воды. По некоторым данным, шкалу перевернул шведский ботаник Карл Линей в 1745 году.

Physics.spb.ru



Цельсий в своей работе «Наблюдения двух фиксированных положений на термометре» показал, что температура замерзающей воды не зависит от атмосферного давления, а температура кипящей зависит. Поэтом для получения точного значения 100 градусов, необходима калибровка по атмосферному давлению.

В целом для упрощения, в школьном курсе физики, можно считать, что

100 градусов по шкале Цельсия, это температура кипящей воды при нормальном атмосферном давлении.

В качестве рабочего тела в термометре нельзя использовать воду, т.к. при температурах ниже 4 градусов по Цельсию, ее объем начинает увеличиваться при понижении температуры. **NB!**

9.8 Уравнение состояния.

Рассмотрим шарик заполненный воздухом. Шарик, а значит и газ имеют определенный объем. Шарик, как и любое другое тело может находится в различных внешних условиях. Если поднять его на высоту, то внешние давление уменьшится и шарик раздуется. Шарик будет раздуваться до тех пор, пока давление внутри не станет равным давлению снаружи.

Следовательно при увеличении объема давление падает. Т.о. давление и объема газа взаимосвязаны.

Если внутрь шарик положить льдинку и надуть его, то через некоторое время он сморщится. Давление воздуха уменьшится, поскольку уменьшится его температура.

Из подобных наблюдений можно установить, что между объемом, давлением и температурой есть определенная связь.

$$\boxed{f = f(m, V, p, T)}$$

Def. Уравнение определяющее связь температуры, объема и давления, называют уравнением состояния.

Зная уравнение состояния, можно сказать, как будут происходить в системе различные процессы при определенных внешних условиях.

До сих пор не удалось получить уравнение состояния жидкости. Мы будим изучать самую простую термодинамическую систему - газ.

Проще всего начать с процессов в которых меняются не все параметры сразу, а только некоторые.

Def. Процессы в которых два параметра постоянны, а два меняются, называются изопараметрическими процессами.

Слово *isos*, в переводе с латыни, означает постоянный. Таким образом можно выделить следующие изопараметрические процессы происходящие с газами при неизменном химическом составе:

- $m = const, t^\circ = const$ - изотермический процесс
- $m = const, V = const$ - изохорический процесс
- $m = const, p = const$ - изобарический процесс

Законы, описывающие все перечисленные изопроцессы, были установлены опытным путем.

9.9 Изотермический процесс

$$\boxed{\begin{array}{l} m = const \\ t^\circ = const \end{array}}$$

Как в реальных условиях можно добиться постоянной температуры газа?

Надо проводить процесс очень медленно и иметь очень плохую тепловую изоляцию

В этом случае можно считать, что в каждое мгновение газ будет находится в тепловом равновесии с окружающей средой, теплоемкость которой настолько велика, что ее температура при этом не меняется. В этом случае говорят, что изотермический процесс - равновесный.

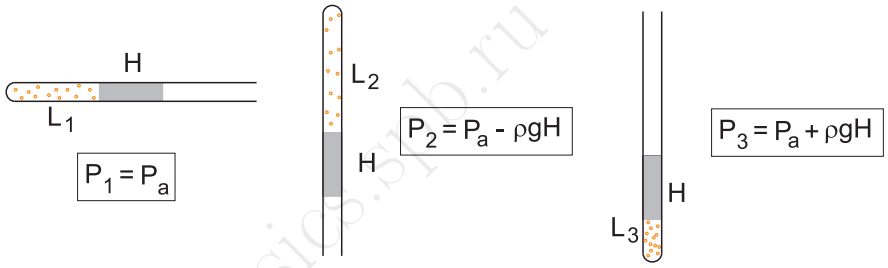
Процесс равновесный, если в каждое мгновение, между газом и окружающей средой успевает установится тепловое равновесие.

Изотермический процесс - равновесный процесс.

Изотермически процесс был изучен независимо друг от друга:

- 1662 году англичанином Робертом Бойлем;
- 1676 году французом Эдм Мариоттом;

Закон Бойля-Мариотта можно проверить при помощи трубки *Мельде:*



physics.spb.ru

Опыт показывает, что при повороте трубки

$$p_1 L_1 S = p_2 L_2 S = p_3 L_3 S \quad \Rightarrow \quad p_1 V_1 = p_2 V_2 = p_3 V_3$$

Закон Бойля-Мариотта:

Law ➡ ***Объем данной массы газа при неизменном химическом составе и температуре обратно пропорционален давлению газа.***

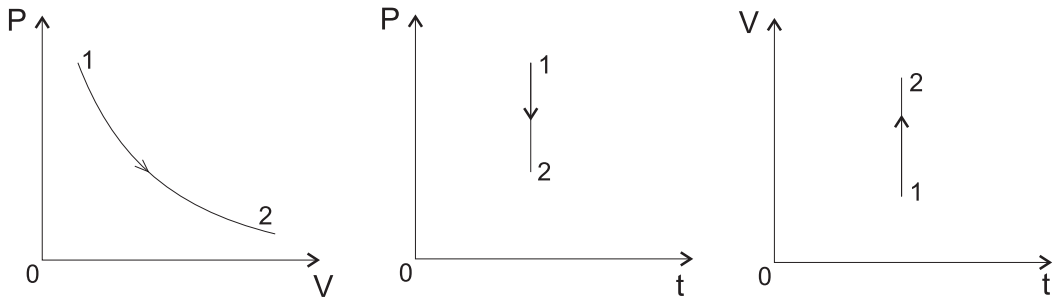
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1} \quad \Rightarrow \quad p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \Rightarrow \quad \boxed{pV = const}$$

