МОЛЕКУЛЯРНА ФІЗИКА

ВЛАСТИВОСТІ ГАЗІВ, РІДИН, ТВЕРДИХ ТІЛ

1. Вступ

1^0. Теплові явища. Термодинаміка та молекулярна фізика

Можна помітити. що тіла часто зазнають впливу, який не зводиться до механічної дії. Результатом такого, особливого впливу можуть бути зміни характеристик тіл, навіть їх агрегатного стану. Так лід або сніг, внесені в кімнату, тануть. Висота стовпчика ртуті, або підфарбованого спирту, в тонкій трубці, при почерговому контакті з танучим льодом, а потім киплячою водою, змінюється.

При контакті двох тіл можуть спостерігатись одночасні зміни їх характеристик, які згодом припиняються. Перші дослідники природи прийшли до висновку, що, до встановлення особливої (теплової) рівноваги між тілами, між ними відбувається обмін невідомою сутністю, яку назвали *теплотою*.

Був зроблений помилковий висновок, що всі ці явища пов'язані з перетіканням від одного тіла до іншого невидимої та невагомої речовини – *теплороду*, зміна кількості якого вважалася і вважалася переданою *теплотою*.

Разом з цим виникло уявлення про те, що тілам притаманна певна властивість – *нагрітість*, яка, при достатньо тривалому контакті тіл, стає для них однаковою. *Міру нагрітості тіл назвали температурою*.

Подібні, первинні погляди на природу тепла та температури тримались досить довго, аж поки в результаті дотепних дослідів та міркувань багатьох вчених переконливо було доведено, що *кількість теплоти пов'язана зі зміною енергії частинок, з яких складається тіло, а температура є мірою їх середньої кінетичної енергії*.

Таке розумінні сутності тепла та температури утвердилось в результаті розвитку молекулярної фізики, частиною якої є молекулярно-кінетична теорія (МКТ).

Поряд з атомно-молекулярним вченням, точне розуміння природи тепла та температури, сформувалось в науці про теплові явища – *термодинаміці* (від грецьких слів τερμός - «термос», тепло та δύναμις – «динаміс», сила).

В термодинаміці вироблені власні, потужні методи аналізу теплових явищ з енергетичної точки зору, навіть без опори на уявлення про атомно-молекулярну будову речовини.

Розвиток термодинаміки привів до повної зміни початкових поглядів на теплові процеси. Термодинаміка, поєднуючись з сучасною молекулярною теорією – *статистичною фізикою*, є потужним інструментом дослідження природи.

Історична довідка.

Ще у 1620 р. Френсіс Бекон (26.01.1561 – 09.04 1626) висловив думку про молекулярну природу теплоти. Серед вчених, що розвивали молекулярний підхід до теплових явищ та властивостей речовини були: Бернуллі та Джоуль. Фундамент сучасної теорії був закладений працями великих фізиків: Максвеллом, 1860; Больцманом, 1871.

Рідкісним явищем в історії фізико-математичних наук є сімейство Бернуллі. Початок його славі поклали брати Якоб (1654 – 1705) та Йоганн (1667 – 1748) з родини базельського купця Ніколя Бернуллі, яка налічувала 11 дітей. Сини Йоганна Даниїл (1700 – 1782) та Ніколя (оскільки імена в сімействі повторювались, пишуть Йоганн I, Даниїл I та Ніколя II) виїхали працювати в щойно створену Петербургську академію наук, де за рік Ніколя помер. Коли у 1733 році Даниїл через погіршення здоров'я повернувся до Базеля, його місце зайняв Ейлер, який перебував у наукових та дружніх стосунках з сімейством Бернуллі і з 1727 року перебував у Петербурзі. Даниїл у 1738 році вивів відоме рівняння руху рідини та на основі молекулярних уявлень отримав формулу, що пов'язувала тиск газу з характеристиками молекулярного руху.

2^0.Термодинамічний та статистичний методи. Термодинамічні параметри

Таким чином, властивості речовин та теплові явища вивчаються двома взаємопов'язаними розділами фізики – термодинамікою та молекулярною (статистичною) фізикою.

Термодинаміка вивчає природні явища на основі уявлень про теплову (внутрішню) енергію тіл та її зв'язок з іншими видами енергії.

Термодинамічні параметри є такими характеристиками, які повністю визначають стан тіла (системи тіл). В більшості випадків, роль *параметрів* відіграють експериментально визначувані (феноменологічні) характеристики тіла (системи), такі як маса, тиск, об'єм.

Термодинамічний метод полягає у вивченні природних явищ шляхом встановлення зв'язків і співвідношень між *термодинамічними параметрами* на основі декількох законів (постулатів, начал) термодинаміки.

Молекулярна (статистична) фізика вивчає природу на основі уявлень про мікробудову речовини.

Статистичний метод полягає в обчисленні термодинамічних параметрів на основі моделі молекулярно – кінетичної будови речовини, шляхом усереднення по величезному числу параметрів стану речовини. Статистична фізика використовує апарат теорії імовірностей та математичної статистики. При цьому класична статистична теорія

спирається на класичні закони руху мікрочастинок, квантова статистика – на закони квантової механіки.

3^0.Термодинамічне означення температури. Термометр. Дослідні (емпіричні) температурні шкали

Незмінність характеристик (параметрів) тіла, наприклад, об'єму, свідчить про стан термодинамічної (теплової) рівноваги даного тіла з оточуючими тілами. *Термодинамічною рівновагою* називають стан, в якому параметри системи можуть зберігати свої значення як завгодно довго.

За величиною зміни характеристик тіла можна судити, наскільки стан тіла відхиляється від термодинамічної рівноваги з попереднім оточенням. У випадку трубки зі ртуттю, про величину такого відхилення може свідчити висота стовпчика ртуті.

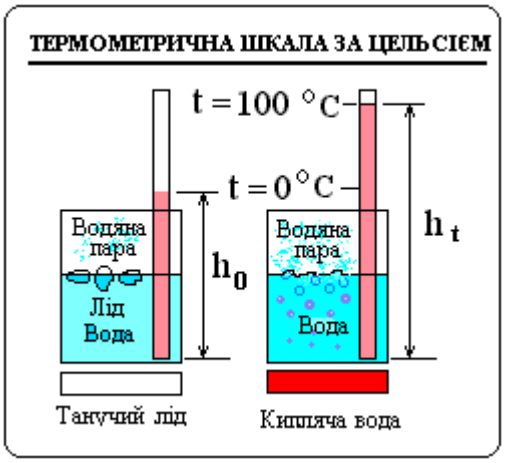
Особливо точні висновки можна зробити, якщо стан рівноваги з деяким тілом прийняти за початковий.

Міра відхилення стану тіла від термодинамічної рівноваги з тілом, стан якого прийнято за початковий, називається температурою (термодинамічне означення).

Отже*, якщо два тіла знаходяться в термодинамічній рівновазі одне з одним, то їх температура є однаковою*.

Виходячи з цього, *температуру можна вимірювати приведенням даного тіла в термодинамічну рівновагу з стандартним тілом (термометром), за параметрами якого визначається температура.*

Для отримання числового значення температури, *термометричне тіло* попередньо градуюють, відмічаючи значення параметрів при термодинамічній рівновазі з двома тілами в різних станах. Різниці параметрів в цих певних, опорних станах приписують певне число одиниць температури, причому .деякий стан приймають за *початок відліку температури*.



Зокрема, таким термометричним тілом (термометром) може служити проградуйована трубка зі ртуттю, або підфарбованим

спиртом. Позначена цифрою відмітка, на якій зупиняється стовпчик, дає числове значення температури.

Визначена подібним способом температура, називається ***дослідною, або емпіричною температурою.***

Опорні (репе́рні) стани речовини та число одиниць температури, що їм приписується, визначають ***температурну шкалу***.

В нашому побуті ми користуємося шкалою введеною в 1742 році шведським вченим *Андерсом Цельсієм*. В цій шкалі за опорні стани прийнято стани танучого льоду, якому приписується температура нуль одиниць (^{0}C – нуль градусів Цельсія), та стан киплячої води, якому приписується температура 100 ^{0}C.

В *шкалі Фаренгейта*, яка широко застосовується в США, стану танучого льоду приписують температуру 32 градуси Фаренгейта (32^{0}F), а стану киплячої води 212^{0}F. Таким чином інтервалу 100 ^{0}C відповідають 180^{0}F, тобто 1^{0}C рівний 9/5 ^{0}F. Щоб перевести температуру з шкали Фаренгейта в шкалу по Цельсію, слід від показів відняти 32 і помножити на 5/9.

Існує також *шкала Реомюра*, яка відрізняється від шкали Цельсія тим, що температура киплячої води приймається рівною 80^0 R.

4^0. Абсолютна температурна шкала (шкала Кельвіна)

Рівномірність емпіричної температурної шкали можлива лише за умови того, що при зміні температури з нуля, відносна зміна об'єму термометричного тіла (зміна одиниці початкового об'єму) $\frac{V - V_0}{V_0}$ прямо пропорційна температурі

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \alpha \cdot t^0,$$

де α (альфа) – називається температурним (термічним) коефіцієнтом об'ємного розширення, і, як це видно з попередньої формули, вимірюється в $\frac{1}{\text{град}}$.

При цьому виявилось, що для об'ємного розширення при сталому тискові ідеального газу, розмірами і взаємодією молекул якого на середній відстані можна знехтувати, $\alpha = \frac{1}{273{,}15}\frac{1}{\text{град}}$. Звідси випливає, що при t^o = – 273,15^{0}C, кінцевий об'єм газу має бути рівним нулю (V = 0). Звичайно, слід пам'ятати, що для реального газу таке значення об'єму неможливе, оскільки мінімальний об'єм реального газу – це об'єм його молекул.

Вивчення законів зміни тиску і об'єму ідеальних газів об привели Вільяма Кельвіна (Англія) до пропозиції про встановлення абсолютної шкали температур (*шкали Кельвіна*), яка прийнята в Міжнародній системі одиниць СІ. В ній ціна одиниці температури, яка називається *кельвіном (позначається К)*, рівна градусові Цельсія, а температура 0К (нуль кельвінів) наближено відповідає мінус 273,15^{o} С. Таким чином покази за шкалою Кельвіна наближено на 273 одиниці більші ніж за шкалою Цельсія. В подальшому виявилось, що *ця температурна шкала має глибокий фізичний зміст.*

Завдання

Запитання

1. Що являє собою теплота та температура з точки зору молекулярної теорії?
2. Що вивчає термодинаміка ?
3. Що називають параметрами стану тіла?
4. Що таке термодинамічна рівновага ?
5. Сформулюйте термодинамічне означення температури ?
6. Що є ознакою рівності температур двох тіл ?
7. Яке тіло називають термометричним (термометром) ?
8. Як будується шкала Цельсія.?

Вправи

1. Виразити температури О^{0}С, 20^{0}С та – 25^{0}С за шкалою Кельвіна Фаренгейта та Реомюра.
2. Якій температурі по Цельсію відповідає 0 К?
3. Якою є кімнатна температура (20^{0}С) за шкалою Кельвіна ?

