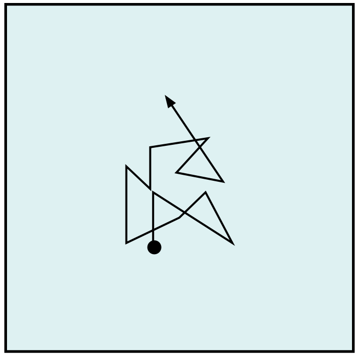
## Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов



При равновесии в газе устанавливается хаотическое (тепловое) движение молекул. Все направления движения равновероятны.

### Давление газа

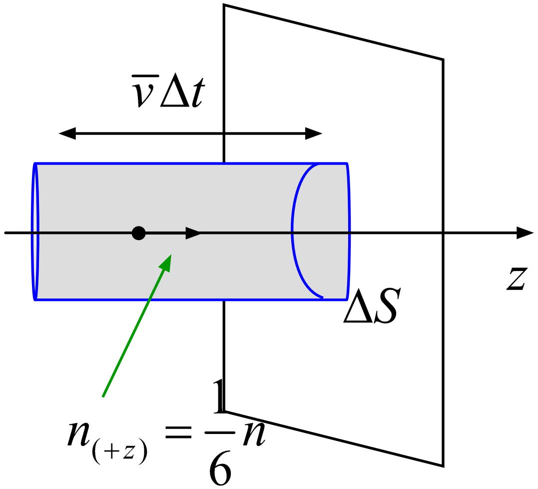
1) Все молекулы одинаковы

2) $v_i = \overline{v}$

3) $v_i = \begin{cases} \pm\overline{v}\,\boldsymbol{x} \\ \pm\overline{v}\,\boldsymbol{y} \\ \pm\overline{v}\,\boldsymbol{z} \end{cases}$ $\qquad \left( \; i = (\pm x), (\pm y), (\pm z) \; \right)$

$n_i = \dfrac{1}{6} n$ – концентрация молекул $i$-й скоростной группы

## Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов




Число молекул, ударяющихся об $\Delta S$ за $\Delta t$

$$\Delta N = \frac{1}{6} nS\overline{v}\Delta t$$

Они передадут импульс

$$\Delta p_z = (2m\overline{v})\Delta N = \frac{1}{3} nm\overline{v}^2 \Delta S \Delta t \Rightarrow$$

$$\Delta F_z = \frac{\Delta p_z}{\Delta t} = \frac{1}{3} nm\overline{v}^2 \Delta S \Rightarrow \left( P = \frac{\Delta F_z}{\Delta S} \right)$$

$$\boxed{P = \frac{1}{3} nm\overline{v}^2 = \frac{2}{3} n\overline{\varepsilon}}$$

– основное уравнение МКТ

## Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

**Свойства** $\overline{\varepsilon}$

1) $PV = \dfrac{N}{N_A} RT \Rightarrow \left( \dfrac{N}{V} = n, \quad k = \dfrac{R}{N_A} \right)$

$$\left.\begin{aligned} P &= nkT \\ P &= \frac{2}{3} n\overline{\varepsilon} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \boxed{\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT}$$

2) При равновесии в смеси газов $\boxed{\overline{\varepsilon}_1 = \overline{\varepsilon}_2 = \ldots}$

3) При тепловом равновесии газов $\boxed{\overline{\varepsilon}_1 = \overline{\varepsilon}_2 = \ldots}$

$\Rightarrow$ $\overline{\varepsilon}$ обладает свойствами температуры

## Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

### Распределении кинетической энергии по степеням свободы

Все направления движения равноправны $\Rightarrow$ $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$

$$\overline{\varepsilon}_x = \overline{\varepsilon}_y = \overline{\varepsilon}_z = \frac{1}{3}\overline{\varepsilon} \Rightarrow \overline{\varepsilon}_x = \overline{\varepsilon}_y = \overline{\varepsilon}_z = \frac{1}{2}kT$$

Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы:

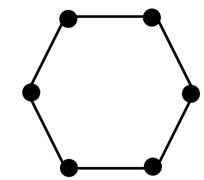
*Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы любой атомно-молекулярной системы, равна* $\frac{1}{2}kT$

*Число степеней свободы есть число независимых координат, заданием которых определяется пространственное положение системы*

## Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

### Число степеней свободы

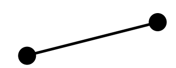
Система $N$ материальных точек с $k$ связями (молекула)