Можно посмотреть .что при этом, что происходит с плотностью:

$$\frac{m\rho_2}{\rho_1 m} = \frac{p_2}{p_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{p_2}{p_1} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{p}{\rho} = const}$$

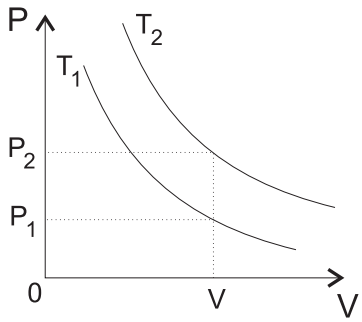
Графическое описание:

График описывающий изотермический процесс принято называть изотермой.



Рассмотрим изотерму в координатах $p(V)$. Построим две изотермы для двух изотермических процессов, проведенных при разных температурах.

Проведем линию постоянного объема. Она пересечет две изотермы в точках с давлением p_1 и p_2. При одинаковом объеме, большее давление будет соответствовать большей температуре, т.к. молекулы будут ударяться о стенки с большей скоростью. Или можно применить закон Шарля для изохорического процесса, тогда

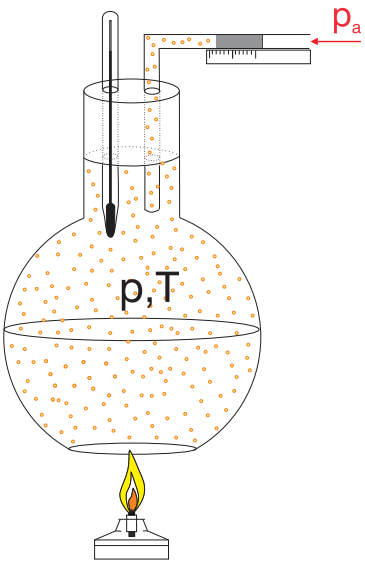


$$\frac{p_2}{T_2} = \frac{p_1}{T_1}, \quad p_2 > p_1 \quad \Rightarrow \quad T_2 > T_1$$

МКТ трактовка
Энергетическая трактовка

Physics.spb.ru

9.10 Изобарический процесс



$$\boxed{\begin{array}{l} m = const \\ p = const \end{array}}$$

Необходимо установить зависимость объема от температуры при постоянном давлении: $f(V, t^\circ) = 0$.

Необходимо поставить опыт в котором у газа оставалось постоянное давление. Во-первых процесс необходимо проводить очень медленно, чтобы в каждое мгновение давление газа выравнивалось с некоторым постоянным давлением. В качестве постоянного давления можно взять давление атмосферы. В 1802 году Жозеф Луи Гей-Люссак открыл зависимость объема газа от его температуры

при постоянном давлении. При этом был использован прибор *дилатометр*

Def. Дилатометр это прибор позволяющий поддерживать постоянное давление газа, равное атмосферному давлению.

Введем следующие обозначения:

$$V_0 - \text{ объем газа при } 0^\circ C$$
$$V_t - \text{ объем газа при } t^\circ C$$

Тогда $\Delta V = V_t - V_0$ - абсолютное изменение объема газа, а $\dfrac{\Delta V}{V_0} = \dfrac{V_t - V_0}{V_0}$ - относительное изменение объема.

Термический коэффициент объемного расширения:

$$\boxed{\alpha = \frac{V_t - V_0}{V_0 t}}$$

Def. α - термический коэффициент объемного расширения показывает относительное изменение объема при нагревании на $1°C$

Закон Гей-Люссака:

Law ➡ ***(1 формулировка) Опытным путем установлено, что для всех газов термический коэффициент объемного расширения, при постоянном давлении, постоянной массе и неизменном химическом составе, величина постоянная и равная $\frac{1}{273}$град$^{-1}$***

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{273}\text{град}^{-1}}$$

$$\alpha = \frac{V_t - V_0}{V_0 t} \quad \Rightarrow \quad \boxed{V_t = V_0(1 + \alpha t)}$$

Law ➡ ***(2 формулировка) Объем данной массы газа при неизменном химическом составе и давлении линейно зависит от температуры.***

Газовый термометр: Это уравнение является основой работы газового термометра, в котором в качестве рабочего тела выбран газ и при этом, показания термометра не будут зависеть от вида газа. Можно сделать шкалу которая поставит температуру в соответствию объему газа. В этом смысле газовый термометр более универсален, хотя и менее удобен.

Запишем закон используя абсолютную температуру, введем следующие обозначения:

$$T_0 = 273 = 0°C$$
$$T = (t + 273)K$$

$$V = V_0\left(1 + \frac{t}{273}\right) = \frac{V_0(t + 273)}{273} = \frac{V_0 T}{T_0}$$