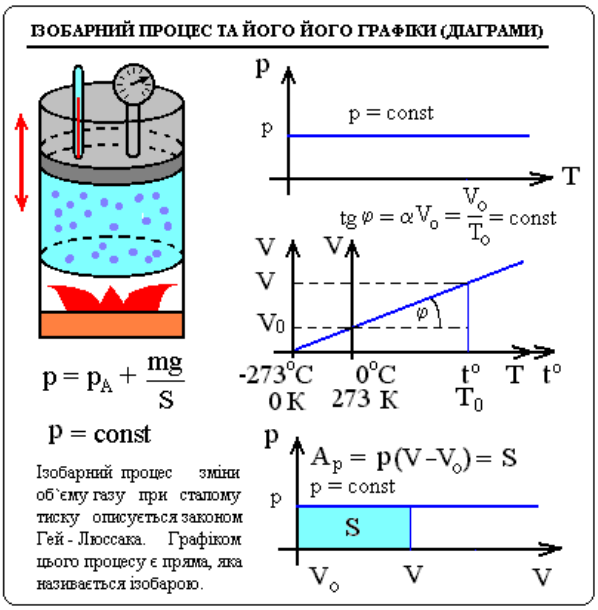
2. Газові закони для ізопроцесів. Рівняння стану ідеального газу

Закони, що стосуються ідеальних газів, мають високу практичну цінність, тому, що реальний газ, в досить широкому інтервалі температур та густин, можна вважати ідеальним. Розглянемо характер змін параметрів ідеальних газів при різних процесах.

1^{0}. Ізобарний процес. Закон Гей-Люссака

Ізобарний процес – це процес при сталому тиску (ίσος – «ізос», грец. –рівний; βάρος – «барос», грец. – вага).

Жозеф-Луї ГЕЙ-ЛЮССАК (Франція) в 1802 році експериментально встановив, що *для ідеальних газів,* при зміні температури з нуля по Цельсію при сталому тиску та кількості речовини, відносна зміна об'єму, розділена на температуру, для всіх газів є величиною сталою, рівною *1/273,15 град*$^{-1}$, яка називається температурним коефіцієнтом об'ємного розширення (*закон Гей-Люссака*).



$$\frac{V - V_0}{V_0\, t^o} = \alpha \ \left(\alpha = \frac{1}{273{,}15}\,\text{град}^{-1}\right).$$

При цьому кінцевий об'єм ідеального газу можна розраховувати з великою точністю.

$$V = V_0\,(1 + \alpha t^0).$$

Така точність дає можливість застосовувати закон температурної зміни об'єму ідеального газу в широкому інтервалі температур.

При цьому можна помітити, що існує мінімально можлива температура, при наближенні до якої, об'єм ідеального газу прямуватиме до нуля V = 0, якщо ($1 + \alpha t^0$) = 0, звідки $t_{min} = -1/\alpha = -273{,}15^oC$.

На основі закону температурної зміни характеристик ідеального газу побудована *абсолютна температурна шкала (Кельвіна),* в якій мотивовано в якості найнижчої температури вводиться *абсолютний нуль температури 0 К,* який відповідає – 273,15 ^oC.

Врахувавши що $1 + \alpha t^o = 1 + \alpha T - \alpha\, 273 = \alpha T = \frac{T}{T_0}$, формулу ізобарного температурного розширення ідеального газу можна записати через абсолютну температуру,

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}.$$

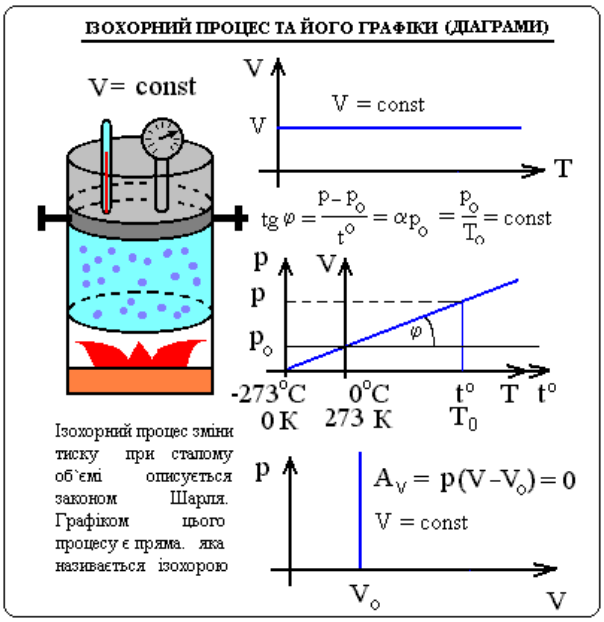
Останній вираз дозволяє читати закон Гей-Люссака так. При сталості тиску та кількості речовини, відношення об'єму газу до його абсолютної температури є величиною сталою

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}.$$

2^0. Ізохорний процес. Закон Шарля

Ізохорний процес – це процес, який відбувається при сталому об'ємі (χώρος – «хорос», грец. – місце).

Для цього процесу виконується ***закон Шарля***, згідно якому при зміні температури з нуля градусів по Цельсію, при сталому об'ємі та кількості речовини, відносна зміна тиску газу розділена на температуру для всіх газів є величиною сталою рівною температурному коефіцієнтові об'ємного розширення.



$$\frac{p-p_0}{p_0 t^o} = \alpha \ \left(\alpha = \frac{1}{273{,}15}\,\text{град}^{-1}\right).$$

Також, як і для ізобарного процесу,

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

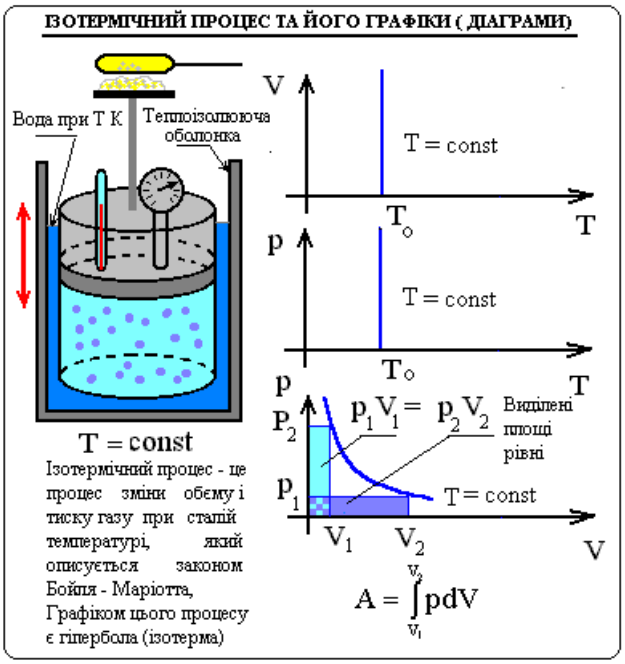
та

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0}.$$

Отримали іншу форму запису закону Шарля, згідно якій, при сталості об'єму та кількості речовини, відношення тиску газу до його об'єму є величиною сталою.

3⁰. Ізотермічний процес. Закон Бойля-Маріотта

Ізотермічний процес – це процес, який відбувається при сталій температурі (θερμη – «терме», грец. – жар).



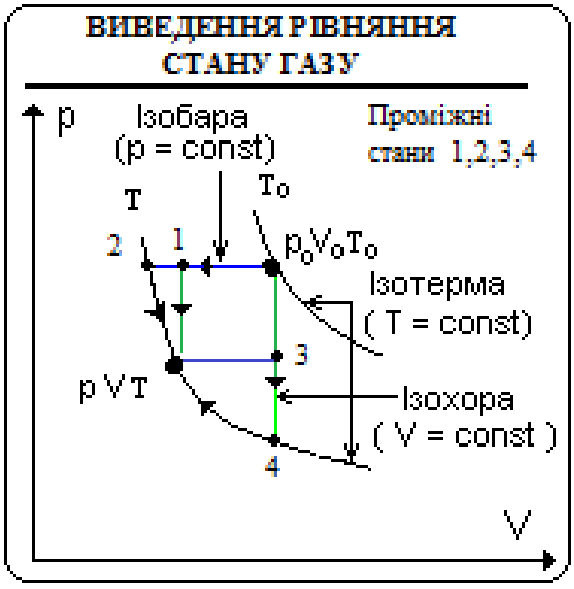
Цей процес описується *законом Бойля – Маріотта*, за яким добуток тиску газу на його об'єм при сталій температурі та кількості речовини, є величиною сталою

$$p\,V = p_0\,V_0.$$

Назва закону пояснюється тим, що його експериментально встановив в початковій формі, для повітря, в 1662 році Роберт БОЙЛЬ (25.01.1627 – 30.12.1891, Англія), а в 1676 році в більш повному та загальному вигляді сформулював Едм МАРІОТТ (1620 – 12.05.1684, Франція).

4^0. Рівняння стану ідеального газу. Об'єднаний газовий закон

Рівняння стану об'єднує часткові газові закони та пов'язує всі чотири газові параметри – ν, p,V,T. До рівняння стану можна прийти, здійснивши переходи від початкового стану (p_0,V_0,T_0) до кінцевого (p,V,T) двома різними ізопроцесами. При цьому існує чотири можливі варіанти такого переходу (див мал.). Наприклад, спочатку ізобарно, від початкового стану до проміжного (p_0,V,$T^{|}$), позначеного цифрою 1. Для цього переходу



$$\frac{V}{T^{|}} = \frac{V_0}{T_0}.$$

Далі ізохорно від проміжного до кінцевого (p,V,$T^{|}$). Для цього переходу

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T^{|}}.$$

Перемноживши рівняння, матимемо

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \text{const}\ .$$

2. По-іншому. Переведемо газ спочатку *ізобарно*, від початкового стану до проміжного (p_0,$V^{|}$,T), позначеного цифрою 2 на кінцевій ізотермі. Для цього переходу

$$\frac{V^{|}}{T} = \frac{V_0}{T_0}.$$

Потім, ізотермічно, по кінцевій ізотермі, від проміжного стану до кінцевого (p,V,T). Для цього переходу

$$pV = p_0 V^{|}.$$

Перемноживши рівняння, матимемо, як і раніше,

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \text{const}\ .$$

До подібної форми рівняння прийшов Анрі КЛАПЕЙРОН (Франція) в 1834 році. В сучасному вигляді це рівняння записав Дмитро МЕНДЕЛЄЄВ (Росія) в 1874 році, який

записав константу через число молей $\nu = \frac{m}{M}$ та універсальну газову сталу R. Це можливо зробити пов'язавши нормальний об'єм всього газу V_0 з нормальним об'ємом моля $V_{0\mu}$

$$V_0 = \nu V_{0\mu} .$$

Тоді

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \nu \frac{p_0 V_{0\mu}}{T_0} = \frac{m}{M} R ,$$

де

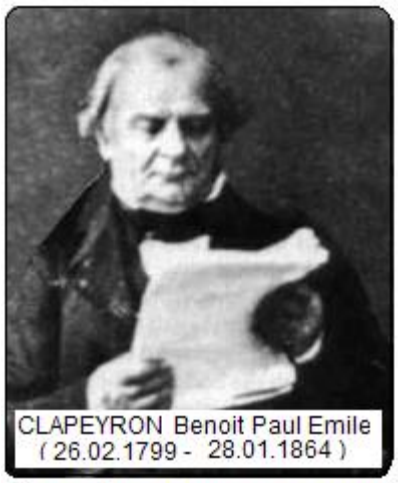
$$\frac{p_0 V_{0\mu}}{T_0} = R .$$

Отже

$$pV = \frac{m}{M} RT .$$

Обчисливши, маємо

$$R = 8{,}31 \ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} .$$

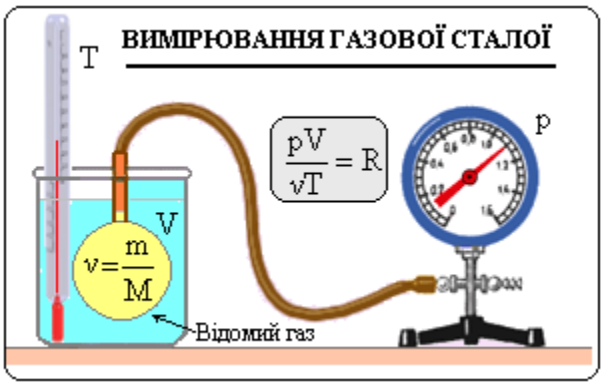


КЛАПЕЙРОН Бенуа Поль Еміль
Французький фізик та інженер.
Надав математичної форми ідеям Карно та ивів рівняння стану ідеального газу.(1834).

