

Лекция 4

Основы молекулярно-кинетической теории

Основные положения молекулярно-кинетической теории

Современная молекулярно-кинетическая теория (МКТ) базируется на трех основных положениях.

Первое положение – все тела состоят из атомов и молекул.

Предположение о том, что любое вещество состоит из мельчайших неделимых частиц, высказывалось еще древнегреческими философами Левкиппом и Демокритом. Столь древнее происхождение этой гипотезы объясняется тем, что она очень просто и наглядно объясняет многие явления: распространение запахов, растворение веществ, испарение и конденсацию, взаимное превращение веществ и т.п. Однако количественное обоснование атомистической теории было дано лишь в начале 19 века. В частности, после проведения многочисленных химических экспериментов Авогадро смог сформулировать и обосновать два принципиально важных утверждения:

- 1) все вещества образованы из молекул, которые сами могут состоять из атомов;
- 2) в равных объемах любых газов при одинаковых условиях содержится одно и то же число молекул (**закон Авогадро**).

Итак, вещество имеет дискретную структуру: оно состоит из мельчайших частиц, называемых структурными элементами. Ими могут быть атомы, молекулы или ионы (атомы без одного или нескольких электронов).

Учитывая дискретный характер строения вещества, одним из естественных способов задания количества вещества является указание числа составляющих его структурных элементов (частиц). При этом в качестве единицы такого измерения количества вещества используется **моль**.

Моль – это такое количество вещества, которое содержит столько же частиц (структурных элементов) данного вещества, сколько атомов содержится в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C . Число атомов, содержащихся в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C , называют *числом Авогадро* N_A , оно примерно равно $6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль.

Факт существования атомов и молекул в настоящее время подтвержден всеми данными химии. Кроме того, с помощью ионного и электронного микроскопов можно увидеть изображения наиболее крупных молекул. Установлено, что атомы имеют диаметр порядка 10^{-10} метра. Разработаны различные методы измерения масс атомов и молекул.

В настоящее время за единицу массы атомов и молекул принимается 1/12 массы изотопа углерода ^{12}C . Она называется **атомной единицей массы** (а.е.м) и примерно равна

$$m_0 = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.} \quad (1)$$

Относительная атомная масса определяется соотношением

$$m_{\text{отн}} = m_{\text{эл}} / m_0, \quad (2)$$

где $m_{\text{эл}}$ – масса структурного элемента. Очевидно, относительная атомная масса атома изотопа углерода ^{12}C равна 12. Относительные атомные массы всех химических элементов приведены в Периодической таблице элементов Д.И. Менделеева.

Молярной массой вещества μ называется масса одного моля вещества. Т.е.

$$\mu = m_{\text{эл}} N_A, \quad (3)$$

где $m_{\text{эл}}$ – масса одного структурного элемента данного вещества. Молярную массу измеряют в кг/моль, г/моль или кг/кмоль, где кмоль = 1000 моль (читается киломоль).

Т.к. в силу определений числа Авогадро N_A и атомной единицы массы m_0

$$N_A = 12 \text{ (г/моль)} / (12m_0), \quad (4)$$

то молярная масса вещества, выраженная в граммах на моль (или в килограммах на киломоль), численно равна относительной атомной массе структурного элемента данного вещества:

$$\mu = m_{\text{отн}} \text{ (кг/кмоль)}. \quad (5)$$

Второе положение МКТ – атомы и молекулы взаимодействуют между собой.

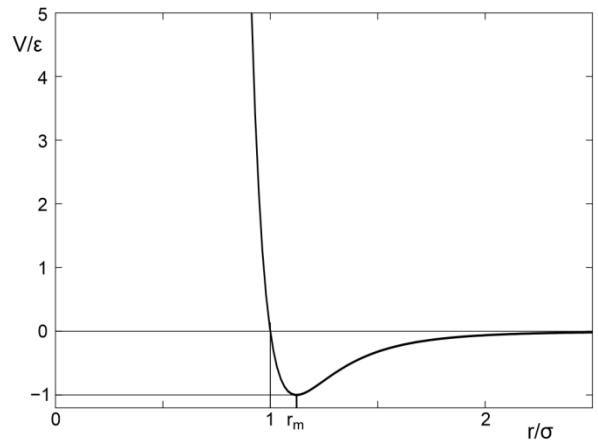
Межмолекулярными взаимодействиями называются такие взаимодействия между любыми частицами (молекулами, атомами, ионами), при которых не происходит образования химических, то есть ионных, ковалентных или металлических связей. Иными словами, эти взаимодействия существенно слабее химических и не приводят к существенной перестройке электронного строения взаимодействующих частиц.

