

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Глава 1. Статистические распределения

Предлагаемая литература к разделу Молекулярная физика:

1. И.П.Ипатова, В.Ф.Мастеров, Ю.И.Уханов. “Курс физики”. Том 1. Механика. Термодинамика. Санкт-Петербург. Изд.СПбГТУ, 2001.
2. А.Н. Матвеев “Молекулярная физика”, Высшая школа, 1981.
3. Д.В. Сивухин “Термодинамика и молекулярная физика”, 2-й том курса общей физики. Наука, 1979.
4. И.В. Савельев Курс общей физики, т.1. Наука.
5. Берклеевский курс физики. Том 5. Авторы: Рейф и др.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т.5 Теоретической физики. Наука, 1976.

Настоящий курс подготовлен также на основе методических разработок кафедры экспериментальной физики СПбГПУ, которые проводились под руководством профессоров кафедры экспериментальной физики Ипатовой И.П., Мастерова В.Ф., Уханова Ю.И., Шмарцева Ю.В. в 1970-80 гг.

1.1. Введение. Термодинамический и статистический подходы.

1.1.1. Введение

Молекулярная физика изучает движение больших совокупностей молекул или атомов. В природе мы постоянно сталкиваемся с телами, состоящими из колоссального числа атомов и молекул. Так в 1 см^3 воздуха при нормальных условиях содержится $2.7 \cdot 10^{19}$ молекул, т.е. концентрация $n = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а концентрация в жидкости или твердом теле – $n \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Под *макроскопическими телами* (макроскопические системы) понимаются тела, состоящие из очень большого числа молекул. По латыни *macro* означает большой. Как правило, и размеры таких тел значительно больше размеров одного атома или молекулы, размеры которые составляют $\sim 10^{-8} \text{ см}$.

Молекулы или атомы находятся в непрерывном движении. Основные доказательства молекулярного строения вещества были получены в XIX веке. В 1827 г. ботаник Р. Броун растворял цветочную пыльцу (размер частиц $\sim 10^{-4} \text{ см}$) в капле жидкости и наблюдал хаотическое движение пыльцы под микроскопом, являющееся результатом взаимодействия (столкновений) частиц пыльцы с молекулами жидкости. Природа *броуновского движения* была понята в 1905-1906 гг. В работах А. Эйнштейна и М. Смолуховского была разработана молекулярно-статистическая теория броуновского движения. Их теоретические предсказания были проверены экспериментальными исследованиями Ж.Б. Перрена, что окончательно убедило физиков в том, что броуновское движение является следствием теплового движения молекул среды.

Хаотическое движение молекул газа или колебательное движение молекул твердого тела (жидкости) – *тепловое движение*. Энергия, связанная с этим движением – *внутренняя энергия* тела.

Итак, имеется два подхода к изучению макроскопических явлений в макротелах:

- 1) Термодинамика или термодинамический подход – феноменологическое исследование явлений и свойств материальных тел, характеризуемых макроскопическими параметрами: P (давление), V (объем), T (температура) и другими. Основа подхода – *3 начала*, или *принципа*, которые являются обобщением опыта. В этом подходе не выявляются микроскопические механизмы изучаемых явлений. Теплота, скажем, рассматривается как какое-то внутреннее движение, но при этом не конкретизируется какое.
- 2) Статистический подход – исходит из микроскопического описания. Для этого вводится представление об атомно-молекулярном строении вещества. В этом случае теплота рассматривается как проявление беспорядочного движения атомов и молекул. Законы поведения систем с большим числом частиц выводятся из статистических закономерностей.

Оба подхода используют молекулярно-кинетическую теорию, но в разной степени.

1.1.2. Атомы и молекулы

Известно, что материальные тела состоят из атомов или молекул. Идея об атомах возникла еще в древности (у греков) как гениальная догадка. Но впоследствии о ней, то забывали, то возрождали вновь.

В XVII веке атомистика появляется как научная гипотеза, но законы механики Ньютона для них используются весьма слабо. Преобладают качественные и наивные представления об атомах, например, как о шариках с крючком для объяснения трения в газах.