Рівняння стану газу в останньому вигляді називають ***рівнянням Клапейрона-Менеделєєва.***

Рівняння стану ідеального газу виражає ***об'єднаний газовий закон***, *згідно якому добуток тиску газу на його об'єм розділений на кількість речовини та абсолютну температуру є універсальною газовою сталою, (тобто однаковою для всіх газів*)

$$\frac{pV}{\nu T} = R .$$



Останній запис підказує, як виміряти універсальну газову сталу.

3. Основні положення молекулярно-кінетичної теорії будови речовини та її дослідні обгрунтування

Початковою теорією молекулярної фізики є *молекулярно-кінетична теорія* (МКТ).

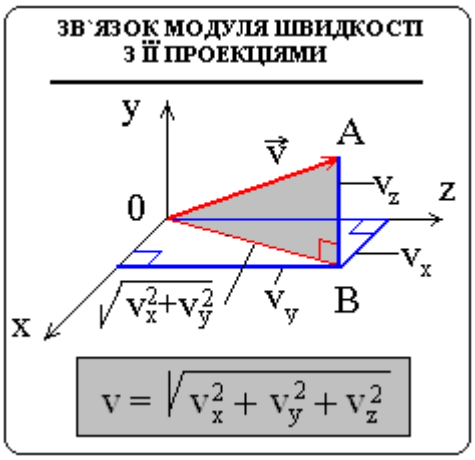
Молекулярно-кінетична теорія – це вчення, що пояснює властивості речовини на основі уявлень про її будову з мікрочастинок, які рухаються та взаємодіють між собою. До основних положень МКТ найчастіше відносять такі:

Перше положення. Всі речовини складаються з найдрібніших частинок – *молекул, або атомів* .

Під *молекулою* розуміють найменшу частинку речовини, яка зберігає всі її хімічні властивості і може існувати самостійно. Молекула може складатись з одного, або кількох атомів.

Атом – найменша частинка простої речовини, яка зберігає свою ідентичність в хімічних реакціях. Зауважимо, що ці означення не є бездоганними і не можуть вважатись вичерпними.

Друге положення. Частинки речовини перебувають у стані безперервного хаотичного (повністю безладного) руху. Хаотичність руху, зокрема, означає, що не існує виділеного напрямку руху молекул, такого, в якому рухається більша кількість молекул ніж в іншому.



Пов’яжемо модуль швидкості молекули (v) з її проекціями (див. мал.).

З прямокутного трикутника OAB

$$OB^2 = OA^2 + AB^2,$$

$$v^2 = (v_x^2 + v_y^2) + v_z^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

З останнього маємо зв’язок середнього значення квадрату модуля швидкості з середніми значеннями квадратів її проекцій.

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}\ .$$

Середнє значення квадрату модуля швидкості (середньоквадратична швидкість) для множини N молекул:

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + \cdots + v_N^2}{N}\ .$$

Якщо в числі N є групи молекул з однаковою швидкістю, а саме: N_1 молекул з швидкістю v_1, N_2 молекул з швидкістю v_2, і т. д. N_n молекул з швидкістю v_n,

де

$$N_1 + \cdots + N_n = N,$$

то:

$$\overline{v^2} = \frac{N_1 v_1^{\ 2} + \cdots + N_n\ v_n^{\ 2}}{N}.$$

Аналогічно для середніх квадратів проекцій швидкості.

Так

$$\overline{v_x^{\ 2}} = \frac{N_1 v_{x1}^{\ \ 2} + \cdots + N_n v_{xn}^{\ \ 2}}{N},$$

або

$$N\overline{v_x^{\ 2}} = N_1\overline{v_{x1}^2} + \cdots + N_n\overline{v_{xn}^{\ 2}}.$$

Внаслідок хаотичності:

$$\overline{v_x^{\ 2}} = \overline{v_y^{\ 2}} = \overline{v_z^{\ 2}},$$

тому

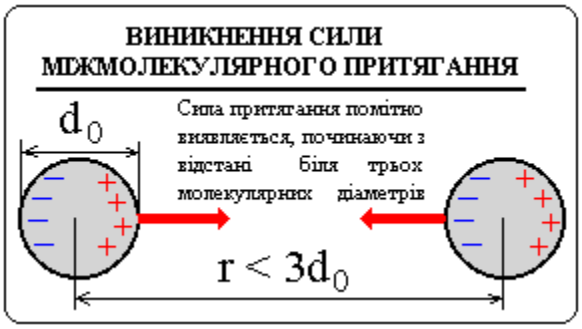
$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^{\ 2}} = 3\overline{v_y^{\ 2}} = 3\overline{v_z^{\ 2}},$$

і врешті:

$$\overline{v_x^{\ 2}} = \frac{1}{3}\overline{v^2}.$$

Третє положення. Між частинками речовини існують сили взаємодії – притягання та відштовхування.

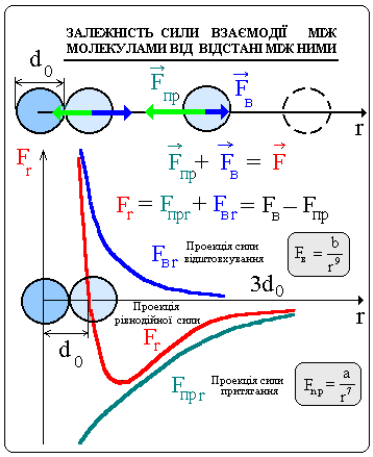
Природа сил молекулярної взаємодії



При наближенні двох молекул в кожній з них відбувається перерозподіл електричного заряду завдяки зміщенню електронних оболонок. Молекули перетворюються в диполі, між якими виникає електричне притягання. Таким чином, сила притягання між молекулами має електричне походження. За однією з теорій, сила притягання обернено пропорційна сьомій степені відстані між молекулами у відповідності до формули

$$F_i = \frac{a}{r^7},$$

де a – стала.



Якщо молекули наблизити впритул, то, починаючи з такої відстані, помітно проявляються сили відштовхування. Ці сили вважаються обернено пропорційними дев'ятій степені відстані між молекулами і мають квантово-механічне походження

$$F_e = \frac{b}{r^9},$$

де b –стала.

Взагалі сила взаємодії між молекулами є рівнодійною сил притягання і відштовхування.

$$\vec{F} = \vec{F}_e + \vec{F}_i .$$

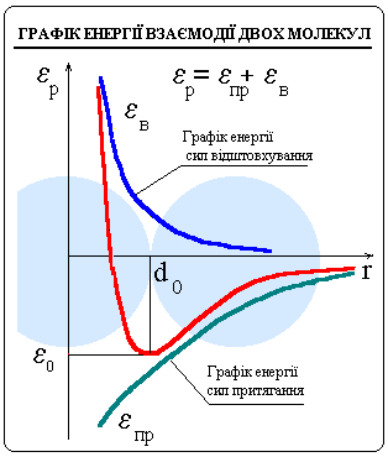
Проекція сили на вісь r, що напрямлена від однієї молекули до іншої

$$F_r = F_{er} + F_{ir} = F_e - F_i = \frac{b}{r^9} - \frac{a}{r^7} = \frac{1}{r^7}\left(\frac{b}{r^2} - a\right).$$

Проаналізуємо залежність проекції сили F_r від відстані.

$F_r < 0$ (сила взаємодії є силою притягання) при $\frac{b}{r^2} < a$, тобто при $r > \sqrt{\frac{b}{a}}$,

$F_r > 0$ (сила взаємодії є силою відштовхування) при $\frac{b}{r^2} > a$, тобто при $r < \sqrt{\frac{b}{a}}$.



На графіку взаємодії двох молекул відмічено, що при $r = d_0$, $F = 0$, (коли молекули розташовані впритул), вони займають рівноважне положення.

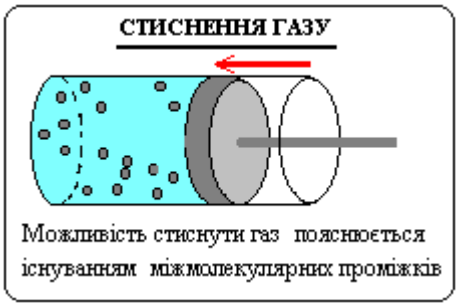
Можна зробити висновок, що $\sqrt{\frac{b}{a}} = d_0$.

Так як сили взаємодії консервативні, то графікам сил відповідають графіки потенціальних енергій.

Рівноважному положенню молекул відповідає мінімальна потенціальна енергія ε_0.

2. Явища та досліди, що підтверджують молекулярно-кінетичну теорію

Аргументи на користь МКТ можуть бути знайдені навіть в звичних для нас явищах, які найпростіше пояснюються на основі уявлень про мікробудову речовини. Звісно при цьому ми отримаємо непрямі, побічні підтвердження теорії. До таких, наприклад, можна віднести:

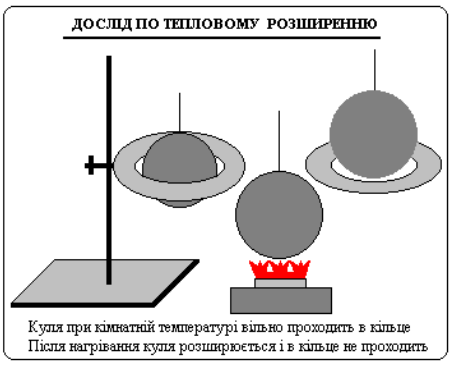


1)Здатність тіл змінювати об'єм, зберігаючи цілісність при деформаціях та зміні температури

Дійсно, таку зміну об'єму не поясниш з уявлень про суцільність речовини, адже при цьому збільшення об'єму супроводжувалось б розривом речовини, її руйнуванням, зменшення об'єму було б взагалі неможливим.

Природно пояснює все це МКТ, за якою зміна об'єму означає зміну відстані між частинками речовини.

2)Існування гранично малої товщини шару речовини



Якби речовина була суцільна, то крапля олії, чи бензину розтікалась би на поверхні води до безмежності, а не утворювала б плями певної площі і товщини.

З точки зору МКТ найменша можлива товщина плівки речовини рівна діаметру її молекули (мономолекулярна плівка).

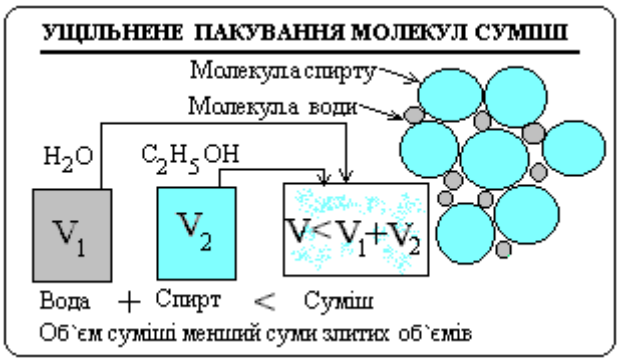
Знайшовши товщину мономолекулярної плівки можемо оцінити діаметр молекули

Наприклад, якщо I мм^3 нафти при розтіканні на поверхні води утворює пляму площею 3 м^2, то товщина плівки буде:

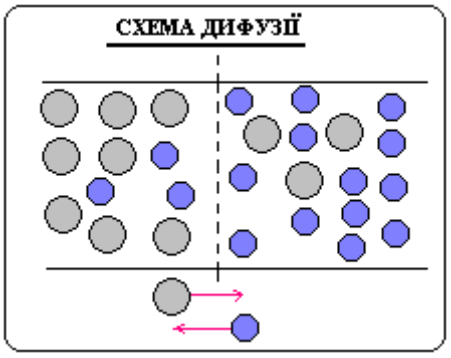
$$h = \frac{V}{S} \approx 3 \cdot 10^{-10}\, м.$$

3)Змішуваність, розчинність, дифузія, осмос, випаровування

Явища зміщуваності та розчинності найпростіше пояснюються рівномірним розподілом. молекул однієї речовини між молекулами іншої .