$$\boxed{\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = const}$$

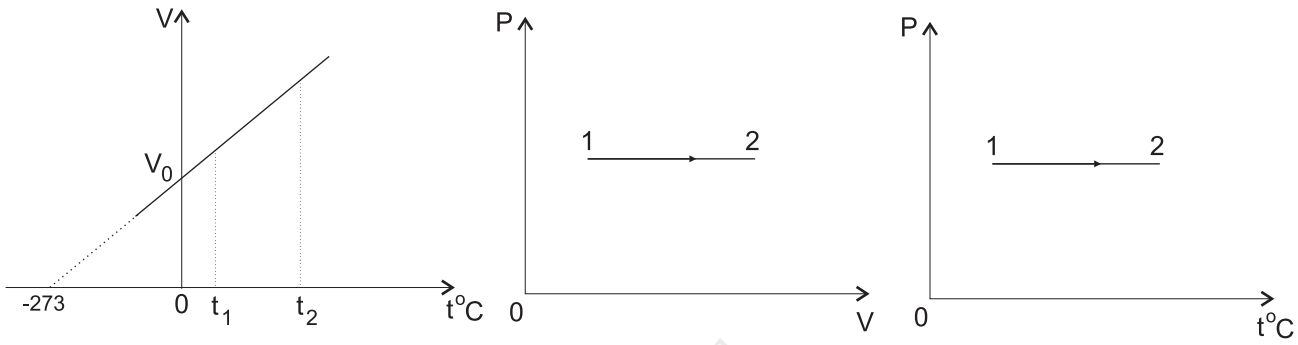
Т.е. переходя к абсолютной температуре, мы переходим от линейной зависимости объема от температуры, к прямой пропорциональной зависимости.

$$V = const \cdot T$$

Отсюда получаем еще одну формулировку закона Гей-Люссака:

Law ➡ ***(3 формулировка) При данной массе газа и неизменном химическом составе и постоянном давлении, отношение объема газа к абсолютной температуре есть величина постоянная.***

Графическое описание:



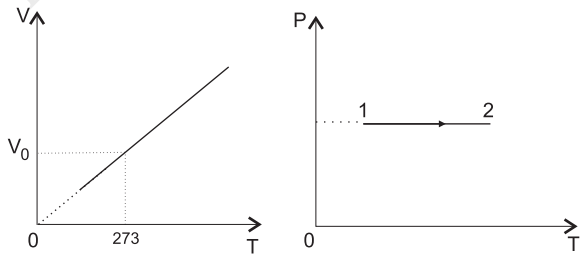
Заметим, что график зависимости $V(t)$ пересекает ось температур в точке равной $-273°C$:

$$0 = V_0(1 + \alpha t) \quad \Rightarrow \quad t = -\frac{1}{\alpha} = -273°C$$

А ось ординат в точке $V = V_0$:

$$V = V_0(1 + \alpha \cdot 0) = V_0$$

Physics.spb.ru



Обратим внимание на то, что график переходит в пунктирную линию. Если рассматривать модель, в которой молекулы - материальные точки, которые взаимодействуют только в момент столкновения, то при $t = -273°C$, газ сожмется в точку. Но в реальных условиях, при сверхнизких температурах, газы сжижаются, т.е. переходят в жидкое состояние.

Замечание: В формуле для расчета объема стоит объем газа при $0°C$, а что делать, если он неизвестен, а известен объем при какой-либо другой температуре?

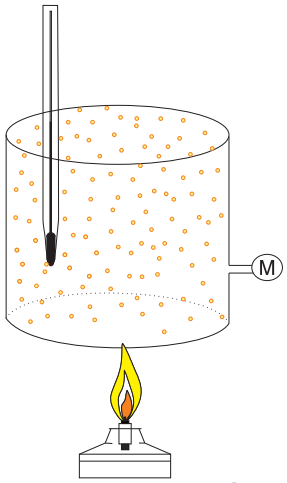
$$\begin{array}{l} V_1 = V_0(1 + \alpha t_1) - \text{ объем газа при } t_1 \\ V_2 = V_0(1 + \alpha t_2) - \text{ объем газа при } t_2 \end{array} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2}$$

Или для плотностей ($\rho = \frac{m}{V}$):

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2}$$

МКТ трактовка
Энергетическая трактовка

9.11 Изохорический процесс



$$\boxed{\begin{array}{l} m = const \\ V = const \end{array}}$$

Необходимо установить зависимость давления от температуры при постоянном объеме: $f(p, t^\circ) = 0$.

Схема опыта, значительно проще чем в изобарическом процессе. Необходимо зафиксировать объем.

Опытным путем установлено, что термический коэффициент давления остается постоянным:

$$\frac{p_t - p_0}{p_0 t} = \beta = \frac{1}{273}\text{град}^{-1}$$

Def. β - термический коэффициент давления показывает относительное изменение давления при нагревании на $1^\circ C$

$$\boxed{p_t = p_0(1+\beta t)}$$

Закон Шарля:(1787г)