В дальнейшем молекулярные представления приобретают более отчетливые очертания. Д.Бернулли в 1738 г. получил давление газа исходя из молекулярно-кинетической теории. М.В.Ломоносов также внес существенный вклад в молекулярно-кинетические представления. Он выступал против идеи “теплорода”, предсказал существование абсолютного нуля, считал, что причина тепла – вращение молекул.

В 1-ой половине XIX века появились экспериментальные подтверждения гипотезы об атомном строении, исходя из химических исследований. Однако строгое научное развитие термодинамики началось со 2-ой половины XIX века в работах Р.Ю.Э. Клаузиуса, в которых он ввел *I и II начала термодинамики, энтропию*, рассмотрел тепловую смерть Вселенной и многое другое. Далее появились выдающиеся работы Д.К. Максвелла в молекулярной физике, электродинамике, оптике и других областях, а также работы Л. Больцмана. Больцман заложил основы статистической физики, кинетической теории газов, теории излучения и других явлений. В трудах этих великих физиков были заложены основы молекулярно-кинетической теории. В теории использовались модельные представления о молекулах, как твердых шариков, движение которых подчиняется законам Ньютона и некоторым общим принципам (законам сохранения). Эта теория имела успех в объяснении большинства явлений в газах.

До XX века атом рассматривался как неделимая частица, все атомы считались тождественными. После появления квантовой механики выяснилось, что атом – сложная система, состоящая из электронов и ядра и имеющая дискретную энергетическую структуру. Внутренняя энергия атомов рассматривается как возбуждение атомов, причем эта энергия меняется также дискретным образом. Однако при низких температурах атомы становятся подобными твердым шарам, поскольку при низких температурах кинетической энергии атомов не хватает для их возбуждения в результате столкновений.

Рассмотрим массы атомов и молекул и единицы их измерения.

- 1). Массы атомов принято измерять в относительных единицах. *Единичная атомная масса* определяется как $1/12$ массы изотопа углерода C^{12} :

$$m_u = \frac{m_{C^{12}}}{12} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \quad (1.1.1)$$

Вводится *относительная молекулярная масса*:

$$\mu_r = \frac{m_{mol}}{m_u} \quad (1.1.2)$$

Обычные значения масс атомов и молекул составляют $m_{mol} \sim (10^{-25} \div 10^{-27}) \text{ кг}$, отсюда относительные молекулярные массы по порядку величины равны $\mu_r \sim 1 \div 10^2$ для атомов и $\mu_r \sim 1 \div 10^5$ для молекул.

- 2). *Моль* – количество вещества рассматриваемой системы, которая содержит столько же частиц, сколько атомов в 0.012 кг изотопа C^{12} . То есть моль любого вещества содержит всегда одинаковое количество атомов и молекул, оно носит название – *число Авогадро*:

$$N_A = \frac{0.012}{12m_u} = 6.023 \cdot 10^{23} (\text{моль}^{-1}) \quad (1.1.3)$$

Вводя понятие киломоля, значение числа Авогадро становится равным $N_A = 6.023 \cdot 10^{26} (\text{кмоль}^{-1})$, при этом получаем $N_A m_u = 10^{-3}$.

- 3). *Молярная масса* определяется как произведение массы одной молекулы на число Авогадро:

$$\mu = m_{mol} N_A = \frac{m_{mol}}{m_u} 10^{-3} = 10^{-3} \mu_r \left(\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right) \quad (1.1.4)$$

- 4). Если число атомов (молекул) равно N , то число молей определяется из соотношения:

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{N \cdot m_{mol}}{N_A \cdot m_{mol}} = \frac{m}{\mu} \quad (1.1.5)$$

- 5). Оценку размеров атома (молекулы) можно сделать исходя из плотности жидкости или твердого тела, где предполагается, что эти вещества упакованы достаточно плотно и молекулы расположены близко друг к другу. Так, один киломоль воды (18 кг) занимает объем 0.018 м^3 . Тогда на одну молекулу приходится объем:

$$\frac{V}{N_A} = \frac{0.018}{6.02 \cdot 10^{26}} \approx 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3,$$

Отсюда линейный размер (радиус) этого пространства, приходящегося на одну молекулу, имеет величину порядка

$$r \sim (30 \cdot 10^{-30})^{1/3} \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3 \text{ \AA} (\text{Ангстрем}) = 0.3 \text{ нм} (\text{нанометра}) \quad (1.1.6)$$

Эта величина и принимается за границу оценки радиуса молекулы.