Відомий факт зменшення загального об'єму при злитті деяких об'ємів води і спирту з точки зору МКТ пояснюється пакуванням малих молекул в просторі, який не заповнюється великими при їх розташуванні впритул (щільному пакуванні). Подібна ситуація спостерігається при зсипанні склянки гороху та проса. Об'єм суміші буде меншим двох об'ємів.



Під *дифузією* розуміють самодовільне перемішування речовин в результаті взаємопроникнення молекул однієї речовини між молекулами іншої до вирівнювання концентрацій речовин в загальному об'ємі.

Прикладом дифузії речовини в газоподібному стані є поширення запахів.

Класичною демонстрацією дифузії речовини в рідкому стані є дослід з дифузією води та розчину мідного купоросу $CuSO_4$. Якщо в мензурку поверх зелено-блакитного шару розчину мідного купоросу обережно по стінці налити води, то буде чітко видною межа розділу двох рідин. З часом границя буде розмиватись і згодом весь об'єм набуде однакового забарвлення, що свідчить про взаємоперемішування рідин.

Довгий час треба чекати (місяці і, навіть, роки) для спостереження дифузії речовин в твердому стані.

Наприклад, відшліфовані пластинки золота й свинцю при стисненні тягарем зростаються в результаті дифузії за декілька років. Розріз зразка показує, що атоми свинцю проникають в золото і навпаки.

Процес дифузії значно прискорюється при збільшенні температури, і це можна використати для дифузійного зварювання.

Дифузія підтверджує факт існування молекул, хаотичність їх руху та залежність цієї швидкості від температури.

З явищем дифузії пов'язане явище переважно одностороннього проникнення розчину речовини через оболонку – *осмос.*

В природі часто зустрічаються особливого виду тонкі оболонки, або перегородки, які мають неоднакову пропускну здатність для певного виду молекул в протилежних напрямках (або в одному напрямку не пропускають зовсім) до встановлення критичної різниці концентрацій.

Ці оболонки (перегородки) називають *напівпроникними мембранами.* Такими мембранами є шкіра овочів, плодів, покривна плівка органів живих істот.

Збільшення концентрації певного розчину по один бік напівпроникної оболонки приводить до появи всередині цієї оболонки додаткового тиску – *осмотичного.* Осмотичний тиск підтримує рух рідин і поживних речовин в тканинах живих організмів, грає важливу роль в засвоєнні поживних речовин і видаленню відходів з клітин.

Деякі овочі набрякають та тріскаються у воді саме з причини осмосу, який знаходить своє пояснення в МКТ (на жаль ще не зовсім докладне) і свідчить на користь цієї теорії.

Зауважимо, що при великих тисках на рідину, вона просочується навіть скрізь металеві стінки, як це відбувається з маслом в гідравлічних пресах, що розвивають тиск до 10^5 атм,

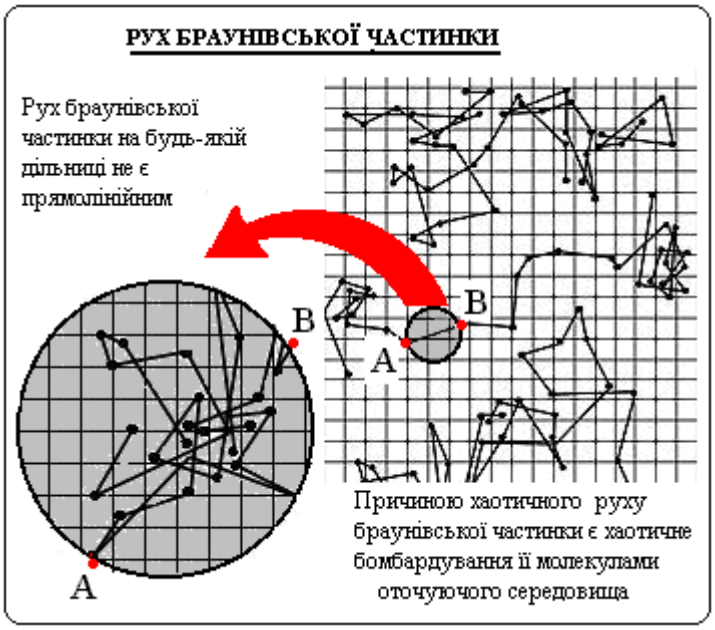
або з водою в дослідах Бріджмена по стисненню води. Пояснення таким фактам може дати знову таки лише на основі МКТ.

З позицій МКТ випаровування та сублімація – це вихід (вилітання) молекул з поверхні речовини в прилеглий простір.

4)Браунівський рух.

Браунівський (броунівський) рух це хаотичний рух достатньо малої частинки завислої в рідкому або газоподібному середовищі в результаті хаотичного бомбардування молекулами середовища. Назва руху – від прізвища англійського ботаніка Брауна, який вперше звернув увагу на подібний рух.

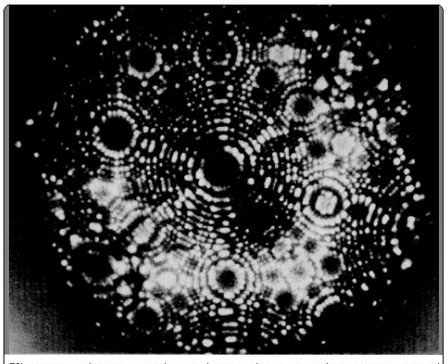
Для лабораторного спостереження такого руху можна, наприклад, взяти краплину суспензії з розміром частинок біля I мкм = 10^{-6} м (водний розчин туші, акварелі, гуаші) і спостерігати під мікроскопом.



Обравши найменшу з розрізнюваних частинок, можемо помітити смикання, повороти частинки, тобто такі рухи, які свідчать про хаотичні поштовхи з боку оточення. Крім того частинка хаотично блукатиме по об’єму рідини. Відмічаючи положення браунівської частинки через кожні півхвилини отримаємо ламану лінію, яка майже не відводить від початкового положення.

Не можна вважати, що відрізок прямої означає прямолінійність руху частинки на протязі півхвилини. Рух на протязі будь-якого відрізка шляху - це хаотичні блукання.

Теоретичний аналіз цього руху здійснили Смолуховський (Польща) та Айнштайн (Німеччина).

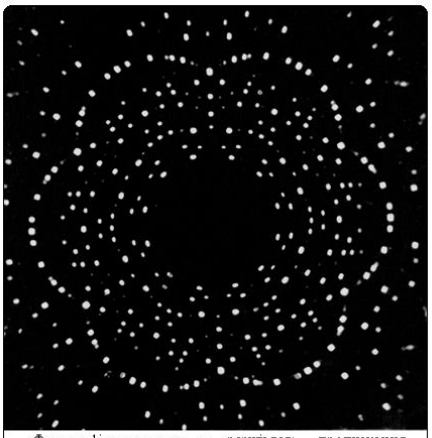

Кінчик вольфрамового вістря сфотографованого в іонному проекторі

5) Можливість спостереження мікробудови речовини в електронний, або іонний мікроскоп та за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Атомно-молекулярну структуру речовини можна виявити вивчаючи результати зондування її надзвичайно вузькими електронними та

іонними пучками та просвічування рентгенівським промінням. Можна отримати відповідне зображення на спеціальних екранах і зафотографувати його.

6) Міцність, пружність тіл та молекулярне зчеплення.

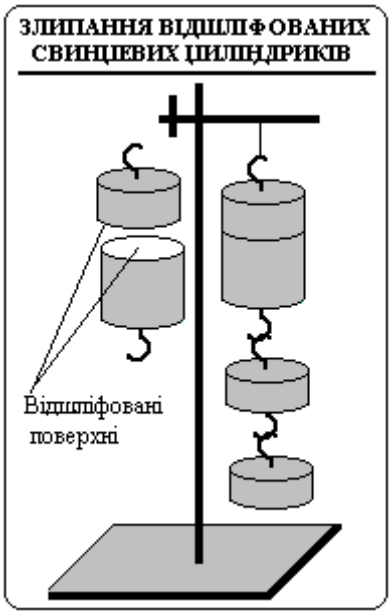


Фотографія, отримана в результаті пропускання рентгенівського випромінювання крізь тонкий кристал, яка свідчить про характер розташування атомів

Тільки існуванням сил взаємодії між частинками речовини можна пояснити міцність тіл та існування сил пружності.

Притяганням атомно-молекулярних шарів (молекулярним зчепленням) пояснюється притягання відполірованих поверхонь металів, прилипання щільно притертих свинцевих циліндриків.

Явища змочування рідиною твердих тіл, злипання, склеювання, тощо, знаходять найпростіше пояснення в МКТ на основі уявлень про молекулярну взаємодію.



Сучасне атомно-молекулярне вчення доповнене теоріями будови атомів та молекул служить міцною основою для багатьох природничих наук.

7) Закон кратних постійних відношень

Цей закон (Проут 1799, Дальтон I808) свідчить, що речовини з’єднуються лише в одних і тих же масових відношеннях, так що певна кількість однієї речовини може прореагувати лише з певною кількістю іншої.

Наприклад, I г водню з'єднуючись з 8 г кисню дає 9 г води, I г водню, з'єднуючись з 35,5 г хлору дає 36,5 хлористого водню. Єдине розумне пояснення цього закону дає атомно-молекулярна теорія, а саме, що певне число атомів одного елемента з'єднується з певним числом атомів іншого. Необхідність пояснення подібних фактів привела до поняття числа Авогадро.

3. *Визначення молекулярних характеристик*

I^0. Маса молекули

Відносна молекулярна маса M_r *– це відношення маси молекули m_0 до 1/12 маси атома вуглецю С-I2, яка прийнята за* ***атомну одиницю маси*** *(а.о.м.) – m_u.*

Зауважимо, що в зв'язку з тим, що атоми вуглецю можуть відрізнятись за масою (ізотопи), в даному випадку мають на увазі так званий "вуглець-12" – найбільш поширений в природі ізотоп з масою атома m_{0c}.

Отже

$$M_r = \frac{m_0}{\frac{1}{12} m_{0c}} = \frac{12 m_0}{m_{0c}} = \frac{m_0}{m_u} \quad (1)$$

Маса речовини, чисельно рівна відносній молекулярній масі, називається ***молярною масою*** *М.*

$$M = M_r г = \frac{m_0}{\frac{1}{12} m_{0c}} г = m_0 \frac{12\,г}{m_{0c}} = m_0 N_A \quad (1)$$

З формули (1) видно, що молярна маса рівна масі молекули помноженій на сталу

$$N_A = \frac{12\,г}{m_{0c}} = \frac{1\,г}{m_u},$$

яка називається ***числом Авогадро***, і яка рівна кількості атомів в І2 г вуглецю.

Кількість речовини, що містить число Авогадро структурних одиниць (молекул, атомів) *називають* ***молем***

Таким чином, ***молярна маса*** *є масою моля речовини* ,

$$M = M_r \text{ (г/моль)} = N_A m_0 \quad (2).$$

Кількість молей речовини (ν) в масі m, яка містить N молекул, буде:

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{N m_0}{N_A m_0} = \frac{m}{M} \quad (3).$$

З формули (2) *маса молекули*

$$m_0 = \frac{M}{N_A}.$$

Таким чином для знаходження маси молекули, необхідно знати число Авогадро, або величину атомної одиниці маси m_u.