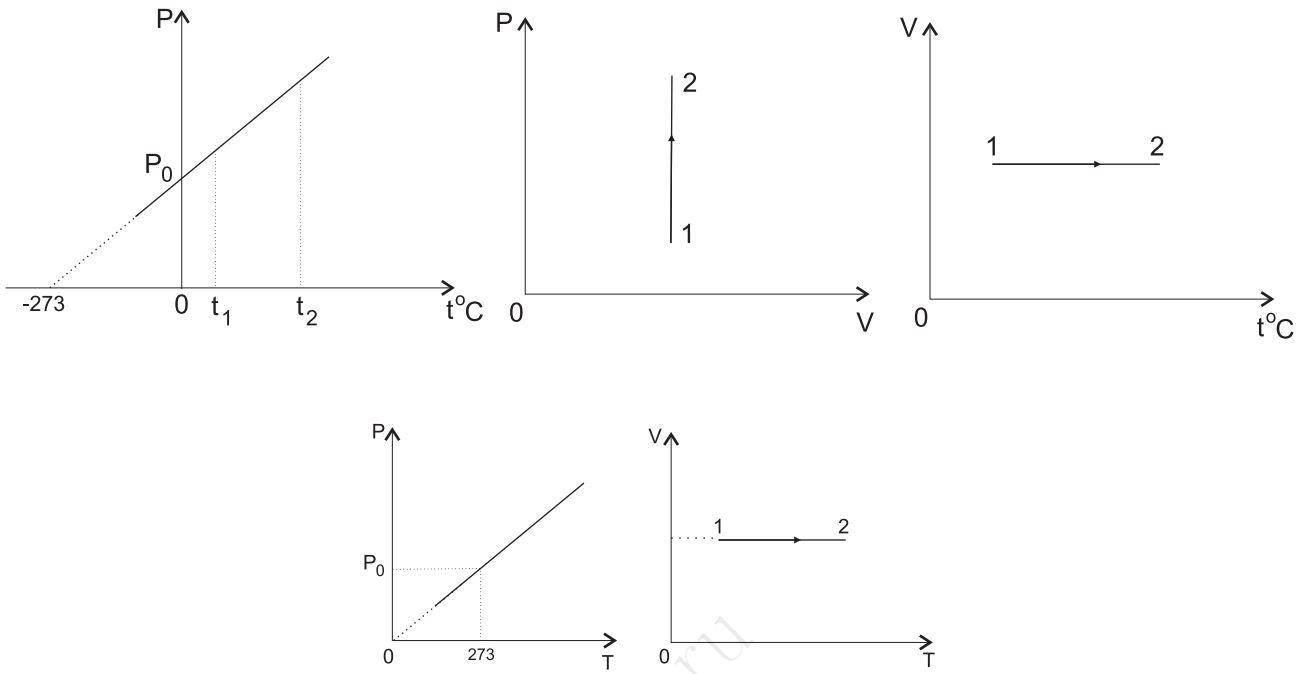
Law ➡ ***(1 формулировка) Опытным путем установлено, что для всех газов термический коэффициент давления, при постоянном объеме, постоянной массе и неизменном химическом составе, величина постоянная и равная $\frac{1}{273}$град$^{-1}$***

$$p = p_0\left(1 + \frac{t}{273}\right) = \frac{p_0(t+273)}{273} = \frac{p_0 T}{T_0}$$

$$\boxed{\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0} = const}$$

Law ➡ ***(2 формулировка) При данной массе газа и неизменном химическом составе и постоянном объеме, отношение давления газа к абсолютной температуре есть величина постоянная.***

Графическое описание:



Абсолютную шкалу температур проще ввести через изохорический процесс, поскольку проще представить, что в газе нет давления, чем то, что газ занимает нулевой объем.

МКТ трактовка

Энергетическая трактовка

physics.spb.ru

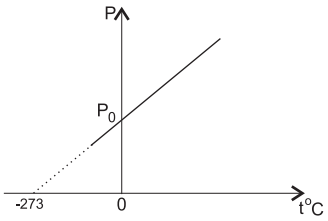
9.12 Термодинамическая шкала температур

В 1848 году Уильям Томсон (лорд Кельвин) опираясь на молекулярно-кинетическую теорию, обосновывает введение термодинамической шкалы (шкалы абсолютных) температур.

За начало отсчета в этой шкале, должна быть взята температура, при которой прекращается поступательное движение молекул. Эта температура и была названа абсолютным нулем. Стоит отметить, что существование этой температуры предсказывал еще Ломоносов, называя ее "последней степенью холода".

Эта температура соответствует положению молекулы на "дне"потенциальной ямы, а это значит, что при абсолютном нуле вещества могут существовать только в твердом состоянии.

Определим значение абсолютного нуля в градусах Цельсия: допустим, что существует газ, остающийся газом, при абсолютном нуле, подчиняющийся при этом закону Шарля(т.к. проще представить нулевое давление, чем нулевой объем газа!):

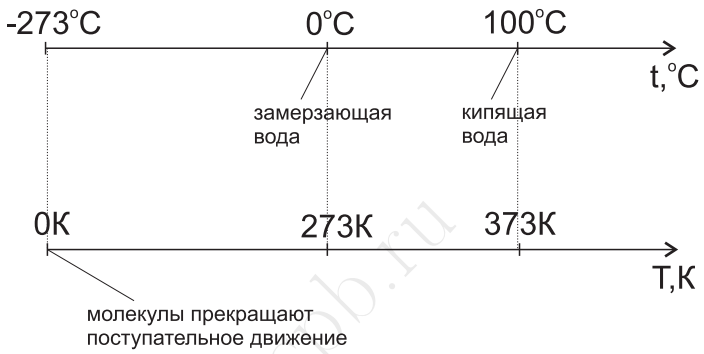


$$p = 0 = 1 + \beta t^\circ \quad \Rightarrow \quad t^\circ = -\frac{1}{\beta} = -273^\circ C$$

Ниже этой температуры нет и не может быть, т.к. с прекращением движения молекул понятие температуры утрачивает смысл. По графику, видно, что в этом случае должны были бы существовать отрицательные давления, что абсурдно.

Единица по шкале Кельвина была взята равной единице по шкале Цельсия, т.е. изменение температуры численно будет одинаковым по двум шкалам:

$$\Delta t^\circ = \Delta T$$

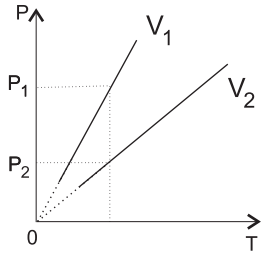


В 1935 году в лаборатории Лейденского университета в Голландии Де-Гаазом были получены температура, отличающиеся от абсолютного нуля на $0,004$ градуса. В 1954 году термодинамическая шкала была принята к употреблению.