1.1.3. Термодинамика.

Попытки представить описание свойств макротел на основании известных законов движения каждого отдельного атома или молекулы оказываются несостоятельными. Рассмотрим следующую модель макротела: молекулы – твердые шары, взаимодействуют только при непосредственном столкновении друг с другом (нет сил дальнего действия), между столкновениями молекулы движутся по прямым линиям. Положения, т.е. координаты, и скорости всех частиц в какой-то момент времени t дают наиболее полную информацию о системе частиц. Однако вся эта информация необозрима, она превосходит возможности любых технических средств, не говоря уже об ее обработке в процессе изменения во времени. Так в 1 см^3 имеем $2.7 \cdot 10^{19}$ молекул, таким образом, надо запомнить $6 \cdot 2.7 \cdot 10^{19}$ чисел. Если будем фиксировать 10^6 чисел в секунду, то время необходимое для “запоминания” время определяется протяженностью в $6 \cdot 2.7 \cdot 10^{13} \text{ с} \approx 5 \cdot 10^6$ лет. Но даже если бы удалось запомнить ее, то малейшая неточность в определении координат (например, погрешность $\sim 10^{-10}$), через секунду привела бы к полной неопределенности дальнейшего развития системы.

Такое динамическое рассмотрение невозможно и бесперспективно: такое описание неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения.

Макроскопическое описание таких многоатомных систем основывается на введении макроскопических параметров, которыми можно характеризовать состояние системы, находящейся в положении равновесия. К таким параметрам относятся *давление P , объем V , температура T* .

Эксперимент показывает, что свойства газа не зависят от начальных условий. В результате столкновений в системе устанавливается хаотическое движение молекул, и через некоторое время молекулы “забывают” о своих первоначальных скоростях и координатах. Например, пусть газ “втекает” в сосуд через одно отверстие, либо через два (то есть медленнее или быстрее), в любом случае газ через некоторое время придет в одно и то же состояние. Это *состояние равновесия*, это такое состояние, в котором макроскопические характеристики системы (давление P , объем V , температура T) не зависят от времени t .

Термодинамика позволяет найти общие закономерности при установлении равновесия в газах и телах. В ней не делается выводов о скорости приближения тел к равновесию (этим занимается другая наука – *физическая кинетика*), но термодинамика определяет направление протекания процессов, устанавливающих равновесие. В частности, законы сохранения накладывают определенные запреты на некоторые процессы в системах, состоящих из большого числа молекул.

Термодинамика основывается на трех началах. Первое начало является законом сохранения энергии в применении к явлениям в термодинамике. *Второе начало характеризует направление развития процессов. Третье начало накладывает ограничения на процессы*, утверждая невозможность процессов, приводящих к достижению абсолютного нуля температуры.

Классическая термодинамика возникла в 1-ой половине XIX века после изобретения паровой машины. На первых порах ее основной целью было исследование законов превращения тепла в работу. Ю.Р. Майер, Д.П. Джоуль, Г.Л. Гельмгольц сформулировали *1-ое начало термодинамики*, что, по своей сути, есть обобщение закона сохранения энергии на тепловые процессы:

$$\Delta Q = \Delta U + A, \quad dQ = dU + \delta A. \quad (1.1.7)$$

Суть этого соотношения состоит в следующем: количество передаваемой газу теплоты ΔQ идет на увеличение внутренней энергии газа ΔU и совершаемую им работу A .

Элементарная работа, совершаемая газом при изменении объема, определяется, как

$$\delta A = PdV. \quad (1.1.8)$$

где P – давление газа, dV – приращение объема.