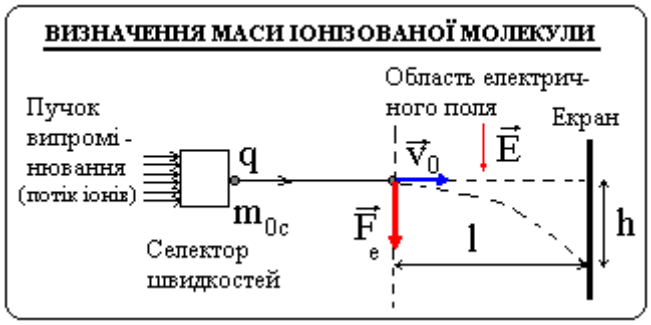
Як видно з попереднього, для знаходження числа Авогадро, достатньо виміряти масу будь-якого атома , або безпосередньо масу атома вуглецю.

Це можна здійснити розрахувавши рух іонізованого атома вуглецю в електричному полі.

2^0. Визначення числа Авогадро за виміряною масою атома

Атом (іон), відсортований селектором швидкостей, має початкову швидкість v_0 перпендикулярну до напрямку напруженості електричного поля Е.

Вертикальне відхилення втома h визначається слідом на екрані, який висвічується в точці попадання атома (іона зі зарядом q).



За рівняннями динаміки та кінематики матимемо:

$$m_{0c} = \frac{F}{a} = \frac{|q|E}{a},$$

$$a = \frac{2h}{t^2};\ t = \frac{l}{v_0},$$

остаточно:

$$m_0 = \frac{|q|El}{2hv_0^{\ 2}}.$$

Зробивши відповідні вимірювання отримаємо:

$$m_u = \frac{1}{12} m_{0c} = 1{,}66 \cdot 10^{-24} \text{г},$$

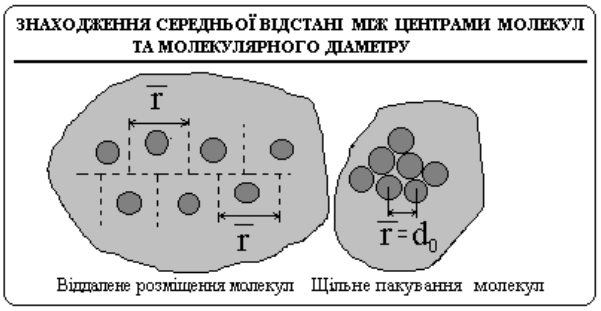
$$N_A = \frac{1}{m_u} = 6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}.$$

3^0. Відстань між молекулами. Діаметр молекул.

Врахуємо, що на кожну молекулу припадає кубічна комірка, об'єм якої

$$V_0 = r^3,$$

де r – середня відстань між молекулами (див. мал.).



Оскільки

$$V_0 = \frac{V}{N} = \frac{V}{vN_A} = \frac{MV}{mN_A} = \frac{MV}{\rho VN_A} = \frac{M}{\rho N_A},$$

то середня ***відстань між центрами молекул***

$$r = \sqrt[3]{V_0},$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_A}}.$$

Якщо молекули розташовані впритул (при «щільному пакуванні»), то середня відстань між центрами молекул рівна молекулярному діаметру (див мал.)

$$r = d_0,$$

тому ***діаметр молекули***

$$d_0 = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_A}}\ .$$

4^0. Концентрація молекул (число молекул в одиниці об'єму) та відстань між ними

Відстань між молекулами r можна виразити також через їх концентрацію $n = \frac{N}{V}$, врахувавши, що

$$V_0 = \frac{V}{N} = \frac{1}{n}\ .$$

У відповідності з попереднім

$$r = \frac{1}{\sqrt[3]{n}}\ .$$

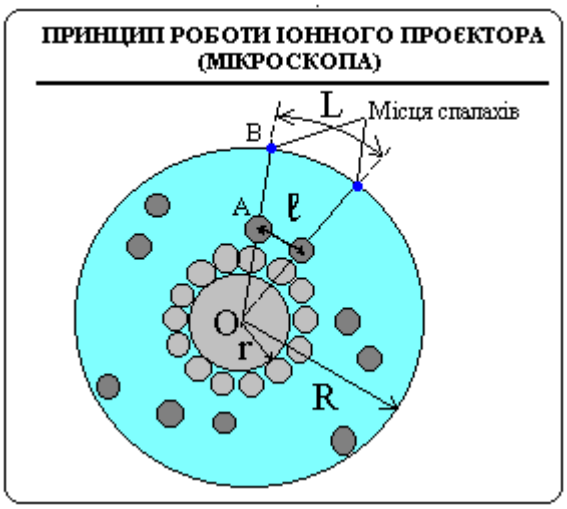
Оскільки при щільному пакуванні відстань між молекулами рівна ***молекулярному діаметру***

$$d_0 = r = \frac{1}{\sqrt[3]{n}}\ .$$

4. Досліди по визначенню атомно-молекулярних характеристик

1^0. Оцінка діаметра частинки

Пряму оцінку діаметра частинки (молекули, атома) можна пронести за допомогою іонного проектора (мікроскопа), який являє собою сферичний балон, заповнений розрідженим інертним газом, в центрі якого поміщують вістря з речовини, яку досліджують. Між вістрям і поверхнею балона створюється висока напруга. Сильне електричне поле іонізує молекулу інертного газу, що дотикається до частинки вістря. Утворений іон рухається до внутрішньої поверхні балона, яка покрита речовиною, що світиться в точці попадання на неї іона.



Відстань між сусідніми спалахами L є збільшеною відстанню між атомами вістря – d_0. Легко отримати зв'язок між ними. OA= r- радіус вістря, OB= R- радіус балона

$$\frac{l}{L} = \frac{r}{R},$$

і врешті

$$d_0 = l = r\frac{L}{R}.$$

2^0. Визначення швидкостей молекул газу

1) Дослід Штерна (192О)

В цьому досліді по осі вакуумного, подвійного циліндра протягувалась розжарювана струмом дротина. Атоми, що випаровувались з дротини, вилітали через щілину А у внутрішньому циліндрі і потрапляли на стінку зовнішнього циліндра, утворюючи напилення у вигляді чіткої прямокутної смужки. При обертанні системи з кутовою швидкістю ω,смужка, яку залишали атоми, розмивалась. Це означало. що атоми рухались від щілини до стінки з різними швидкостями.

Фіксуючи відхилення l атомного сліду від прямолінійно розташованої точки В, можна визначити швидкість даної групи атомів на основі таких міркувань.

Час руху атома між циліндрами рівний часу повороту циліндрів на центральний кут φ з дугою l

$$t_{ат}=t_{пов}$$

або

$$\frac{R-r}{v} = \frac{\varphi}{\omega};$$

так як

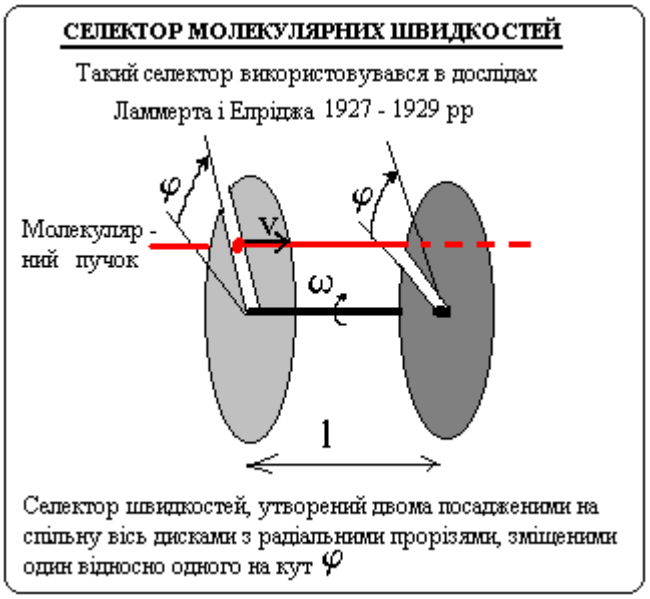
$$\varphi = \frac{l}{R},$$

то

$$v = \frac{\omega(R-r)R}{l}.$$

2) Дослід Ламмерта і Елдріджа (1927-1929рр)

В цьому досліді пучок частинок (молекул, атомів) спрямовувався на пару дисків зі зміщеними на кут φ прорізями. Диски були жорстко закріплені на осі, що оберталась з кутовою швидкістю ω.



Через обидві прорізі пролітали лише ті частинки, які встигали подолати відстань між дисками l за час повороту системи на кут φ рівний куту між прорізями

$$t = \frac{\varphi}{\omega}.$$

З цієї умови швидкість частинки

$$v = \frac{l}{t} = \frac{l\,\omega}{\varphi}.$$

В результаті вимірювання швидкостей газових молекул виявилось, що існує певний розподіл молекул за швидкостями та енергіями. Цей розподіл описується функцією, яка є різновидом функції Гаусса з графіком у вигляді дзвоноподібної кривої.

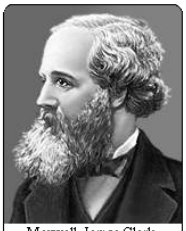
СЕРЕДНІ ШВИДКОСТІ МОЛЕКУЛ ГАЗУ ПРИ 0°С

газ	швидкість в м / с
вуглекислий газ	360
кисень	425
азот	450
водяна пара	570
гелій	1200
водень	1700

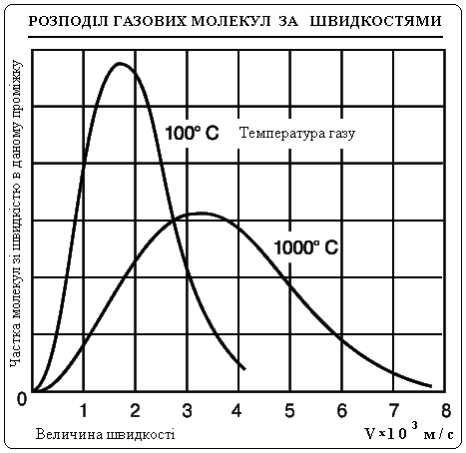
Функція розподілу частинок за швидкостями f (v) визначає відносну кількість частинок зі швидкістю в інтервалі Δv

$$f(v) = \frac{\Delta N}{N\,\Delta v}.$$

Вид цієї функції, який був знайдений Максвеллом, показує, що швидкості молекул теоретично можуть набувати значення від 0 до нескінченності. Однак імовірність цих швидкостей прямує до нуля. Поряд з цим існує найбільш імовірна швидкість. Це означає, що найбільша частина молекул має швидкість близьку до неї.



Maxwell. Jamce Clark
Максвелл, Джеймс Кларк
(13.06.1831 - 05.11.1879)
Англійський фізик.
Сформулював рівняння електромагнітного поля, довів існування електро – магнітних хвиль та їх тотожність зі світловими, обчислив швидкість світла та його тиск. Вніс вагомий внесок у статистичну фізику та термодинаміку



Тест

Які з названих спостережень вказують, що ...
1. ...речовина складається з атомів (молекул).
2. ...молекули речовини хаотично рухаються.
3. ...між молекулами (атомами) речовини існують сили взаємодії.

А. Здатність тіл змінювати об'єм, зберігаючи цілісність при деформаціях та зміні температури.
Б. Існування гранично малої товщини шару речовини.
В. Змішуваність, розчинність, дифузія, осмос, випаровування речовин.
Г. Браунівський рух.
Д. Можливість спостереження мікробудови речовини в електронний, або іонний мікроскоп та за допомогою рентгеноструктурного аналізу
Е. Міцність, пружність тіл та молекулярне зчеплення.
Ж. Закон кратних постійних відношень.