В жидкостях и твердых телах силы межмолекулярного взаимодействия очень велики. Так, чтобы изменить объем твердого тела всего лишь на 1 процент, необходимы давления, превышающие атмосферное давление в сотни, тысячи и даже десятки тысяч раз.

В газах, наоборот, средние расстояния между молекулами вещества много больше размеров самих молекул и они взаимодействуют между собой в среднем очень слабо. Именно поэтому газы свободно расширяются, заполняя весь предоставленный им объем и легко сжимаются.

Межмолекулярное взаимодействие имеет электромагнитную природу. Его можно свести к комбинации сил притяжения и отталкивания. Возникновение сил отталкивания количественно описывается квантовой механикой и обусловлено отталкиванием электронных оболочек атомов или молекул. Важно подчеркнуть, что и силы отталкивания, и силы притяжения убывают с увеличением расстояния между молекулами, но силы притяжения убывают медленнее, чем силы отталкивания. В результате при некотором расстоя-

нии между частицами r_m силы притяжения и отталкивания компенсируют друг друга. Причем при уменьшении расстояния между двумя молекулами ($r < r_m$) преобладают силы отталкивания, а при увеличении расстояния ($r > r_m$) – силы притяжения, что соответствует положению устойчивого равновесия и минимуму потенциальной энергии. Для моделирования межмолекулярных взаимодействий используют эмпирические зависимости потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между молекулами. Среди таких моделей наиболее известны потенциалы Леннард-Джонса (1924 год, отталкивание описывается двенадцатой степенью обратного расстояния, а притяжение — шестой) и Бакингема (1938 год, экспоненциальная зависимость сил отталкивания от расстояния), из которых первый более удобен для расчетов. Потенциал Леннард-Джонса имеет следующий вид:



$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где r — расстояние между центрами частиц, ϵ — глубина потенциальной ямы, σ — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. Параметры ϵ и σ являются характеристиками атомов соответствующего вещества. Характерный вид потенциала показан на рисунке, его минимум лежит в точке $r_m = \sigma\sqrt[6]{2}$.

Заметим, что хотя потенциал Леннард-Джонса и используется при моделировании жидкости и твёрдых тел, строго говоря, взаимодействие молекул при больших плотностях уже не является парным. В конденсированных средах на рассматриваемую пару молекул влияют молекулы окружения. Однако, учёт тройных взаимодействий вычислительно слишком дорог, поэтому обычно довольствуются неким эффективным парным потенциалом, где параметры ϵ и σ отличаются от таковых для разреженных газов.

Третье положение МКТ – атомы и молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении.

Самым ярким явлением, подтверждающим это положение, является *броуновское движение*. Из-за постоянных столкновений с другими молекулами каждая молекула внутри жидкости движется по очень сложной траектории. Уследить за отдельной молекулой невозможно. Зато удобным объектом наблюдения является посторонняя частица, помещенная в жидкость. Эта частица должна быть достаточно малой, чтобы она могла быть

сдвинута ударом молекулы, но одновременно достаточно большой, чтобы ее можно было увидеть в микроскоп, и чтобы она не слишком быстро двигалась. **Броуновское движение** – это и есть движение такой частицы.

Явление диффузии (проникновение атомов или молекул одного вещества в межмолекулярные промежутки другого) также подтверждает наличие теплового движения молекул.

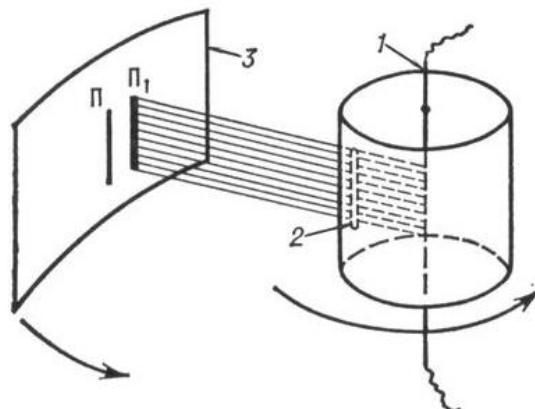
Тепловое движение атомов и молекул является хаотическим. Однако в этой хаотичности наблюдаются важные закономерности:

