

## ОСНОВИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ТА СТАТИСТИЧНОЇ ФІЗИКИ

*«Утро вынесло в руке  
Возрожденья красный атом.  
Красный атом возрожденья,  
Жизни огненный фонарь.  
На земле его движенье  
Разливает киноварь».*

Н.А. Заболоцкий

### 1 ВСТУП

#### 1.1 СТАТИСТИЧНА ФІЗИКА ТА ТЕРМОДИНАМІКА

Для вивчення навколишнього світу потрібні певні знання про речовини залежно від того, які явища розглядаються. Так, під час вивчення руху тіла у механіці ми нехтуємо його внутрішньою будовою, але не можемо обійтися без таких його параметрів як розмір та маса. Проте ці параметри не надають повної характеристики тіла. Наприклад, залізо має феромагнітні властивості і є гарним провідником електричного струму, а мідь є провідником, але не є феромагнетиком, скло – діелектрик. Загальновідомо, що є речовини температура плавлення яких – дуже висока (вольфрам, молібден і т. і.), є речовини, які мають низьку температуру плавлення (лід, ртуть і т. і.) і є речовини, які не існують у твердому стані (гелій). Можна навести безліч таких прикладів. Цілком зрозуміло, що пояснити величезну різноманітність фізичних властивостей речовин лише на підставі таких ознак, як розміри, форма і маса тіла неможливо. Виникає потреба у вивченні внутрішньої будови речовин.

**Термодинаміка та молекулярно-кінетична теорія речовини** вивчають закономірності, пов'язані з внутрішніми станами тіл та з їх зміною. Зрозуміло, що ці науки є дуже об'ємними, оскільки властивості тіл надзвичайно різноманітні та численні. Також зрозуміло, що ці властивості вивчають у значній кількості інших розділів фізики, оскільки механічні, електромагнітні, теплові, хімічні, оптичні властивості тіл також обумовлені їх внутрішньою будовою, їх внутрішнім станом. Проте не все «внутрішнє» є предметом вивчення термодинаміки та молекулярно-кінетичної теорії. Наприклад, вони не досліджують властивості окремих молекул і атомів, властивості їх полів і т. ін.

Можна вказати специфічну ознаку, яка дозволяє визначити чи можна віднести фізичні системи та їх властивості до категорії термодинамічних. Ця ознака пов'язана з будовою макроскопічних тіл: вони побудовані з великої кількості частинок (молекул) одного або декількох типів, рух яких (саме через їх велику кількість) є надзвичайно складним та заплутаним. Такі системи називаються **статистичними**.

**Статистична фізика** – це розділ теоретичної фізики, в якому вивчаються властивості та поведінка макроскопічних фізичних тіл, що містять величезну кількість атомів, молекул, заряджених частинок (іонів, електронів) або квантів випромінювання (фотонів). До таких тіл або систем належать гази, рідини та тверді тіла, іонізований газ (плазма), світлове випромінювання і навіть молекули, які складаються з достатньо великої кількості атомів.

Наприклад, в одному кубічному сантиметрі повітря за нормальних умов міститься  $3 \cdot 10^{19}$  молекул. Для кожної з цих молекул можна написати рівняння руху – другий закон Ньютона і вирішити його. Цих рівнянь буде біля  $10^{20}$  (по три рівняння на кожну молекулу). Якщо витратити по

одній секундi на кожне рiвняння, то ми отримаємо час бiльший за вiк Всесвiту! (вiк Всесвiту складає за сучасним оцiнкам приблизно 14 млрд рокiв -  $10^{17}$  с).

Крiм непереборних технiчних труднощiв, iснують фiзичнi причини, згiдно з якими, неможливо за допомогою Ньютонiвської механiки, вивчати рух молекул газу. Рiч у тiм, що поведiнка атомiв i молекул пiдкоряється законам квантової механiки. Це означає, що iснує невизначенiсть початкових умов. Годi, якщо ми навiть вирiшимо  $10^{20}$  рiвнянь i отримаємо стiльки ж точних розв'язкiв, то вони нам не дадуть нiякого уявлення про стан системи. Виявляється, що у величезнiй сукупностi молекул виникають новi закономірностi, якi називають статистичними.