Примечание: Шкала Кельвина удобна тем, что по ней все температуры положительны и она привязана к движению молекул.

9.13 Решение задач на изопроцессы

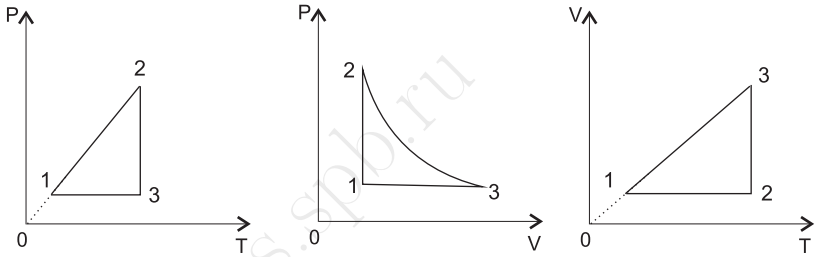
1. Какой изохоре соответствует больший объем?



$$T = const$$

$$p_1V_1 = p_2V_2 \quad \& \quad p_1 > p_2 \quad \Rightarrow V_1 < V_2$$

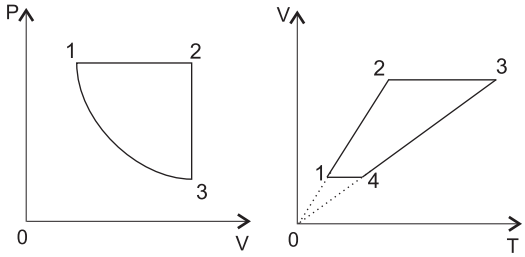
2. Дан график процесса проводимого с газом. Построить этот график в других координатах. Перечислить процессы.



Physics.spb.ru

$$\begin{array}{rcl} 1 \to 2: & V = const & \Rightarrow \quad \frac{p}{T} = const \\ 2 \to 3: & T = const & \Rightarrow \quad pV = const \\ 3 \to 1: & p = const & \Rightarrow \quad \frac{V}{T} = const \end{array}$$

3. Даны графики процессов проводимых с газом. Построить эти графики в других координатах. Перечислить процессы.



9.14 Законы Авогадро и Дальтона

В начале 19 века было установлено правило кратных отношений для газов, вступающих в химическую реакцию. Если температуры и давления газов, соединяющихся друг с другом равны, то их объемы находятся в простых отношениях: 1:1, 1:2, 1:3 и т.д.

На основании этого правила Авогадро в 1811 году высказал смелую для того времени гипотезу:

Law ➡ ***В равных объемах газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.***

Если отношение объемов 1:2, то каждая молекула первого газа присоединяет к себе две молекулы второго газа. В настоящее время эта гипотеза строго доказана и носит название закона Авогадро.

Закон Авогадро:

Law ➡ ***Различные газы, взятые в количестве 1 моль, имеют одинаковые объемы при одинаковых давлениях и температурах.***

Physics.spb.ru

При нормальных условиях, т.е. при температуре 0°C и атмосферном давлении 101 325 Па, молярный объем, как показывают измерения равен

$$V = 0,0224\text{м}^3/\text{моль} = 22,4\text{л}/\text{моль}$$

Def. Молярный объем - объем одного моля вещества.

Почему же в равных объемах газов при одинаковых давлениях и температурах всегда обнаруживается одно и то же число молекул независимо от того, какой газ взят? Объяснить это можно только при помощи молекулярно-кинетической энергии.

Закон Дальтона:

Чаще имеют дело не с чистым кислородом, водородом и т.д., а со смесью газов. Атмосферный воздух, в частности, представляет смесь азота, кислорода и других газов.

Каждый из газов смеси вносит свой "вклад"в суммарное давление на стенки сосуда.

Давление которое имел бы каждый из газов, составляющих смесь, если удалить из сосуда остальные газы, называют парциальным давлением, т.е. частным давлением.

Тогда закон Дальтона будет выглядеть так:

Law ➡ ***Давление смеси газов равно сумме парциальных давлений всех газов, входящих в данную смесь.***

$$\boxed{p = p_1 + p_2 + p_3 + ...}$$

Доказательство закона Дальтона с использованием основного уравнения МКТ газов и модели идеального газа.

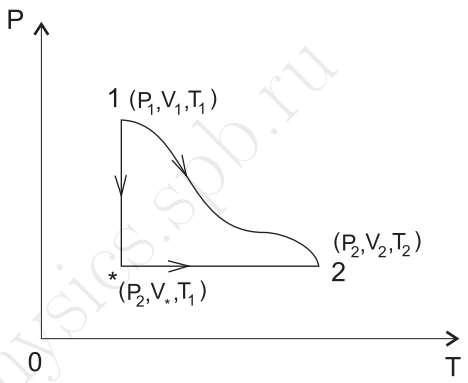
9.15 Уравнение Клапейрона-Менделеева.

Чаще всего в природе и технике приходится сталкиваться с процессами, в которых меняются все три параметра. Так воздух в атмосфере, нагреваясь от Земли, расширяется, становится менее плотным и поднимается в верхние слои. Оказываясь в более разряженной части атмосферы он, продолжает расширятся и его давление падает, он охлаждается. В двигателях внутреннего сгорания происходит одновременно изменение всех параметров газа.