Во-первых, движение атомов и молекул имеет различный характер в твердых телах, жидкостях и газах. В твердых (кристаллических) телах атомы хаотично колеблются относительно положений равновесия, сами же положения равновесия образуют упорядоченную структуру. В жидкостях, наряду с хаотичными колебаниями относительно положений равновесия, молекулы время от времени случайным образом перескакивают из одного положения в другое. В результате данная молекула может оказаться в любом месте объема, занимаемого жидкостью, а сама жидкость принимает форму сосуда. В газах молекулы хаотически двигаются по всему сосуду, в котором находится газ, сталкиваясь друг с другом и со стенками.

Во-вторых, существуют закономерности в распределении молекул по скоростям, которые не зависят от агрегатного состояния вещества. В частности, в любой атомно-молекулярной системе содержащей достаточно большое количество частиц (сравнимое с числом Авогадро), всегда существуют частицы, которые в данный момент времени движутся с малыми, средними и большими скоростями. При этом средний модуль скорости всех частиц увеличивается с ростом температуры системы.

Опыт Штерна

Прямые измерения скоростей теплового движения молекул были выполнены в 1920 году О.Штерном в опытах с молекулярными пучками. В качестве исследуемого газа ученый брал пары серебра. Серебро испарялось в вакууме с поверхности платиновой проволоки (1, см. рисунок), нагреваемой электрическим током. На пути атомов серебра ставили цилиндрический экран (2) радиусом R_A с узкой щелью. Атомы серебра, пролетевшие сквозь щель, осаждались на стенке второго цилиндра (3) радиусом R_B , образуя узкую полоску n . Затем оба цилиндра,



жестко связанные друг с другом, приводились в равномерное вращение с угловой скоростью ω . Нить при этом оставалась неподвижной, поэтому атомы серебра по-прежнему двигались по радиусу к внешнему цилиндру. Но за время движения атома по пути $(R_B - R_A)$ со скоростью теплового движения V оба цилиндра успевали повернуться на некоторый угол $\alpha = (R_B - R_A)\omega/V$. В результате атом попадал уже не в точку n , а в другую точку n_1 такую, что угол $\angle nn_1 = \alpha$.

В опытах Штерна наблюдалось не только смещение, но и размытие полосы, образованной атомами серебра на внешнем цилиндре: атомы, двигавшиеся быстрее, смещались относительно полосы, полученной в состоянии покоя, на меньшие расстояния, чем те, которые двигались медленнее. Это доказывает, что в пучке, вышедшем из щели внутреннего цилиндра, атомы имеют разные скорости. Более того, по зависимости толщины отложившегося слоя атомов серебра в точке n_1 от угла $\angle nn_1$ можно судить о зависимости числа атомов, двигавшихся с приблизительно одинаковой скоростью, от величины этой скорости.

Давление идеального газа с точки зрения МКТ

В молекулярной и статистической физике важное место занимает модель идеального газа. В МКТ идеальным называют газ, удовлетворяющий следующим условиям:

- 1) объемом всех молекул газа можно пренебречь по сравнению с объемом, занимаемым газом;
- 2) молекулы взаимодействуют между собой только при непосредственном соприкосновении (столкновении), при этом они отталкиваются; причем время столкновения молекул друг с другом пренебрежимо мало по сравнению со временем между двумя столкновениями. Иными словами средней потенциальной энергией взаимодействия молекул идеального газа можно пренебречь по сравнению с их средней кинетической энергией.

Одной из важнейших задач МКТ является установление связи между макроскопическими и микроскопическими параметрами физического тела.

Микроскопическими параметрами тела называют индивидуальные характеристики образующих его молекул: масса, скорость, импульс, кинетическая энергия поступательного и вращательного движений и т.п. К макроскопическим параметрам тела относятся его температура, объем, плотность, давление, оказываемое на окружающие тела, масса.

Используя модель идеального газа, вычислим его давление на стенку сосуда объема V . Мы будем предполагать, что газ находится с сосудом в состоянии термодинамического равновесия.