В случае, когда в газе можно пренебречь взаимодействием между молекулами или иначе, потенциальная энергия молекул пренебрежимо мала по сравнению с кинетической энергией, мы имеем дело с *идеальным газом*. Для идеального газа было установлено уравнение равновесного состояния, которое связывало основные характеристики системы молекул:

$$PV = \nu RT, \quad (1.1.9)$$

где ν – число молей, определяемое из (1.1.5), T – температура газа, R – газовая постоянная. Это уравнение состояния идеального газа было первоначально получено через экспериментальные газовые законы, определяющих соотношение между параметрами в элементарных процессах: *изотермическом*, *изобарическом* и *изохорическом* процессах.

Например, воздух при атмосферном давлении и комнатной температуре с большой точностью описывается данной моделью. В случае экстремальных температур или давлений требуется применение более точной модели, например, модели *газа Ван-дер-Ваальса*, в котором учитывается притяжение между молекулами.

Однако вопрос, что такое P, T – не является простым вопросом, поскольку их определение происходит через макропроцессы в газах, но как они связаны с микросостояниями и микропроцессами на уровне молекул – в рамках термодинамики это остается неясным.

В середине XIX века Н. Карно, Р.Ю. Клаузиус, У. Томсон установили *второе начало термодинамики*: невозможность самопроизвольного превращения тепла в работу или, иначе, невозможность вечного двигателя второго рода.

К концу XIX века термодинамика была дополнена микроскопической картиной хаотического теплового движения атомов и молекул. Основы теории были заложены в работах Д.К. Максвелла, Л. Больцмана и Д.У. Гиббса.

Термодинамика достигла больших успехов в описании состояний макроскопических систем и процессов в них. Она широко используется по настоящее время в конкретных вычислениях тепловых явлений в газах, жидкостях и твердых телах. Однако с точки зрения современной физики законы термодинамики могут быть получены исходя из рассмотрения микроскопического строения вещества, поведения молекул и атомов. Из-за большого количества частиц при этом используются аппарат статистической физики, а для математического описания теплового движения атомов или молекул в статистической физике пользуются представлениями теории вероятностей. Выявленные закономерности называются статистическими. Общий характер статистических закономерностей не существенно зависит от классического или квантового описания движения отдельной молекулы.

В дальнейшем изложении курса мы придем к термодинамическим законам, рассматривая статистические закономерности поведения систем большого числа молекул.

Примечание 1. Список имен упомянутых в этом параграфе физиков, внесших огромный вклад в развитие физики XVIII-XX века:

Роберт Броун - британский ботаник, 1773-1858 ;

Альберт Эйнштейн - немецкий физик- теоретик, 1879-1955, Нобелевская премия 1921г. за объяснение законов фотоэффекта;

Мариан Смолуховский, польский физик, 1872-1917;

Жан Батист Перрен, французский физик, 1870-1942;

Даниил Бернулли, математик и физик, Базель, Петербург, 1700-1782;

Михаил Васильевич Ломоносов, русский ученый в области естественных наук, 1711-1765, Петербург;

Рудольф Юлиус Эммануэль Клаузиус, немецкий физик-теоретик, 1822-1888;

Джеймс Клерк Максвелл, великий английский физик, 1831-1879;

Людвиг Больцман, австрийский физик - теоретик, 1844-1906;

Амедео Авогадро, итальянский физик и химик, 1776–1856;

Юлиус Роберт Майер, немецкий врач, 1814-1878;

Джеймс Прескотт Джоуль, английский физик, 1818-1889;

Герман Людвиг Фердинанд Гельмгольца, немецкий физик- естествоиспытатель, 1821-1894;

Никола Леонард Сади Карно, французский физик и инженер, 1796-1832;

Уильям Томсон - лорд Кельвин, английский физик, 1824-1907;

Джозайя Уиллард Гиббс, американский физик-теоретик, 1839-1903.

Литература (Матвеев с. 7-18; с.119. Сивухин)