4. При спостереженні в мікроскоп за броунівськими частинками можна помітити, що вони рухаються…

А.... в одному напрямі з однаковими за модулем швидкостями.. Б в різних напрямах з однаковими за модулем швидкостями.

В в різних напрямах з різними за модулем швидкостями..Г.... в одному напрямі з різними за модулем швидкостями.

5. За якою формулою можна обчислити кількість речовини в тілі?

А. $\nu = \frac{N}{N_A}$. Б. $n = \frac{N}{V}$. В. $M_r = \frac{m_0}{\frac{1}{12} m_{oc}}$. Г. $m = m_0 N$. Д. $\nu = \frac{m}{M}$.

6. На поверхню води впала крапелька гасу і розтеклася, утворивши тонку плівку. За допомогою цього досліду можна оцінити...

А. ... середній розмір молекул гасу. Б. ...швидкість хаотичного руху молекул води. В. ... швидкість хаотичного руху молекул гасу.

Г. ...сили взаємодії молекул.

Приклади

1. Скільки частинок N містить ν = 5 молей кисню ? Яка маса m цієї кількості речовини ?

Відповідь. $N = \nu N_A \approx 3{,}01 \cdot 10^{24}$. $m = \nu M = 0{,}16$ ·кг.

2. Скільки атомів вуглецю *N* міститься в графітовому стрижні довжиною l = 10 см і перерізом S = 4 мм^2? Густина графіту ρ= 1,6 · 10^3 кг / м^3, а його молярна маса M = 12 г/моль. Число Авогадро $N_A = 6{,}0 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Відповідь: $N = \frac{\rho S l N_A}{M}$; $N \approx 3{,}2 \cdot 10^{22}$. *Розв'язання:* $N = \nu N_A = \frac{m}{M} N_A = \frac{\rho V N_A}{M} = \frac{\rho S l N_A}{M}$.

3. Знайти масу та діаметр атома алюмінію. Густина алюмінію ρ = 2700 кг/м^3, атомна маса A_r = 27.

Відповідь: $m_0 = \frac{A}{N_a} \approx 4{,}5 \cdot 10^{-26}$кг . $d_0 = \sqrt[3]{\frac{A}{\rho N_A}} \approx 5{,}5 \cdot 10^{-9}$ *м*.

4. Концентрація атомів металу n = 8,4 · 10^{-30} м$^{-3}$. Знайти діаметр атома цього металу.

Відповідь: $d_0 = \frac{1}{\sqrt[3]{n}} = 4{,}9 \cdot 10^{-9}$ м.

5. Яку площу S має золота фольга масою m = 1г, якщо товщина її становить N = 3 · 10^4 атомних шарів ? Молярна маса золота M = 197 г / моль, густина ρ = 19, 3 г /см^3.

Відповідь : $S = \frac{m}{\rho h} = \frac{m}{\rho N d_0} = \frac{m}{N\sqrt[3]{\frac{M\rho^2}{N_A}}}$; $S \approx 2 \cdot 10^{-3}$ м^2 = 20 см^2.

Завдання

1. Скільки молекул N міститься у ν = 3 молях води? Яка маса m цієї кількості речовини?
Відповідь. $N = \nu N_A \approx 18{,}06 \cdot 10^{23}$. $m = \nu M = 0{,}054$ ·кг.
2. Скільки молекул N міститься в m = 1 г водяної пари ?

Відповідь. $N = \nu N_A = \frac{m}{M} N_A \approx 0{,}33 \cdot 10^{23}$.

3. Знайти масу m_0 та наближений діаметр d_0 атома заліза. Густина заліза ρ = 7800 кг/м^3, атомна маса 56.

Відповідь: $m_0 = \frac{M}{N_a} \approx 9{,}3 \cdot 10^{-26}$кг . $d_0 = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_A}} \approx 4{,}9 \cdot 10^{-9}$ *м* .

4. Діаметр молекули рідини d_0 = 0,4 нм. Знайти концентрацію n молекул рідини.

Відповідь: $n = \frac{1}{d_0^3} = 6{,}4 \cdot 10^{28}$ м$^{-3}$.

5. В озері площею S = 10 км^2 і глибиною h = 10 м розчинився m= 1 г кухонної солі (NaCl). Скільки N іонів Na виявиться в ложці води об'ємом V = 1см^3 зачерпнутої з цього озера ?

Відповідь. $N = nV = \frac{mN_A}{MV_1} V \approx 1{,}03 \cdot 10^9$.

4. Ідеальний газ. Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії ідеального газу

Для молекулярно – кінетичного опису властивостей речовини в газоподібному стані користуються спрощеним уявленням про структуру речовини – моделлю ідеального газу.

Ідеальний газ – це газ, розмірами і взаємодією молекул якого на середній відстані можна знехтувати.

Практично газ можна вважати ідеальним за таких умов.

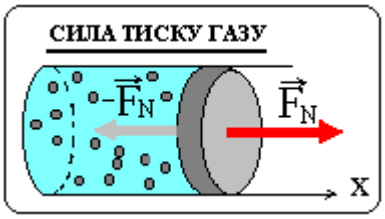
1) В діапазоні температур близькому кімнатному середня відстань між молекулами газу перевищує потрійний молекулярний діаметр.

2) Середня кінетична енергія руху молекул значно перевищує потенціальну

$$\bar{\varepsilon}_k >> \bar{\varepsilon}_p .$$

Фактично всі гази в природному інтервалі температур та тисків можна вважати ідеальними.

Мала енергія взаємодії молекул свідчить про неможливість утримання молекул силами взаємного притягання в певних положеннях. Тому газ не зберігає ні форми, ні об'єму.



Маючи велетенську швидкість, порівняну з швидкістю гвинтівочної кулі, молекули хаотично рухаються в об'ємі, зайнятому газом, щосекунди зазнаючи мільярди зіткнень. При цьому вони безперервно бомбардують стінки посудини зайнятої газом. Сили ударів гігантської кількості молекул зливаються в постійну силу тиску.

Пояснимо тиск газу на поверхню пружними ударами мікрочастинок (будемо в усіх випадках вживати слово «молекула») та виразимо величину тиску через характеристики молекул.

Формулу зв'язку тиску газу p з характеристиками молекул можна обґрунтувати, розглянувши одиничний кубічний об’єм з газом, в якому хаотично рухаються молекули з середньою однаковою для всіх кінетичною енергією. Внаслідок хаотичності до стінки буде рухатися 1/6 частина числа молекул в даному об’ємі, тобто концентрації n. Тиск газу p буде рівний силі удару цих молекул об стінку куба, яка має одиничну площу. В результаті пружного зіткнення зі стінкою, імпульс молекули зміниться на протилежний, тому зміна імпульсу буде рівна його подвоєному значенню $2m_0v$, а імпульс середньої сили удару всіх молекул, що рухаються до стінки становитиме $p\,\Delta t = \frac{1}{6} n 2 m_0 v$. Час колективного удару буде рівний часу руху останньої молекули, яка рухається від протилежної стінки з одиничної відстані $\Delta t = \frac{1}{v}$. Тому $p = \frac{1}{3} n m_0 v^2$. Тут добуток маси молекули на квадрат її швидкості є подвоєною середньою кінетичною енергією руху молекул $m_0 v^2 = 2\bar{\varepsilon}_k$. Тому основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії набуває виду

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_k .$$

Останню формулу можна обґрунтувати більш послідовними міркуваннями.

Розглянемо газ в циліндрі, закритому поршнем. Нехай:

S – площа поверхні поршня,

$\vec{F}_N$ – сила тиску на поршень,

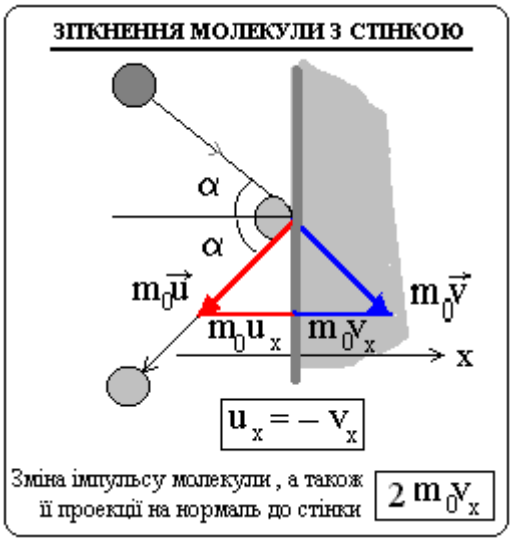
$F_N = F_x$ – модуль сили тиску та проекція сили співпадають. Тиск на поверхню

$$p = \frac{F_N}{S} = \frac{F_x}{S} . \quad (1)$$

Спочатку знайдемо тиск, що зумовлюється ударами групи молекул з проекцією швидкості v_x**.** За другим законом Ньютона проекція імпульсу сили, що діє за час Δt з боку стінки на групу молекул**,** що вдаряють об стінку**,** рівна зміні проекції сумарного імпульсу цих молекул

$$-F_x \Delta t = Z(m_0 u_x - m_0 v_x). \quad (2)$$

Тут m_0u_x та m_0v_x – відповідні проекції кінцевого та початкового імпульсу молекули, Z – число ударів за Δt.



Очевидно, $m_0u_x = -m_0v_x$, і тому $m_0u_x - m_0v_x = -2m_0v_x$, що ілюструє малюнок.

Число ударів Z молекул за Δt буде рівним половині числа молекул виділеної групи в «загрожуючому», прилеглому до стінки об'ємі V, який містить ті молекули, що здатні долетіти до стінки за час Δt. Це пояснюється тим, що внаслідок хаотичності молекулярного руху, число молекул, які летять до стінки, та від неї, однакове. Отже,

$$Z = \frac{1}{2}N,$$

$$N = n\,V,$$

де n – концентрація молекул газу.

«Загрожуючий» об'єм є шаром товщиною рівною зміні координати Δx останньої молекули, яка здатна долетіти до стінки за Δt

$$\Delta x = v_x\Delta t.$$

Об'єм названого шару

$$V = \Delta x\, S = v_x\Delta t\, S.$$

Таким чином

$$Z = \frac{1}{2}N = \frac{1}{2}nV = \frac{1}{2}nv_x\Delta t\, S.$$

Підставивши (1), (3), (4) в (2), отримаємо:

$$-pS\,\Delta t = -n\, m_0v_x^2\,\Delta t\, S,$$

або

$$p = nm_0v_x^2.$$

Ми отримали тиск зумовлений групою молекул з v_x.

Як це випливає з попереднього, повний тиск буде сумою тисків всіх груп молекул. Цей факт становить зміст твердження ***закону Дальтона,*** *за яким тиск газової суміші рівний сумі тисків всіх газів суміші взятих окремо (сумі всіх парціальних тисків)*.

$$p = p_1 + \cdots + p_N = m_0\,(\,n_1v_{1x}^2 + \cdots n_Nv_{Nx}^2\,),$$

де n_1- концентрація молекул з проекцією v_{1x} , n_2 – з v_{2x} , і т.д.

Вираз в дужках можна пов'язати з середнім значенням квадрата проекції швидкості.

$$\overline{v_x^2} = \frac{v_{1x}^2 + \cdots + v_{Nx}^2}{N} = \frac{N_1 v_{1x}^2 + \cdots + N_N v_{Nx}^2}{N} = \frac{n_1 v_{1x}^2 + \cdots + n_N v_{Nx}^2}{n}.$$

Тут ми врахували, що проекція швидкості швидкість v_{1x} може зустрічатися N_1разів v_{2x} –N_2 разів ,…, v_{Nx} – N_N разів, а відношення загального числа молекул рівне відношенню їх концентрацій.