Дослiдження властивостей та поведiнки фiзичних тiл, якi мiстять колосальну кiлькiсть частинок, дозволили з'ясувати iх важливу принципову особливiсть. Вона полягає у тому, що iх поведiнка визначається закономірностями особливого типу, якi отримали назву **статистичних закономірностей**. Математичнi методи, якi при цьому застосовуються ґрунтуються на **теорiї ймовiрностей**. Статистичнi методи дозволяють визначати середнi значення величин, якi характеризують властивостi макроскопiчних тiл (наприклад, густина, тиск, температура i т. i.). Прояв статистичних закономірностей полягає у тому, що поведiнка цих середнiх величин не залежить вiд конкретних початкових умов, якi характеризують рух окремих частинок, якi входять до складу даного тiла (тобто, вiд початкових координат i швидкостей частинок). Іншими словами, макроскопiчної стан системи немов «забуває» про минуле, в той час як при чисто механiчному опису руху мiкроскопiчних частинок майбутнє системи однозначно визначається минулим.

Таким чином, можна сказати, що **термодинамiчнi закономірностi**, є по сутi статистичними. Статистичнi ме-

тоди за визначенням - неточні, тому може здатися, що термодинаміка як наука має "відрізнитися" невизначеністю. Однак статистична невизначеність є тим меншою, чим більшою є кількість елементів, які утворюють систему. Статистична невизначеність макротіл є нехтовно незначною, оскільки вони побудовані з неймовірно великої кількості молекул, У цьому разі термодинамічні закономірності виглядають як цілком певні.

Чому ж назва даного курсу двоїста: термодинаміка та молекулярно-кінетична теорія речовини. Різниця між цими двома науками обумовлюється не предметом, а методами його вивчення. **Термодинаміка** хоча і вивчає статистичні закономірності фізичних процесів, але будується за дедуктивним планом (на зразок механіки) виходячи з невеликої кількості загальних вихідних припущень постулатів (законів), у формулюванні яких статистика ніяк не відображується. Загальний характер цих вихідних припущень призводить до того, що методи термодинаміки є доволі точними. У цьому їх перевага. Але є й серйозний недолік. Термодинаміка, саме з – причини її загальності, часто не в змозі вивести часткові закономірності, які характеризують специфічні властивості тих або інших конкретних фізичних систем. В рамках "чистої" термодинаміки ці закономірності доводиться брати з досвіду. Звідси випливає, що термодинаміка як наукова теорія має бути доповнена. Роль цього доповнення виконує **молекулярно-кінетична теорія**. Ця теорія цілком спирається на статистичні методи. Тому її часто називають **статистичною фізикою**. Як будується така фізика? На відміну від термодинаміки вона виходить не із загальних принципів, а з моделі молекулярної будови об'єкта, який вивчається. Опіраючись на механіку (атоми розглядаються як механічні системи) і статистику вона виводить потім ті або інші термодинамічні закономірності. Можна пояснити переваги і недоліки статистичної

фізики в порівнянні з термодинамікою. Головною її перевагою є більша глибина пояснень, спостережуваних властивостей і явищ. Чиста ("феноменологічна") термодинаміка описує внутрішні властивості тіл без аналізу їх будови. У чистій термодинаміці, наприклад, поняття атома відсутнє. Статистична фізика, навпаки, починає вивчення явищ із опису будови тіл. Вона не займається докладним описом атомів, однак атоми, їх рух, їх взаємодія є основними поняттями статистичної фізики, на яких будується модель. Ця модель так чи інакше спрощує явище, що призводить до обмеженості висновків, які одержуються на її основі. У цьому недолік молекулярно-кінетичної теорії у порівнянні з термодинамікою, висновки якої мають більш загальний характер.

Таким чином, термодинаміка та статистична фізика взаємно доповнюють одна іншу. У сучасній фізиці обидві теорії так "переплелися", що становлять не дві науки, як це складалося історично, а єдину науку, у якій можна хіба лише виділити два методи: **термодинамічний і статистичний**, які доповнюють та підсилюють один одного.