Пусть газ содержит достаточно большое число N однотипных молекул массы m . В силу хаотичности движения молекул половина из них будет двигаться в направлении «к стенке», а половина – от стенки. Пусть N_1 – число молекул, движущихся к стенке со скоростью приблизительно равной $\vec{V}_1$, N_2 – число молекул, движущихся к стенке со скоростью приблизительно равной $\vec{V}_2$ и т.д. Очевидно,

$$N_1 + N_2 + \dots = N_{\text{ст}} = N/2. \quad (6)$$

Выберем на стенке сосуда малый (настолько малый, что плоский) участок площадью dS и направим ось Oz системы координат перпендикулярно поверхности участка в направлении «из сосуда». Для простоты удары молекул о стенку будем считать упругими. Однако, можно показать, что в силу равновесности состояния газа и сосуда конечный результат не зависит от характера соударений молекул со стенкой.

Найдем среднюю силу, с которой на площадку dS действуют молекулы, имеющие перед ударом о неё скорости, приблизительно равные $\vec{V}_1$. При соударении со стенкой одной такой молекулы изменение её импульса составляет $\Delta p_{1z} = -2mV_{1z}$. Если за малое время dt на площадку dS попадает dN_1 таких молекул, то сила, действующая на эту площадку с их стороны, будет равна:

$$F_{1z} = 2mV_{1z}dN_1/dt. \quad (7)$$

Но за малое время dt до стенки успеют долететь только те молекулы рассматриваемого типа, которые в начальный момент находились в цилиндре с основанием dS , совпадающим с рассматриваемой площадкой, и с образующей $\vec{l} = \vec{V}_1 dt$. Объем такого цилиндра $dSV_{1z}dt$ (площадь основания умножить на высоту). Следовательно, в указанном цилиндре находится $dN_1 = dSV_{1z}dtN_1/V$ интересующих нас молекул (предполагаем, что в сосуде нет факторов, заставляющих молекулы в равновесном состоянии распределяться по сосуду не равномерно). Учитывая все сказанное, получаем, что

$$F_{1z} = 2m(V_{1z})^2 dS(N_1/V). \quad (8)$$

Полная сила, действующая на площадку dS со стороны всех молекул, имеющих все возможные скорости, очевидно, равна сумме выражений вида (8):

$$F_z = F_{1z} + F_{2z} + \dots = 2(m/V) \{N_1(V_{1z})^2 + N_2(V_{2z})^2 + \dots\} dS. \quad (9)$$

И, следовательно, давление газа на стенку сосуда будет равно:

$$P = F_z/dS = 2(m/V) N_{\text{ст}} \{N_1(V_{1z})^2 + N_2(V_{2z})^2 + \dots\}/N_{\text{ст}} = (mN/V) \langle (V_z)^2 \rangle, \quad (10)$$

где $\langle (V_z)^2 \rangle = \{N_1(V_{1z})^2 + N_2(V_{2z})^2 + \dots\}/N_{\text{ст}}$ – среднее значение квадрата составляющей скорости молекул вдоль оси z . По теореме Пифагора $V^2 = (V_x)^2 + (V_y)^2 + (V_z)^2$. Поэтому среднее значение квадрата скорости молекул может быть рассчитано по формуле:

$$\begin{aligned} \langle V^2 \rangle &= \{N_1 V^2 + N_2 V^2 + \dots\} / N_{\text{ст}} = \{N_1[(V_{1x})^2 + (V_{1y})^2 + (V_{1z})^2] + N_2[(V_{2x})^2 + (V_{2y})^2 + (V_{2z})^2] + \\ &+ \dots\} / N_{\text{ст}} = \{N_1(V_{1x})^2 + N_2(V_{2x})^2 + \dots\} / N_{\text{ст}} + \{N_1(V_{1y})^2 + N_2(V_{2y})^2 + \dots\} / N_{\text{ст}} + \{N_1(V_{1z})^2 + \\ &+ N_2(V_{2z})^2 + \dots\} / N_{\text{ст}} = \langle (V_x)^2 \rangle + \langle (V_y)^2 \rangle + \langle (V_z)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

Обычно все направления в газе равноправны, поэтому

$$\langle (V_x)^2 \rangle = \langle (V_y)^2 \rangle = \langle (V_z)^2 \rangle \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11), получим:

$$\langle (V_z)^2 \rangle = \langle V^2 \rangle / 3 \quad (13)$$

Подставляя (13) в (10) получим **уравнение Клаузиуса** или **основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов**:

$$P = (2/3) n \langle mV^2/2 \rangle = (2/3) n \langle K_{\text{пост}} \rangle. \quad (14)$$