Необходимо получиться уравнение для постоянной массы газа, связывающее давление, температуру и объем газа.

$$f(V, T, p) = 0$$

Вспомним, что все изопроцессы были характерны тем, что если процесс равновесный, то он определяется только начальным и конечным состоянием газа, при этом не важно, через какие промежуточные состояния прошел газ.



Physics.spb.ru

Тогда перейдем от произвольного процесса, к процессу про который мы все знаем.

$$1 \to *: \quad T = const \quad \Rightarrow \quad p_1V_1 = p_2V^* \quad \Rightarrow \quad V^* = \frac{p_1V_1}{p_2}$$
$$* \to 2: \quad p = const \quad \Rightarrow \quad \frac{V^*}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{p_1V_1}{p_2T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Таким образом мы получили, объединенный газовый закон:

$$\boxed{\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} = const}$$

St. ➡ *Для данной массы газа и неизменном химическом составе произведение давления на объем и деленное на абсолютную температуру есть величина постоянная.*

От чего будет зависеть константа?От массы газа, молярной массы, т.е. рода вещества и от системы единиц.

Константа зависит от массы газа, химического состава и выбора системы единиц.

Мы будем работать в системе СИ. Менделеев считал, что если эта величина постоянна, то ее можно вычислить для данного газа, при определенных условиях.

Возьмем газ при нормальных условиях в количестве одного моля($m = M$):

$$p_0 = 10^5 \text{Па}$$
$$T_0 = 273K$$
$$V_{0\mu} = 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

Тогда

$$\boxed{\frac{p_0 V_{0\mu}}{T_0} = \frac{p_1 V_{1\mu}}{T_1} = R}$$

$$R = \frac{10^5 \text{Па} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}}{273} = \boxed{8,31 \frac{\text{Дж}}{K \cdot \text{моль}} = R}$$

Единицы измерения:

$$[R] = \frac{H \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 K} = \frac{\text{Дж}}{K \cdot \text{моль}}$$

Def. Универсальная газовая постоянная R показывает, какую работу может совершить 1 моль газа при изобарном нагревании на 1 K.

Таким образом мы получили уравнение для одного моля газа:

$$pV_\mu = RT$$

а для ν молей:

$$pV_\mu \nu = \nu RT \quad \Rightarrow \quad \boxed{pV = \nu RT}$$

Это уравнение принято называть уравнением Клапейрона-Менделеева.

Используя соотношения для количества вещества можно получить следующие равенства:

$$\boxed{pV = \frac{N}{N_A} RT} \quad \boxed{pV = \frac{m}{M} RT} \quad \boxed{p = \frac{\rho}{M} RT}$$

Physics.spb.ru

9.16 Понятие идеального газа. Средняя скорость теплового движения.

Все законы описывающие изопараметрические процессы (закон Бойля-Мариотта, закон Гей-Люссака, закон Шарля) были получены опытным путем. Для теоретического описания этих процессов и теоретического обоснования полученных законов необходимо было придумать модель, которая бы хорошо описывала поведение газов при средних температурах, когда газ еще оставался газом.

Такая модель была придумана немецким физиком Клаузиусом в 1857 году и была названа *идеальным газом*.

Давайте определим, что такое идеальный газ, а затем посмотрим будет ли эта модель описывать поведение реальных газов в соответствующих изопараметрических процессах.

Def. Идеальный газ должен соответствовать следующим условиям:

1. Газ однородный, все молекулы одинаковы.
2. Объемом всех молекул можно пренебречь по сравнению с объемом сосуда, в котором этот газ находится. Т.е. молекулы можно рассматривать, как материальные точки.
3. Все молекулы находятся в непрерывном хаотичном движении.
4. Молекулы взаимодействуют только при столкновении. В промежутками между столкновениями молекула движется свободно, и скорость данной молекулы не влияет на положение и скорость остальных молекул.
5. Соударения молекул носит абсолютно упругий характер.

Physics.spb.ru

Опыт подтверждает, что несмотря на столкновения беспорядочно движущихся частиц, приборы показывают неизменные температуру и давление. После того, как в сосуде установилось равновесие, т.е. скорость молекул распределена по Максвеллу, столкновения уже не влияют на давление и температуру.

Самым потрясающим фактом является то, что можно получить некоторые закономерности из хаотичного движения молекул. В физике такой подход называется статистическим. Давайте посмотрим, что можно сказать про среднюю скорость движения молекул.

Из хаотичности движения можно сделать вывод, что все направления движения равноправны. В любом направлении в среднем движется равное количество молекул.

Если бы это было не так, то сосуд в котором находится газ, мог бы начать двигаться в какую-нибудь сторону, туда куда летит наибольшее число молекул. Но мы знаем, что под действием внутренних сил, тело не может сдвинуться как единое целое.

Тогда

Если есть молекула движущаяся в каком-нибудь направлении, то есть и другая с такой же по величине и противоположенной по направлению скоростью.

Тогда

$$\langle V \rangle = \left| \frac{\vec{v}_1 + \vec{v}_2 + ... + \vec{v}_N}{N} \right| = 0$$

$$\vec{v}_1 = -\vec{v}_3 \quad \vec{v}_2 = -\vec{v}_N \quad .....$$

Выберем теперь некоторую ось и рассмотрим проекции скоростей молекул на эту ось. Очевидно, что проекции могут быть как положительными, так и отрицательными. Найдем значение средней проекции:

$$\langle V_x \rangle = \frac{v_{1x} + v_{2x} + .. + v_{Nx}}{N} = 0$$

Средняя скорость хаотичного движения равна нулю. Ее бессмысленно использовать для описания поведения молекул.