## 1.2 МОЛЕКУЛЯРНА ТА СТАТИЧНА ФІЗИКА

Один з найвидатніших вчених ХХ-го сторіччя Р. Фейнман у першому томі Фейнманівських лекцій з фізики сказав: «Якби внаслідок якоїсь світової катастрофи усі накопичені наукові знання виявилися б знищеними і до наступних поколінь живих істот перейшла б тільки одна фраза, то яке твердження, складене з найменшої кількості слів, надало б найбільшу інформацію? Я вважаю, що це ... усі тіла складаються з атомів – маленьких частинок, які хаотично рухаються, притягаються на невеликій відстані, але відштовхуються, коли одне з них щільніше притиснути до іншого. Саме в цій фразі міститься неймовірна кількість інформації про навколишній світ».

Теорію, яка пояснює будову та властивості макроскопічних тіл (систем) на основі закономірностей руху та взаємодії молекул, з яких складаються тіла, називають **молекулярно кінетичною**. Ця теорія була створена у другій половині ХІХ ст.

Історично розвиток і становлення статистичної механіки почалися зі створення кінетичної теорії газів, викладеної працях видатних учених 19 ст. Р Клаузіуса, Дж. Максвелла та Л. Больцмана. Принципово статистичний підхід для опису властивостей газів був використаний Максвеллом, коли в роботі 1859 року він установив закон розподілу швидкостей молекул в однорідному та рівноважному газі (відомий як максвеллівський розподіл за швидкостями) (див. розділ 2.10). З аналізу, проведеного Максвеллом, випливало, що «частинки розподіляються за швидкостями за таким самим законом, за яким розподіляються похибки спостережень у теорії методу найменших квадратів, тобто відповідно до статистики Гауса.

Больцман у своїх роботах узагальнив розподіл Максвелла на випадок, коли на частинки газу діють зовнішні сили (розподіл Максвелла – Больцмана) і довів теорему про рівномірний розподіл середньої енергії за ступенями вільності молекул. Саме йому належить виведення знаменитого кінетичного рівняння, що описує еволюцію функції розподілу молекул газу по швидкостях у просторі й часі, за допомогою якого виявився можливим розгляд явищ переносу (в'язкості, теплопровідності, дифузії) у неоднорідному газі. На основі цього рівняння Больцманом була доведена так звана **H-Теорема**, що у сучасному розумінні відповідає твердженню, що одна з найважливіших термодинамічних функцій системи, ентропія, може в замкнутій системі лише зростати або дорівнювати нулю (останнє відповідає стану термодинамічної рівноваги). Тим самим на прикладі ідеального газу було дано статистичне обґрунтування другому закону термодинаміки.

Наприкінці 19 в. завдяки роботам Дж. Гіббса статистична механіка була перетворена в логічно струнку систему. Гіббс дав загальний метод, застосовний до всіх завдань, які могли бути поставлені перед цією наукою. Гіббс побудував статистичну механіку виходячи з концепції ансамблів. У підході Гіббса довільна система, що складається з величезної кількості частинок і в стані термодинамічної рівноваги, розбивається на велику кількість підсистем, які в середньому слабо взаємодіють між собою (найпростішим випадком виявляється ідеальний газ, коли як така підсистема виступає окрема молекула). Внаслідок складної та безладної взаємодії виділеної підсистеми з її оточенням (термостатом) стани підсистеми будуть безупинно змінюватися, і протягом досить великого проміжку часу вона рівно ймовірним чином побуває у всіх можливих станах. Наступним важливим кроком теорії Гіббса був те, що замість статистичного усереднення поведінки підсистеми

за великим проміжком часу (з урахуванням її знаходження в різних станах) він увів усереднення за ансамблем, при цьому ансамбль Гіббса утворений нескінченно більшою кількістю тотожно влаштованих підсистем, що перебувають у різних мікроскопічних станах, що відповідають даному макроскопічному стану системи. Це був зовсім новий підхід. Опублікування в 1902 книги Гіббса «Основні принципи статистичної механіки» ознаменувало народження нового розділу фізики

Потрібно зазначити, що роботи Максвелла, Больцмана та Гіббса були виконані до створення квантової механіки, тому для опису руху окремих частинок ними використовувалися рівняння руху механіки Ньютона. Після створення квантової механіки можливості статистичної теорії значно розширилися, оскільки стали можливими статистичні розрахунки з урахуванням квантового характеру руху як для самих атомів і молекул, так і руху, пов'язаного із внутрішніми ступенями вільності молекул, наприклад з їх обертаннями та коливаннями. При цьому, однак, принципові основи статистичної теорії залишилися незмінними.