В (14) $n = N/V$ – число молекул в единице объема (плотность числа молекул), а $\langle K_{\text{пост}} \rangle$ – средняя кинетическая энергия хаотического поступательного движения молекул. Умножая (14) на объем сосуда V , получим, что

$$PV = (2/3) N \langle K_{\text{пост}} \rangle = (2/3) K_0, \quad (15)$$

где K_0 – суммарная кинетическая энергия хаотического поступательного движения всех молекул, находящихся в сосуде. Сопоставляя (14), (15) с уравнением Клапейрона – Менделеева, получим, что средняя кинетическая энергия хаотического поступательного движения молекул идеального газа и его температура связаны простым соотношением:

$$\langle K_{\text{пост}} \rangle = (3/2) (R/N_A) T = (3/2) kT. \quad (16)$$

Здесь $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана. Подчеркнем, что как следует из (16) величина постоянной Больцмана определяется исключительно выбором единиц измерения энергии и температуры.

Средняя плотность числа ударов молекул о стенку в единицу времени

При расчете среднего давления газа на стенку сосуда мы, в частности, получали (см. абзац после формулы (7)), что за время dt на малую площадку dS попадает

$$dN_1 = dSV_{1z} dt N_1/V \quad (17)$$

молекул, имеющих скорость приблизительно равную $\vec{V}_1$, направленную к стенке (т.е. $V_{1z} > 0$). Напомним, что здесь N_1 – общее число таких молекул в сосуде объемом V . Тогда общее число движущихся с самыми разными скоростями молекул, попадающих за время dt на интересующую нас площадку dS , очевидно, будет равно сумме выражений вида (17):

$$dN = dN_1 + dN_2 + \dots = (1/V) \{N_1|V_{1z}| + N_2|V_{2z}| + \dots\} dt dS. \quad (18)$$

При записи (18) учтено, что $V_{1z} > 0$, и значит $|V_{1z}| = V_{1z}$. Из (18) сразу получаем, что общее число частиц, попадающих на единицу поверхности сосуда в единицу времени (плотность потока частиц), равно:

$$\sigma = dN/(dtdS) = (N_{\text{ст}}/V)\langle |V_z| \rangle = n\langle |V_z| \rangle / 2 \quad (19)$$

В (19) $\langle |V_z| \rangle = \{N_1|V_{1z}| + N_2|V_{2z}| + \dots\}/(N_1 + N_2 + \dots)$. Напомним также, что $N_{\text{ст}} = N_1 + N_2 + \dots = N/2$, где N – полное число молекул в сосуде, $n = N/V$ – плотность числа частиц в сосуде (число частиц в единице объема). Заметим, что квадрат среднего модуля проекции скорости в общем случае не равен среднему квадрату проекции скорости ($(\langle |V_z| \rangle)^2 \neq \langle (V_z)^2 \rangle$). Но оказывается, что распределение молекул любого газа по скоростям таково, что отношение $\langle (V_z)^2 \rangle / (\langle |V_z| \rangle)^2$ одинаково для всех веществ и равно $\pi/2$. Поэтому формулу (19) можно записать в виде:

$$\sigma = dN/(dtdS) = n\langle |V_z| \rangle / 2 = n (\langle (V_z)^2 \rangle / (2\pi))^{1/2} = n (kT/(2\pi m))^{1/2} = (2\pi km)^{-1/2} P/(T)^{1/2} \quad (20)$$

Пусть в стенке имеется отверстие небольшого диаметра (много меньшего длины свободного пробега молекул газа) и по обе стороны от стенки – одинаковый газ при разных давлениях и температурах. Тогда из формулы (20) следует, что плотность потока частиц газа через это отверстие из части с давлением P_1 и температурой T_1 в часть с давлением P_2 и температурой T_2 будет равна:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = (2\pi km)^{-1/2} [P_1/(T_1)^{1/2} - P_2/(T_2)^{1/2}] \quad (21)$$

В частности, если роль стенки выполняет подвижный поршень, то давление по обе ее части будет одинаковым, и скорость перетекания газа будет определяться исключительно разностью температур в двух частях сосуда.