Сумма проекций скоростей всех молекул на произвольную ось так же равна нулю.

Если проекции возвести в квадрат, то квадраты будут положительными и в сумме не будут равны нулю. Рассмотрим среднюю квадратичную скорость. Стоит заметить, что

$$\langle V_x^2 \rangle = \frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + .. + v_{Nx}^2}{N} \neq 0 \qquad \langle V_x \rangle^2 = 0$$

$$\langle V_x^2 \rangle = \langle V_y^2 \rangle = \langle V_z^2 \rangle$$

Т.к. все направления равноправны, то средние квадраты проекций скоростей на ось x,y,z равны между собой.

$$\langle V^2 \rangle = \langle V_x^2 \rangle + \langle V_y^2 \rangle + \langle V_z^2 \rangle = 3\langle V_x^2 \rangle = 3\langle V_y^2 \rangle = 3\langle V_z^2 \rangle$$

$$\langle V_x^2 \rangle = \langle V_y^2 \rangle = \langle V_z^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle V^2 \rangle$$

Средний квадрат проекций скорости на числовую ось равен 1/3 среднего квадрата скоростей молекул.

Очевидно, что свойства любого тела определяются свойствами и характером движения составляющих его частиц.

Но свойства системы молекул не могут быть описаны свойствами отдельных молекул.

Когда молекулы образуют систему, то они начинают проявлять новые качества, присущие СИСТЕМЕ молекул. Теперь система характеризуется другими величинами, с помощью которых уже нельзя описать поведение отдельных молекул. Эти величины относят к макропараметрам.

Так как средний квадрат скорости имеет размерность $м^2/c^2$, то в качестве средней квадратичной скорости определяют следующую величину, имеющую размерность скорости:

$$\boxed{v_{\text{ср}} = \sqrt{\langle V^2 \rangle}}$$

Def. За среднюю скорость движения молекул принимают среднюю квадратичную скорость.

Средняя квадратичная скорость относится к макропараметрам, т.к. характеризует состояние системы частиц.

9.17 Основное уравнение МКТ газа.

В 1845 году в английское Королевское общество — ведущее научное общество Великобритании, была представлена работа некоего Ватерстона. В ней было показано, что давление газа на стенки сосуда можно объяснить ударами атомов.

Хотя сама идея о том, что газ состоит из атомов, была не нова, мало кто принимал всерьез утверждение, что атомы могут свободно летать от стенки к стенки сосуда, а потому упругие свойства газов можно свести просто к механике атомов. Поэтому работа Ватерстона не понравилась членам Королевского общества и было отклонена.

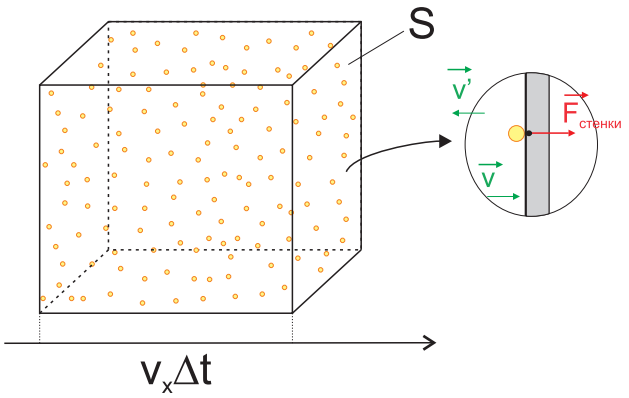
Лишь много лет спустя ее нашел в архиве У.Рэлей и опубликовал в 1892 году в журнале "Философские сообщения Королевского общества который кстати выходит и в наши дни. Рэлей, между прочим, отметил, что Ватерстон поступил не предусмотрительно, не рассказав вначале о своих предшественниках. А между тем еще Бернулли в 1727 году подозревал о связи давления с квадратом скорости движения частиц газа. "Если бы Ватерстон, - писал У.Рэлей, - упомянул своего великого предшественника, то у рецензента Королевского общества не хватило бы духа и смелости объявить работу "бессмысленной, непригодной даже для чтения перед обществом".

Этот печальный эпизод дорого обошелся физике. То что было сделано одним человеком и осталось незамеченным, было открыто впоследствии лишь в результате работы нескольких человек, а окончательная формула была написана в 1859 году.

Совершая беспорядочное движение, молекулы газа время от времени приближаются друг к другу, к стенкам сосуда, происходят столкновения. чтобы не зависеть от такого случайного фактора как размеры стенки, будем характеризовать действие газа на стенки не силой, а давлением.

Найдем формулу для расчета этого давления. Для этого рассмотрим идеальный газ находящийся в параллелепипеде с боковой стороной S и длиной $v_x\Delta t$. Здесь Δt это время подлета к правой стенке самой дальней молекулы, находящейся у левой стенки.

Найдем давление, которое оказывает этот газ на правую стенку сосуда. Для упрощения вывода, будем считать, что все молекулы имеют одинаковую проекцию скорости на координатную ось OX.