**Статистична фізика** вивчає статистичні закономірності. Вона використовує вірогіднісні методи і оперує середніми значеннями величин, які характеризують властивості поведінки окремих молекул: швидкість, кінетична енергія і т.ін.

### **1.3 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНОЇ ТЕОРІЇ**

**Молекулярно-кінетична теорія (МКТ)** ґрунтується на таких основних положеннях:

**1** Усі тіла складаються з найдрібніших частинок – атомів, молекул, до складу яких входять ще дрібніші елементарні частинки.

**2** Атоми і молекули речовини завжди перебувають у безперервному хаотичному русі.



**3** Між частинками будь-якої речовини існують сили взаємодії: притягання і відштовхування. Ці сили мають електромагнітну природу.

Ці положення підтверджуються явищами дифузії, броунівського руху, особливостями будови і властивостями газів, рідин та твердих тіл.

**Атомом** називають найменшу частинку певного хімічного елемента. Кожному хімічному елементу відповідають цілком певні атоми, які зберігають хімічні властивості цього елемента. **Молекулою** називають найменшу стійку частинку певної речовини, яка має її основні хімічні властивості.

**Розміри молекул.** Атоми і молекули мають дуже маленькі розміри, тому тіла здаються нам суцільними. Найкращі оптичні мікроскопи дають можливість розрізняти предмети, розміри яких не менші за  $0,0002 - 0,0003 \text{ мм}$ , але з їх допомогою не можна побачити окремі молекули, навіть найбільші. Однак за допомогою великої кількості непрямих методів можна не тільки надійно довести існування молекул і атомів, але навіть визначити їхні розміри. Так, розмір атома водню складає приблизно  $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Існують більш великі молекули, наприклад, молекули білків, таких як альбумін, мають розміри  $43 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ .

В останні роки за допомогою спеціального приладу, що дозволяє досліджувати об'єкти надзвичайно малих розмірів, – електронного мікроскопа – виявилось можливим сфотографувати деякі великі молекули.

**Маса молекул.** Атоми різних елементів мають різну масу. Оперуючи поняттям одного моля речовини, можна підрахувати масу будь-якого атома і молекули. Наприклад, маса одного моля кисню:  $M = 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ , в одному молі будь-якої речовини знаходиться  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро) молекул. Отже, маса однієї молекули кисню:

$$m_{O_2} = \frac{M}{N_A} = 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Дуже невеликі маси атомів і молекул потребують використання у хімії спеціальної одиниці маси - **атомної одиниці маси** (а.о.м.)

$$1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг, тоді } m_{O_2} = 31,9 \text{ а.о.м.}$$

Безперервний рух молекул будь-якої речовини підтверджується численними дослідами з дифузії. **Явище самочинного проникнення молекул однієї речовини в міжмолекулярний простір іншої називається дифузією.** Якщо пахучу речовину, наприклад, парфуми, внести до приміщення, то через деякий час запах цієї речовини пошириться по всьому приміщенню. Процес дифузії супроводжується поширенням речовини в усі боки, в тому числі і нагору, тобто проти сили тяжіння. Експериментально було встановлено, що швидкість перебігу процесу дифузії залежить від роду дифундуючих речовин і температури. Дифузія в газах відбувається швидше, ніж в рідинах. В твердих тілах швидкість дифузії найменша.

Експериментальним підтвердженням безперервного хаотичного руху молекул є **броунівський рух**, відкритий англійським ботаніком Броуном у 1827 р.

Згідно з молекулярно-кінетичною теорією будь-яке тіло складається з окремих частинок – атомів і молекул. Ці частинки знаходяться у хаотичному руху, інтенсивність якого залежить від температури. Такий рух називають тепловим. Безпосереднім доказом існування теплового руху є броунівський рух (1827р.). броунівський рух – це рух маленьких частинок (спор рослин) в рідині. Цей рух пояснюється безладним рухом молекул.

В молекулярно-кінетичній теорії використовують величини: кількість речовини, молярна маса, число Авогадро, концентрація молекул і т.ін.

