

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

## Глава 1. Статистические распределения

### 1.1. Введение. Термодинамический и статистический подходы.

#### 1.1.1. Введение

Молекулярная физика изучает движение больших совокупностей молекул. В природе мы постоянно сталкиваемся с телами, состоящими из колоссального числа атомов и молекул. Так в  $1 \text{ см}^3$  воздуха при нормальных условиях содержится  $2.7 \cdot 10^{19}$  молекул, а в  $1 \text{ см}^3$  жидкости (или твердого тела)  $\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . 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  $10^{-8} \text{ см}$ .

Молекулы или атомы находятся в непрерывном движении. В 1827 г. ботаник Р. Броун (Англия) растворял цветочную пыльцу (размер  $\sim 10^{-4} \text{ см}$ ) в капле жидкости и наблюдал движение пыльцы под микроскопом. Природа *броуновского движения* была понята в 1905-1906 г.г. (А. Эйнштейн (1879-1955), М. Смолуховский (1872-1917, польский физик)). Их теоретические предсказания были проверены Ж.Б. Перреном (Франция, 1870-1942).

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 - феноменологическое исследование явлений и свойств материальных тел, характеризуемых макроскопическими параметрами:  $P$ ,  $V$ ,  $T$  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 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 беспорядочное движение атомов и молекул. Законы поведения систем с большим числом частиц выводятся из статистических закономерностей.

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

Предлагаемая литература:

1. А.Н. Матвеев “Молекулярная физика”, Высшая школа, 1981.
2. Д.В. Сивухин “Термодинамика и молекулярная физика”, 2-й том курса общей физики. Наука, 1979.
3. И.В. Савельев Курс общей физики, т.1. Наука.
4. Берклеевский курс физики. Том 5. Авторы: Рейф и др.
5. 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 СПбГТУ под руководством профессоров Ипатовой И.П., Мастерова В.Ф., Уханова Ю.И., Шмарцева Ю.В. в 1970-80 гг.

#### 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 потом о ней забыли.

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.

В дальнейшем молекулярные представления приобретают более отчетливые очертания. Д.Бернулли (1700-1782 г.г., математик и физик, Базель, Петербург) в 1738 г. получил давление газа исходя из молекулярно-кинетической теории. М.В.Ломоносов (1711-1765 г.г., Петербург) 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 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 (1822-1888 г.г., немецкий физик-теоретик), в которых он ввел I и II начала термодинамики, энтропию, рассмотрел тепловую смерть Вселенной и др. Далее появились выдающиеся работы Д.К.Максвелла (1831-1879 г.г., английский физик) в молекулярной физике,

электродинамике, оптике и др. и работы Л. Больцмана (1844-1906 г.г., австрийский физик), который заложил основы статистической физики, излучения и др. В их трудах были заложены основы молекулярно-кинетической теории. Модель молекул - твердые шарики, движение которых подчиняется законам Ньютона и некоторым общим принципам (законам сохранения). Эта теория имела успех.

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 меняется также дискретным образом - возбуждение атомов. Однако при низких температурах атомы становятся подобными твердым шарам (не хватает энергии для возбуждения атомов).

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  $C^{12}$ :

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

*Относительная молекулярная масса:*

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

Обычные значения масс атомов и молекул  $\sim (10^{-25} \div 10^{-27}) \text{ кг}$ , отсюда относительные молекулярные массы  $\mu_r \sim 1 \div 10^2$ , 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  $0.012 \text{ кг}$  изотопа  $C^{12}$ . Т.е. моль любого вещества содержит всегда одинаковое число атомов и молекул - это число Авогадро:

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

или  $N_A = 6.023 \cdot 10^{26} \left( \frac{1}{\text{кмоль}} \right)$ , при этом  $N_A m_u = 10^{-3}$ .

- 3). Молярная масса определяется:

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

- 4). Если число атомов (молекул)  $n$ , то число молей:

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

- 5). Оценка размеров атома (молекулы) делается из жидкости или твердого тела, где предполагается, что молекулы находятся достаточно плотно. Так, киломоль воды ( $18 \text{ кг}$ ) занимает объем  $0.018 \text{ м}^3$ . Тогда на

одну молекулу приходится объем:  $\frac{0.018}{6.02 \cdot 10^{26}} = 30 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ , а радиус

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

### 1.1.3. Термодинамика.

Попытки представить описание свойств макротел на основании известных законов движения каждого отдельного атома или молекулы оказываются несостоятельными. Представим модель: молекулы - твердые шары, взаимодействуют только при непосредственном столкновении друг с другом (нет сил дальнего действия), между столкновениями молекулы движутся по прямым линиям. Положения (координаты) и скорости всех частиц в 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 обработке. Так в  $1 \text{ см}^3$   $2.7 \cdot 10^{19}$  молекул, т.е. надо запомнить  $6.2.7 \cdot 10^{19}$  чисел. Если будем фиксировать  $10^6$  чисел в секунду, то время необходимое для "запоминания"  $6.2.7 \cdot 10^{13} \text{ с} \approx 5 \cdot 10^6$  лет. Но даже если бы удалось запомнить ее, то малейшая неточность в определении координат (например, погрешность  $\sim 10^{-10}$ ), через секунду привела бы неопределенности дальнейшего развития.

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

Эксперимент показывает, что свойства газа не зависят от начальных условий. В результате столкновений в системе устанавливается хаотическое движение молекул и молекулы “забывают” своей первоначальной скорости и координате. Например: втекает газ в сосуд через 1 отверстие, либо через 2 (т.е. быстрее или медленнее) - газ через некоторое время придет в одно и то же состояние. Это *состояние равновесия*, т.е. в нем макроскопические характеристики ( $P, V, T$ ) 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 физическая кинетика), но определяется направление протекания процессов, накладываются запреты на некоторые процессы. *Термодинамика основывается на трех началах*. Первое 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 (1814-1878г.г., немецкий врач), Д.П. Джоуль (1818-1889г.г., английский физик), Г.Л. Гельмгольц (1821-1894г.г., немецкий физик) сформулировали *1-ое начало термодинамики*, что, по сути, есть обобщение закона сохранения энергии:

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

где элементарная работа газа определяется как  $dA = PdV$ . Для идеального газа было установлено уравнение состояния:

$$PV = \nu RT, \quad (1.1.8)$$

где  $\nu$  число молей определяемое из (1.1.5).  $P$  и  $T$  давление и температура, но что это такое - не является простым вопросом, поскольку их определение происходит через макропроцессы, но как они связаны с микросостояниями – это остается неясным.

Н. Карно (1796-1832г.г., французский физик), Р.Ю. Клаузиус (1822-1888г.г.), У. Томсон (лорд Кельвин, 1824-1907г.г., английский физик) установили *второе начало термодинамики*: невозможность самопроизвольного превращения тепла в работ или, иначе, невозможность вечного двигателя второго рода.

К концу XIX века термодинамика была дополнена микроскопической картиной хаотического теплового движения атомов и молекул (в работах Д.К. Максвелла (1831-1879), Л. Больцмана (1844-1906) и Д.У. Гиббса (1839-1903г.г., американский физик)).

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.

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