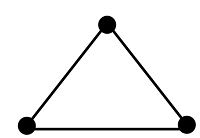
Число степеней свободы $f = 3N - k$

1) Одноатомная молекула $f = 3$

2) Жесткая двухатомная молекула $f = 5$



2) Жесткая трехатомная молекула $f = 6$



## Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

### Газ жестких молекул

Вся энергия молекулы кинетическая $\Longrightarrow$ (при равновесии)

$$\overline{\varepsilon} = \frac{f}{2} kT$$

Внутренняя энергия одного моля идеального газа таких молекул

$$U = N_A \overline{\varepsilon} = \frac{f}{2} N_A kT = \frac{f}{2} RT \quad \Longrightarrow \quad \left( C_V = \frac{dU}{dT} \right)$$

$$\boxed{C_V = \frac{f}{2} R}$$

## Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

1) Теплоемкость газа одноатомных молекул ( $f = 3$ )

$\approx$ He, Ar, Ne и другие инертные газы

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

2) Теплоемкость газа двухатомных жестких молекул ( $f = 5$ )

$\approx$ ( при комнатных $t$ ) $O_2$, $N_2$, $H_2$ , воздух

$$C_V = \frac{5}{2}R$$

3) Теплоемкость газа трех- и более атомных жестких молекул ( $f = 6$ )

$\approx$ водяной пар $H_2O$

$$C_V = 3R$$

## Распределение Максвелла

При равновесии движение молекул беспорядочно

Все направления движения равноправны

$$dP(v_i) = \varphi(v_i)dv_i \qquad (i = x, y, z)$$

$dP(v_i)$ – вероятность $v_i \in (v_i; v_i + dv_i)$

$\varphi(v_i)$ – *функция распределения* (*плотность вероятности*) для $v_i$

Аналогично для трехмерной вероятности

$$dP(\boldsymbol{v}) = f(\boldsymbol{v})\, dv_x dv_y dv_z$$

$dP(\boldsymbol{v})$ – вероятность $\boldsymbol{v} \in (\boldsymbol{v}; \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v})$

$f(\boldsymbol{v})$ – *функция распределения* (*плотность вероятности*) для $\boldsymbol{v}$

## Распределение Максвелла

В предположении, что все направления движения статистически независимы

$$f(\mathbf{v}) = \varphi(v_x)\cdot\varphi(v_y)\cdot\varphi(v_z)$$

и равноправны $f(\mathbf{v}) \to f(v)$ $\Rightarrow$ $\left[\; f(v) = \varphi(v_x)\cdot\varphi(v_y)\cdot\varphi(v_z) \;\right]$

$$\varphi(v_i) = Ae^{-\alpha v_i^2} \qquad (i = x, y, z)$$

$$f(\mathbf{v}) = A^3 e^{-\alpha v^2}$$

Условие нормировки $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x)\,dv_x = 1$

Средняя кинетическая энергия $\displaystyle\overline{\varepsilon}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_x \varphi(v_x)\,dv_x = \frac{1}{2}kT$

$\Rightarrow$

## Распределение Максвелла

$$\varphi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)$$

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

– *распределение Максвелла*

$F(v)$ – плотность вероятности для модуля скорости, тогда

$$F(v)dv = 4\pi v^2 f(\mathbf{v})dv \quad \Rightarrow$$

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

## Распределение Максвелла

Вероятное число молекул со скоростями в диапазоне от $v$ до $v + dv$

$$\boxed{dN = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}$$

**Характерные скорости**

Вероятная скорость $\left( F'(v_{\text{вер}}) = 0 \right)$

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

Средняя скорость $\left( \bar{v} = \int_0^\infty vF(v)\,dv \right)$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

## Распределение Максвелла

Среднеквадратичная скорость $\left( v_{\text{кв}} = \sqrt{\overline{v^2}} \right)$

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

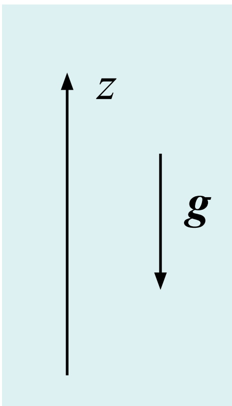
Приведенная форма распределения Максвелла

$$\left.\begin{aligned} & u = v / v_{\text{вер}} \\ & F'(u)du = F(v)dv \end{aligned}\right\} \Rightarrow$$

$$F'(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 \exp(-u^2)$$

## Распределение Больцмана

Идеальный газ в поле тяжести




$T = \text{const}$

1) При тепловом равновесии $T = \text{const}$

2) При механическом равновесии

$$\nabla p = \rho \boldsymbol{g} \quad \Longrightarrow \quad \{\ \rho = nm\ \}$$

$$\frac{dp}{dz} = -nmg \quad \Longrightarrow \quad \{\ p = nkT\ \}$$

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) \quad \Longrightarrow \quad \{\ u = mgz\ \}$$

$$\boxed{n = n_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right)}$$ – *распределение Больцмана*

$n_0$ – концентрация молекул на высоте $z = 0$