**Кількість речовини** дорівнює відношенню маси речовини до її молярної маси

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

де  $m$  маса речовини,  $M$  - її молярна маса,  $N$  кількість молекул у речовині масою  $m$ ,  $N_A$  - число Авогадро. Одиницею вимірювання **кількості речовини** є  $[\nu] = 1 \text{ моль}$ . В одному молі будь-якої речовини знаходиться однакова кількість молекул  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ , яка дорівнює числу Авогадро. Маса одного моля – це **молярна маса**  $M$ , яку можна визначити за допомогою таблиці Менделєєва, знаючи хімічну формулу речовини.

**Концентрацією молекул** називається кількість молекул в одиниці об'єму:

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

Одиницею вимірювання концентрації є  $[n] = 1/\text{м}^3 = \text{м}^{-3}$ .

#### 1.4 ОСНОВНІ УЗАГАЛЬНЕННЯ ТА ПОНЯТТЯ

**Макроскопічним тілом** називають тіло, яке складається з дуже великої кількості частинок – атомів або молекул. **Макроскопічна величина** - це величина, розміри якої є значно більшими за атомні розміри.

**Макроскопічний стан (макростан)** – це стан системи, який можна описати за допомогою величин, що визначаються за допомогою макроскопічних вимірювань.

**Термодинамічною системою** називається сукупність макроскопічних тіл, які можуть обмінюватися енергією між собою і зовнішнім середовищем. Термодинамічна система може знаходитися в різних станах, які відрізняються температурою, тиском, об'ємом, густиною і т.п. величини, що характеризують стан системи називають **параметрами стану** або **термодинамічними параметрами**.

Розрізняють **відриті** та **ізолювані** термодинамічні системи.

**Ізолювана система** - це система, яка не взаємодіє з будь-якою іншою системою. І навпаки, **відкрита система** обмінюється з навколишнім середовищем енергією, речовиною та інформацією.

**Термодинамічні параметри** – сукупність значень фізичних величин, які однозначно описують стан тіла або системи тіл (наприклад, температура, об'єм, тиск, густина, теплоємність). термодинамічні параметри є **макроскопічними** і не завжди мають певні значення. Так, у тіла, яке нагрівають з одного боку і охолоджують з іншого температура тіла різна в різних точках. Стан тіла, в якому хоча б один з термодинамічних параметрів не має певного значення, називають **нерівноважним**.

**Макроскопічний параметр** - параметр, який можна визначити вимірюваннями у значних масштабах і який описує макроскопічний стан системи.

**Термодинамічним процесом** називають перехід системи з одного термодинамічного стану в інший.

**Рівновага** – макроскопічний стан, який не змінюється з часом за винятком випадкових флуктуацій.

Якщо жоден з термодинамічних параметрів не змінюється з часом, то стан системи є **стаціонарним**. Стан термодинамічної системи буде **рівноважним**, якщо всі параметри стану мають певні значення, які не змінюються з

часом. Умовою **рівноважного** стану системи є відсутність впливу зовнішнього середовища на дану систему.

Процес, при якому система після низки перетворень повертається в вихідний стан називають **круговим процесом або циклом**.

**Мікроскопічна величина** – величина порядку атомних розмірів або менша.

Достатньо розріджений газ називається **ідеальним**. Але, що означає - "достатньо розріджений"? У газі молекули виконують вільний (ізолюваний від інших молекул) рух, тільки деколи стикаючись одна з одною або зі стінками посудини. Доки молекула виконує вільний рух, у неї є тільки кінетична енергія. Під час стикання у молекул з'являється і потенціальна енергія. Таким чином, повна енергія газу є сумою кінетичної та потенціальної енергій її молекул. Чим більш розрідженим є газ, тим більше молекул у кожний момент часу перебуває у стані вільного руху, коли вони мають тільки кінетичну енергію. Таким чином, при розрідженні газу зменшується частка потенціальної енергії порівняно з кінетичною.

Газ стає достатньо розрідженим, щоб вважати його ідеальним, за умови, що потенціальною енергією його молекул можна знехтувати порівняно з кінетичною.

Таким чином, **ідеальним** називається газ, молекули якого є матеріальними точками і їх потенціальною енергією можна знехтувати.

**Мікроскопічний стан (мікростан)** - це стан системи, для якого вказаний детальний стан усіх атомів системи дозволений законами механіки.

**Тепло** – енергія, що не пов'язана з виконанням макроскопічної роботи і яка передається на мікроскопічному рівні