Понятие о числе степеней свободы. Теорема Больцмана

Соотношение $\langle K_{\text{пост}} \rangle = (3/2) kT$ (см. (16)) было получено нами как следствие уравнения Клапейрона – Менделеева и основного уравнения молекулярно – кинетической теории идеальных газов. При этом самое замечательное, что, как оказывается, оно справедливо для любых молекулярных систем, описываемых законами классической механики. Однако, это соотношение позволяет вычислять только среднюю энергию поступательного хаотического движения молекул. Но наряду с поступательным движением многоатомная молекула может вращаться вокруг своего центра масс.

Числом степеней свободы i механической системы называется число независимых возможных движений этой системы.

Для одноатомной молекулы $i = 3$, для двухатомной – $i = 5$, для трех – (и более) атомной молекулы $i = 6$ (если только атомы не расположены на одной прямой). Приведенные значения числа степеней свободы соответствуют возможности поступательного движения по трем осям и вращения молекулы как целого вокруг осей проходящих через центр масс. При этом составляющие молекулу атомы формально считаются материальными точками.

Тогда равенство $\langle K_{\text{пост}} \rangle = 3kT/2$ можно интерпретировать так: на каждую степень свободы одноатомной молекулы приходится в среднем кинетическая энергия

$$K_1 = (1/2) kT \quad (22)$$

Оказывается, что средняя кинетическая энергия, приходящаяся при тепловом равновесии на одну степень свободы любой атомно-молекулярной системы одинакова. Это утверждение называется **теоремой Больцмана о равномерном распределении средней кинетической энергии по степеням свободы**. С учетом (22) из этой теоремы следует, что средняя кинетическая энергия хаотического (теплого) движения одной молекулы

$$\langle K \rangle = (i/2) kT, \quad (23)$$

где i – число степеней свободы у молекулы.

Заметим, что теорема Больцмана позволяет теоретически объяснить закон Дальтона, который был получен экспериментально. Действительно пусть в сосуде находится смесь химически невзаимодействующих газов, находящихся в состоянии термодинамического равновесия при температуре T . Пусть n_j – концентрация молекул j -го типа. Рассуждая аналогично тому, как мы это делали при получении основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов, получим, что давление молекул j -го типа будет равно (см. формулу (14)): $P_j = (2/3) n_j \langle K_{j,\text{пост}} \rangle$, где $\langle K_{j,\text{пост}} \rangle$ – средняя кинетическая энергия хаотического поступательного движения молекул j -го газа. С другой стороны, по принципу суперпозиции сил давление всей смеси газов будет равно $P = P_1 + P_2 + \dots$. Но по теореме о равномерном распределении средней кинетической энергии по степеням свободы $\langle K_{1,\text{пост}} \rangle = \langle K_{2,\text{пост}} \rangle = \dots = 3kT/2$. Поэтому $P_j = n_j kT = \nu_j RT/V$. Таким образом, именно в силу теоремы Больцмана вклад любой компоненты смеси химически невзаимодействующих газов в общее давление смеси, равно парциальному давлению этой компоненты смеси.

Зависимость числа степеней свободы от температуры.

Изменение внутренней энергии идеального газа

Подчеркну еще раз, что в основе доказательства теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы лежит предположение о применимости законов классической механики к рассматриваемой системе. Поэтому эта теорема не выполняется при низких температурах, близких к абсолютному нулю. Кроме того, следует учитывать, что число степеней свободы может зависеть от температуры. Дело в том, что при увеличении температуры молекула постепенно перестает быть жесткой системой, и, следовательно, необходимо учитывать дополнительные степени свободы, связанные с колебательным движением атомов внутри молекул и т.п. Заметим, что эта часть внутренней энергии относится к третьей ее составляющей – внутренней энергии структурных элемен-

тов, образующих термодинамическую систему. Количественный ответ на вопрос: при каких температурах действительно необходимо учитывать эту третью составляющую внутренней энергии, классическая механика дать не может. Его можно получить либо из эксперимента, либо пользуясь методами квантовой механики.

Если число степеней свободы молекул данного идеального газа в данном температурном диапазоне постоянно и равно i , а внутренняя энергия самих молекул слабо зависит от температуры, то нетрудно получить формулу для изменения его внутренней энергии. Дело в том, что при изменении состояния идеального газа изменением потенциальной энергии взаимодействия его частиц можно пренебречь, а изменение средней кинетической энергии молекул легко найти из формулы (23). В результате получим, что:

$$\Delta U = \nu N_A i k \Delta T / 2 = i \nu R \Delta T / 2. \quad (24)$$