З врахуванням останнього результату

$$p = nm_0 \overline{v_x^2}.$$

Раніше ми отримали зв'язок середнього квадрата проекції швидкості зі середнім квадратом її модуля

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}.$$

Тому

$$p = \frac{1}{3} nm_0 \overline{v^2}.$$

Врахувавши, що середня кінетична енергія молекули $\overline{\varepsilon_k} = \frac{m\overline{v^2}}{2}$ ***основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії*** запишемо:

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k}.$$

Підставивши $n = \frac{N}{V}$, отримаємо

$$pV = \frac{2}{3} N \overline{\varepsilon_k}.$$

Звідси випливає, що при сталій кількості речовини та середній кінетичній енергії руху молекул добуток тиску газу на його об'єм є величиною сталою, у відповідності до емпіричного закону Бойля-Маріотта.

Одночасно можна зробити висновок про зв'язок середньої кінетичної енергії мікрочастинок з температурою.

З останньої форми рівняння МКТ також видно, що при сталості кількості речовини та тиску

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\frac{2}{3}\overline{\varepsilon_k}}{\frac{2}{3}\overline{\varepsilon_{k0}}}.$$

Що є виразом експериментального закону Гей-Люссака.

Також приходимо до висновку про пропорційність абсолютної температури та середньої кінетичної енергії руху мікрочастинок.

Зручно прийняти

$$\frac{2}{3}\bar{\varepsilon}_k = kT \text{ (} \textit{формула Больцмана} \text{),}$$

де k називається *сталою Больцмана*.

Формула Больцмана означує *температуру, як міру середньої кінетичної енергії хаотичного руху молекул.*

2. Запис основного рівняння МКТ через абсолютну температуру. Визначення сталої Больцмана

Стала Больцмана може бути виміряною на основі рівняння МКТ, записаного через абсолютну температуру.

Підставивши формулу Больцмана в попередню форму рівняння МКТ ($p = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_k}$) ,

отримаємо

$$p = n\,kT,$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N_A}{V_{M0}}.$$

Записавши останнє рівняння для нормального стану моля газу (при нормальному атмосферному тискові p_0 = 101 325 Па ≈ 10^5 Па, та температурі 273 К) матимемо

$$k = \frac{p_0 V_{M0}}{N_A} T_0.$$

Врахувавши, що нормальний об'єм моля становить 22,4 л = $22{,}4 \cdot 10^{-3}$ м^3, обчислимо

$$k = 1{,}38\ 10^{-23}\ \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

Пропорційність тиску ідеального газу абсолютній температурі показує, що *абсолютний нуль* – це температура, при якій тиск ідеального газу рівний нулю. Що стосується руху молекул при цій температурі, то можна лише стверджувати про рівність нулю середньої кінетичної енергії їх поступального руху. Тобто, внутрішньомолекулярні рухи та так звані «нульові» коливання молекул, які мають квантовий характер, зберігаються.

Легко впевнитись, що ***рівняння стану газу (Клапейрона-Менеделєєва)*** є формою запису основного рівняння МКТ.

Дійсно

$$p = nkT = \frac{N}{V}kT = \frac{\nu N_A kT}{V} = \frac{m}{M}\frac{N_A kT}{V}.$$

Введемо ***універсальну газову сталу*** $R = kN_A$.

Обчисливши, маємо

$$R = 8{,}31\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}.$$

Рівняння стану ідеального газу набуде вигляду

$$pV = \nu RT.$$

Приклади

1. Молекула азоту зі швидкістю v= 600 м /с пружно вдаряється об перпендикулярну стінку посудини. Знати імпульс сили $F\Delta t$ переданий стінці молекулою.

Відповідь. $F\Delta t = 2m_0v = 5{,}6 \cdot 10^{-23}$ Нс.

2. На пласку поверхню у вакуумі напилюється шар срібла. Пучок атомів срібла падає на поверхню перпендикулярно їй, всі атоми срібла прилипають до поверхні. Швидкість атомів у пучку v = 400 м / с, концентрація $n = 5{,}0 \cdot 10^{17}$ м$^{-3}$. Визначити тиск атомів срібла на поверхню. Молярна маса срібла M = 107,9 кг / кмоль.

Відповідь. $p = n\frac{M}{N_A}v^2 = 1{,}434\cdot10^{-4}$ Па .

Розв'язання. Імпульс сили тиску F на стінку площею S за час Δt рівний сумі імпульсів переданих стінці всіма атомами в об'ємі S v Δt.

$F\,\Delta t = n\,S\,v\,\Delta t\,m_0v$. Звідси $p = n\,m_0v^2$. $p = n\frac{M}{N_A}v^2 = 1{,}434\cdot10^{-4}$ Нс .

3. В повітрі при температурі T = 300 К хаотично рухаються сферичні пилинки радіусом r = 1мкм, густиною ρ = 1,3 г/ см^3. Знайти середню квадратичну швидкість <v> хаотичного руху пилинок.

Відповідь. $< v >= \sqrt{\frac{9kT}{4\pi\rho r^3}}$; $< v > = 3\cdot10^{-3}$ м /с.

Розв'язання. Вважаючи пилинку браунівською частинкою, за формулою Больцмана матимемо

$\frac{m < v >^2}{2} = \frac{3}{2}kT$, де $m = \rho V = \rho\frac{4}{3}\pi r^3$ маса пилинки.

З цього $< v >= \sqrt{\frac{9kT}{4\pi\rho r^3}}$.

4. Скільки кіломолей газу міститься в об'ємі V = 2л при тиску $p = 10^6$ Па, якщо середня енергія однієї молекули $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-34}$ Дж ?

Відповідь. $\nu = \frac{3pV}{2N_A\bar{\varepsilon}_k}$; ν = 0,1 моль.

Розв'язання. За рівнянням молекулярно-кінетичної теорії

$p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_k$, де $n = \frac{N}{V} = \frac{\nu N_A}{V}$, звідки $\nu = \frac{3pV}{2N_A\bar{\varepsilon}_k}$.

5. Яка кількість молекул знаходиться в кімнаті об'ємом 80 м^3 при температурі 17^{0}С і тиску 750 мм рт. ст.?

Відповідь. $N = \frac{pV}{kT}$, $N = 2 \cdot 10^{27}$.

Завдання

1. В результаті пружного співударяння з перпендикулярною до напрямку руху стінкою молекула азоту передає стінці імпульс $F\Delta t = 5{,}6 \cdot 10^{-23}$ Нс. Яку швидкість мала молекула ?

Відповідь. v = 600 м /с.

2 Азот масою m = 2,5 кг міститься в балоні об'ємом V = 3,2 м^3 під тиском p = 15 Н / см^2. Знайти середню квадратичну швидкість <v> молекул азоту.

Відповідь. $< v >= \sqrt{\frac{3pV}{m}} = 7{,}58 \cdot 10^2$ м/с .

3. Знайти загальну енергію $W_к$ теплового руху молекул водню при $t = 0^0$ С , якщо маса водню m = 1 мг.

Відповідь. $W_к = \frac{2{,}5m}{M} RT = 4{,}7 \cdot 10^{-21}$ Дж .

4. В балоні об'ємом V = 2 л знаходяться $N = 10^{26}$ молекул кисню. Який тиск в балоні, якщо середня квадратична швидкість молекул 500 м / с ?

Відповідь. $p = \frac{1}{3}\frac{N}{V}\frac{M}{N_A} < v >^2 = 1{,}33 \cdot 10^6$ Па .

5. Густина газу $\rho = 6 \cdot 10^{-2}$ кг / м^3. Середня квадратична швидкість молекул газу <v> = 500 м / с. Знайти тиск газу.

Відповідь. $p = \frac{1}{3}\rho < v >^2 = 5 \cdot 10^3$ Па .

Додаток. *Елементи статистичної фізики*

1. Динамічні і статистичні закономірності. Визначеність і можливість

В процесі виведення співвідношень молекулярно-кінетичної теорії з'ясувалось, що, в зв'язку з велетенською кількістю молекул, стан газу не визначається через характеристики стану кожної молекули.

Можна уявити спосіб визначення стану газу шляхом розрахунку характеристик кожної молекули і знаходження результату колективної дії, методом врахування дії кожної молекули. Метод визначення стану системи багатьох частинок шляхом розрахунку стану кожної окремої частинки називають *динамічним методом*, характерним для класичної динаміки започаткованої Ньютоном. Однак одразу видна технічна складність такого методу, оскільки невідомо, як можна оперувати з гігантською кількістю інформації, адже, наприклад, в нормальних умовах в 1 см^3 повітря міститься $2{,}7 \cdot 10^{19}$ молекул. Крім того така інформація практично миттєво втрачала би свою придатність, адже найменша зміна характеру руху навіть однієї молекули, теоретично повинна викликати перерозподіл

характеристик руху інших. Існують і теоретичні причини неможливості точного розрахунку молекулярних рухів, адже кожен рух може не бути розрахованим без знання початкових координат та швидкостей. Але за квантовою теорією існує принципова невизначеність таких характеристик при одночасному їх вимірюванні. Тому рух навіть окремої молекули не може бути точно розрахованим на основі закономірностей, що випливають з класичної механіки – *динамічних закономірностей*.

Динамічний підхід ґрунтується на повній визначеності стану системи на основі точного розрахунку індивідуальних характеристик частинок. Проте його нездійсненість визначається технічними, практичними та теоретичними причинами. Така ситуація диктує спроби пошуку деяких середніх значень молекулярних характеристик, які можуть визначати стан системи.

Можна оцінити можливість значень шуканих характеристик, якщо вважати їх випадковими. Випадковою є подія, яка зумовлюється впливом великої кількості однотипних дій, інтенсивність яких може хаотично змінюватись в межах неперервного інтервалу значень і є непередбачуваною. Мірою можливості випадкової події в незмінних обставинах слугує її *імовірність*, яку можна оцінити за частотою. її появи (здіснення, реалізації) серед всієї множини однотипних подій.

Якщо ми підкидаємо навмання монету, не контролюючи своїх зусиль, то наш вплив на обертовий рух монети буде носити хаотичних характер. Тоді, при багаторазовому підкиданні монети, число випадінь герба буде приблизно рівною половині всіх випадінь. Частота випадінь герба, рівна відношенню числа його випадінь до загального числа всіх випадінь, при збільшення числа останніх до нескінченності, прямуватиме до половини. Число, до якого прямує частота n появи даної випадкової події серед однотипних при збільшення числа всіх подій N до нескінченності, є *імовірністю* ω даної події

$$\omega = \lim_{N\to\infty} n(N) = \lim_{N\to 0} \frac{N_i}{N}.$$

Метод знаходження імовірного значення величини на основі врахування великої сукупності можливих значень такої величини називають *статистичним*. *Статистичний підхід* до опису системи з великим числом частинок ґрунтується на визначенні середніх та найбільш імовірних значень їх параметрів, на основі знаходження їх імовірностей. Відповідність результатів такого підходу дійсності свідчить про те, що стан сукупності великого числа частинок визначається *статистичними закономірностями*.

В підсумку маємо *два варіанти опису фізичних систем – макроскопічний і мікроскопічний*. *Макроопис* характерний, наприклад, для *термодинамічного підходу* до явищ. Фізична система розглядається як єдине ціле, з характеристиками, що стосуються всієї системи (тіла, середовища) в цілому – параметрами стану (маса, об'єм, тиск, температура). Параметри можуть вимірюватись приладами, які реагують на макроскопічні масові процеси. Дослід показує, що між параметрами існує зв'язок, який може бути встановленим на основі вимірювань та теоретичних міркувань. Прикладом такого зв'язку є рівняння стану ідеального газу.