Концентрация частиц в этом объеме будет равна

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N}{Sv_x\Delta t}$$

Давление оказываемое на стенку будет равно

$$p = \frac{\sum\limits_{i=1}^{N} F_{ix}}{S}$$

$$\sum F_{ix} = \frac{\Delta P_x}{\Delta t'} = \frac{N}{2}\frac{(-m_0 v_x - (+m_0 v_x))}{\Delta t} = -\frac{2m_0 v_x N}{2\Delta t}$$

Здесь $\Delta t'$ это время взаимодействия одной молекулы со стенкой. Но при суммировании, мы получим Δt, т.к. нас интересует изменение импульса не одной молекулы, а всех которые долетели до правой стенки. Также при суммировании надо учитывать, что в направлении правой стенки движется ровно половина молекул $N/2$, в силу хаотичности движения молекул.

По третьему закону Ньютона

$$F_{\text{част x}} = -F_{\text{стенки x}} \quad \Rightarrow \quad F_{\text{стенки x}} = \frac{m_0 v_x N}{\Delta t}$$

$$N = nV = nSv_x\Delta t$$

$$\Rightarrow \quad F_{\text{стенки x}} = \frac{m_0 v_x n S v_x \Delta t}{\Delta t} = n m_0 v_x^2 S$$

Тогда

$$p = \frac{F_{\text{стенки x}}}{S} = n m_0 v_x^2$$

Но т.к. все направления равновероятны, то

$$p = n m_0 \langle V_x^2 \rangle = \frac{1}{3} n m_0 \langle V^2 \rangle$$

$$\boxed{p = \frac{1}{3} n m_0 \langle V^2 \rangle}$$

Def. Давление идеального газа прямо пропорционально концентрации молекул, массе молекул и среднему квадрату скорости молекул.

Physics.spb.ru

9.18 Следствия основного уравнения МКТ газа.

1. При выводе объединенного газового закона мы говорили о том, что конечное состояние не зависит от того, каким образом в него попадал газ. Т.е. неважно через какие последовательные состояния прошел газ.

   Из основного уравнения МКТ видно, что давление зависит от средней кинетической энергии молекул и концентрации молекул.

   А мы знаем, что энергия это функция состояния. Концентрация тоже определяется только количеством молекул и объемом который они занимают.Следовательно

   Давление, объем и температура газа есть функции состояния

2. Температура

   Def. Температура - мера средней кинетической энергии движения молекул.

Physics.spb.ru

$$p = \frac{2}{3}n < E_k >= \frac{2}{3}\frac{N}{V}\langle E_k\rangle$$
$$pv = \frac{N}{N_A}RT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{N}{N_A V}RT \quad \Rightarrow \quad \frac{2}{3}\frac{N}{V}\langle E_k\rangle = \frac{N}{N_A V}RT \quad \Rightarrow \quad \langle E_k\rangle = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T$$

Определим постоянную Больцмана:

$$k = \frac{R}{N_a} = \frac{8,31\frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}}{6\cdot 10^{23}\text{моль}^{-1}} = 1,38\cdot 10^{-23}\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

В результате получаем уравнение, являющиеся статистическим определением температуры:

$$\boxed{\langle E_k\rangle = \frac{3}{2}kT}$$

Т.к. в основе теории лежит положение о движении молекул, то разумно было бы связать температуру с кинетической энергией поступательного движения молекул, т.е. отсчитывать энергию и температуру от одного уровня.

Def. Постоянная Больцмана является переводным коэффициентом между различными измерениями температуры Джоулем и Кельвином. Она оценивает изменение энергии одной молекулы при изобарном нагревании газа на 1 К и какую работу может совершить 1 молекула при изобарном нагревании на 1 К

Def. Температура есть количественная мера энергии теплового движения молекул из которых состоит тело.

Степень свободы понятие неопределенное.

Принято говорить, что если тело может двигаться по трем направлениям, то оно обладает тремя степенями свободы.

Например: у шарика - 3 степени свободы, а у гантели 5 степеней свободы.

Тогда в общем случае

$$\boxed{\langle E_k \rangle = \frac{i}{2} kT}$$

где i -число степеней свободы.

3. Объяснение изопроцессов с точки зрения основного уравнения МКТ

   - Изотермический процесс

$$\begin{matrix} m = const \\ T = const \end{matrix} \quad \Rightarrow \quad \langle E_k \rangle = const \quad \Rightarrow \quad p = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\langle E_k \rangle \quad \Rightarrow \quad pv = \frac{2}{3}N\langle E_k \rangle = const$$

   - Изобарический процесс

$$\begin{matrix} m = const \\ p = const \end{matrix} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\langle E_k \rangle \quad \Rightarrow \quad \frac{\langle E_k \rangle}{V} = \frac{3p}{2V} = const \quad V \uparrow \Rightarrow \langle E_k \rangle \uparrow \Rightarrow T \uparrow$$

   - Изохорический процесс

$$\begin{matrix} m = const \\ V = const \end{matrix} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\langle E_k \rangle \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{\langle E_k \rangle} = \frac{2N}{3V} = const \quad p \uparrow \Rightarrow \langle E_k \rangle \uparrow \Rightarrow T \uparrow$$

4. Посмотрим как давление газа связано с концентрацией и температурой.

$$\begin{matrix} p = \frac{2}{3}n\langle E_k \rangle \\ \langle E_k \rangle = \frac{3}{2}kT \end{matrix} \quad \Rightarrow \quad \boxed{p = nkT}$$

Law ➡ ***Закон Клапейрона Давление газа прямо пропорционально его концентрации и абсолютной температуре.***

5. Доказательство закона Дальтона

$$p = nkT = \frac{N}{V}kT = \frac{N_1 + N_2 + ...N_s}{V}kT = \frac{N_1}{V}kT + \frac{N_2}{V}kT + .. = p_1 + p_2 + ...$$

Physics.spb.ru