Поряд з цим можливий більш детальний опис – мікроскопічний, який ґрунтується на розгляді поведінки частинок (атомів, молекул, тощо), з яких складається система, тобто мікробудови речовини. При цьому опису методами статистики та теорії імовірностей визначаються середні значення характеристик руху та взаємодії частинок, за якими можна знайти параметри системи в цілому. Таким чином макро- і мікро- опис взаємно доповнюють один одного.

Математична довідка

2^0. Імовірність та середнє значення величини

Нагадаємо спосіб обчислення середніх величин

Якщо N величин мають значення послідовно $a_1, ..., a_N$, то середнє значення < a >

$$< a >= \frac{a_1 + ... + a_N}{N} .$$

Якщо N величин складаються з груп: N_1 однакових значень a_1; N_2 значень a_2; і т. д. – N_N значень a_N , то

$$< a >= \frac{N_1 a_1 + ... + N_N a_N}{N_1 + ... + N_N} = \frac{N_1 a_1 + ... + N_N a_N}{N} = a_1 \frac{N_1}{N} + ... + a_N \frac{N_N}{N} .$$

Якщо значення величин є випадковими, то відношення $\frac{N_i}{N} = \omega_i$ визначає імовірність появи значення a_i серед N величин. Тоді

$$< a >= a_1 \omega_1 + ... + a_N \omega_N = \sum a_i \omega_i$$

У випадку неперервного розподілу імовірності сума переходить в інтеграл.

$$< a >= \int a \, \omega (a) \, da .$$

ω(a) визначає розподіл імовірності по інтервалу da і називається густиною імовірності.

1. ***Розподіл Больцмана. Барометрична формула***

Розглянемо ідеальний газ сталої температури під дією потенціальної сили f (x), яка залежить лише від однієї координати. Ця сила діє на кожну частинку, надаючи їй потенціальної енергії U(x), і пов'язана з цією енергією формулою

$$f_x = -\frac{dU}{dx}.$$

На всі частинки в елементарному об'ємі dV, при концентрації n, буде діяти сила

$$F_x = ndV\, f_x.$$

Якщо елементарний об'єм обмежений площинами dS нормальними осі Ox на відстані dx, то dV = dS dx. Тому

$$F_x = -ndSdx\frac{dU}{dx}.$$

Різниця тисків dp на площини становитиме

$$dp = \frac{F_x}{dS} = -ndU.$$

За рівнянням молекулярно-кінетичної теорії тиск газу

$$p = n\,k\,T,$$

звідки

$$dp = k\,T\,dn.$$

Матимемо

$$-\,ndU = k\,T\,dn,$$

або

$$\frac{dn}{n} = d(\ln n) = -\frac{dU}{kT}.$$

Звідси

$$\ln n = -\frac{U}{kT} = \text{const}.$$

Тут константа є концентрацією n_0 в точці, де U = 0, і врешті маємо *формулу розподілу Больцмана*

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}.$$

Якщо газ знаходиться в полі сили тяжіння mg, де потенціальна енергія частинки, в залежності від висоти h над поверхнею Землі, становитиме mgh, то, врахувавши пропорційність тиску концентрації молекул, матимемо *барометричну формулу*

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 gh}{kT}}.$$

Якщо брати великий інтервал висот, то потенціальну енергію тяжіння слід визначати формулою

$$U = -G\frac{Mm}{r},$$

де G – гравітаційна стала, r – відстань від центра Землі, M – земна маса. Підстановка цієї формули в барометричну приводить до парадоксального висновку про існування атмосфери на нескінченності. Такий хибний результат є наслідком хибного припущення сталості атмосферної температури.

Формула Больцмана є справедливою для розподілу концентрації достатньо малих частинок, які завішені в рідкому, або газоподібному середовищі, перебуваючи в стані хаотичного (наприклад Браунівського) руху.

Якщо в формулі сталу Больцмана k записати через число Авогадро N_A та газову сталу R

$$n = n_0 e^{-\frac{N_A m_0 g h}{RT}},$$

то отримуємо можливість за відомою масою частинок, вимірявши розподіл їх з висотою, знайти число Авогадро. Такі вимірювання були проведені в *дослідах* Жана Батіста ПЕРРЕНА (30.09.1870 – 17.04.1942, Франція, досліди 1908 – 1913).

2. Розподіл Максвелла

Розподіл Максвелла – це розподіл молекул по модулю швидкості.

Знайдемо розподіл частинок за швидкостями, тобто встановимо вид функції f (v), яка визначає відносну кількість частинок зі швидкістю в інтервалі dv

$$\frac{dn}{n} = f(v)\,dv .$$

Якщо сумувати відносні кількості частинок в усіх теоретично можливих інтервалах швидкості (від – ∞ до +∞), то така відносна кількість буде рівна 1 (всі 100 % частинок). Це означає, що

$$\int_0^\infty f(v)\,dv = 1 .$$

Ця формула називається умовою нормування, а сама функція f (x) має зміст густини імовірності, оскільки f(x) dv виражає імовірність існування частинок зі швидкістю в певному інтервалі.

Для знаходження вказаного розподілу, використаємо формулу розподілу за потенціальною енергією. Врахуємо, що кінетична енергія частинки може змінитися лише за рахунок зміни потенціальної, а це означає, що

$$\frac{m_0 v^2}{2} = U ,$$

а також

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} .$$

В просторі швидкостей кожній точці відповідає молекула з певним значенням швидкості. При найбільшій швидкості v простір швидкостей молекул має вигляд кулі з радіусом v. Число молекул зі швидкістю в інтервалі v – v + dv буде рівне об’єму кульового шару товщиною dv помноженому на відповідну концентрацію молекул

$$dN = 4\pi \quad v^2 dv\, n = 4\pi \quad v^2 dv\, n_0 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} .$$

Оскільки початкова концентрація пропорційна загальному числу частинок n_0 = A N, то

$$dN = A\,N\,e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}\,4\pi v^2 dv ,$$

а функція розподілу Максвелла має вигляд

$$f(v) = A\, e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} 4\pi v^2 .$$

Оскільки

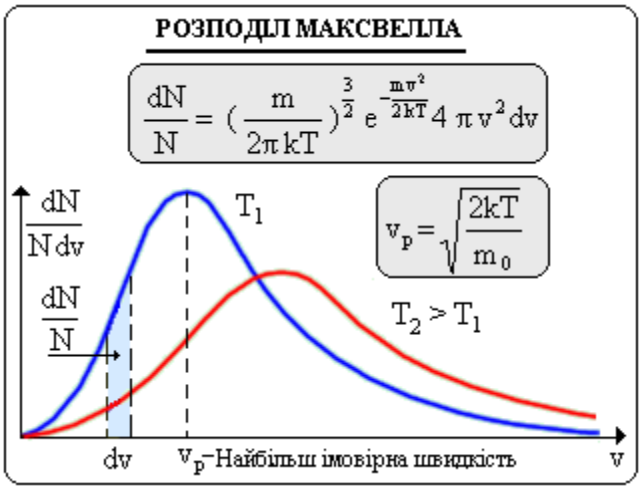
$$\int_0^\infty f(v)\, dv = 1,$$

то

$$\int_0^\infty A e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} 4\pi v^2\, dv = 1.$$

Звідки

$$A = \frac{1}{4\pi \int_0^\infty A e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} 4\pi v^2\, dv} = \left(\frac{m_0}{2\pi\ kT}\right)^{\frac{3}{2}}.$$



Остаточно

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m_0}{2\pi\ kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv .$$

Аналізуючи останній вираз, можна відзначити, що малих величинах швидкості експоненціальний множник змінюється повільно в порівнянні з квадратичним, і функція зростає. Далі вплив експоненти стає вирішальним і функція починає спадати.

3. Швидкості молекул

Процеси переносу речовини пов’язані зі швидкістю руху молекул. Як вже визначено, в зв’язку з статистичним характером величин, що характеризують молекулярний рух, розрізняють декілька значень швидкості: середню квадратичну, середню швидкість, та найбільш імовірну швидкість.

Середня квадратична швидкість визначається як корінь квадратний зі середнього значення квадрату швидкості

$$< v > = \sqrt{\overline{v^2}} .$$

Ця швидкість пов’язана з середньою кінетичною енергією хаотичного руху молекул та температурою формулою Больцмана, яка для одноатомних молекул масою m_0 має вигляд :

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2} kT ,$$

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{m_0 \overline{v^2}}{2} = \frac{m_0 < v >^2}{2} .$$

Звідси

$$< v >= \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}\ .$$

Середня (середньоарифметична) швидкість молекул обчислюється через функцію розподілу

$$\bar{v} = \int_0^\infty v\, f\,(v)\, dv = \sqrt{\frac{8kT}{m_0}}\ .$$

Найбільш імовірна швидкість має значення

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}\ .$$

4. Число зіткнень та довжина вільного пробігу молекул

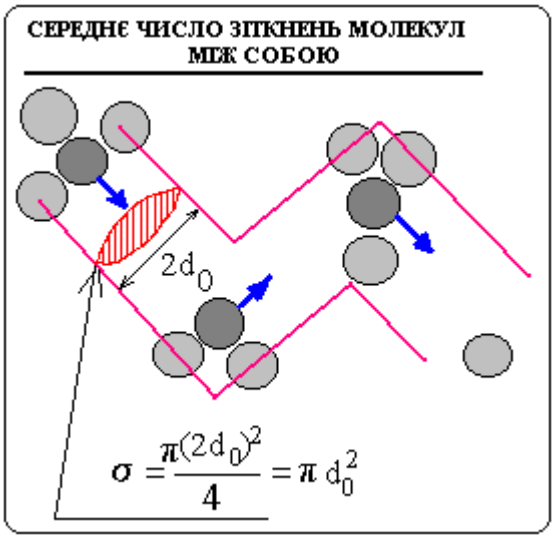
Ускладнивши модель ідеального газу, будемо розглядати молекули, як тверді кулі.

Рух деякої молекули, яка постійно зазнає зіткнень з оточуючими, уявимо як її рух всередині ламаного циліндра з діаметром рівним подвоєному молекулярному діаметру, адже саме всередині цього циліндра відбуваються зіткнення.

Середнє число зіткнень $\overline{Z}$ за час Δt буде рівне числу молекул, що потрапляють в об'єм цього циліндра за цей час

$$\overline{Z} = n\,V = n\,\sigma\,\overline{v}\,\Delta t\,,$$

де $\sigma = \pi d_0^2$ – ефективна площа перерізу області зіткнень, $\overline{v}\,\Delta t$ – шлях молекули з середньою швидкістю $\overline{v}$ (довжина ламаного циліндра).



Середнє число зіткнень за одиницю часу (частота зіткнень) однієї молекули

$$\overline{\nu}_0 = n\sigma\,\overline{v}\ .$$

Більш точні розрахунки Максвелла та Клаузіуса дають

$$\bar{\nu}_0 = \sqrt{2}\sigma\, n\, \overline{v}\ .$$

Оскільки число молекулярних пар в одиниці об'єму $\frac{n^2}{2}$, то середня частота зіткнень всіх молекул в одиниці об'єму буде

$$\overline{\nu} = \frac{1}{2}\sqrt{2}\sigma n^2 \overline{v} .$$

3^0. Довжина вільного пробігу молекул.

Довжиною вільного пробігу молекули λ є середній шлях молекули від зіткнення до зіткнення. Її можна визначити поділивши шлях молекули $v\Delta t$ на середнє число зіткнень на всьому шляху $\overline{Z}$.

$$\lambda = \frac{\overline{v}\,\Delta t}{\sqrt{2}n\sigma\,\overline{v}\,\Delta t},$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma},$$

або

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi d_0^{\,2} n}.$$