

ОСНОВЫ  
МОЛЕКУЛЯРНОЙ  
ФИЗИКИ И  
ТЕРМОДИНАМИКИ

# *Молекулярной физикой*

---

называется раздел физики, изучающий физические свойства веществ в различных агрегатных состояниях на основе их микроскопического строения.

---

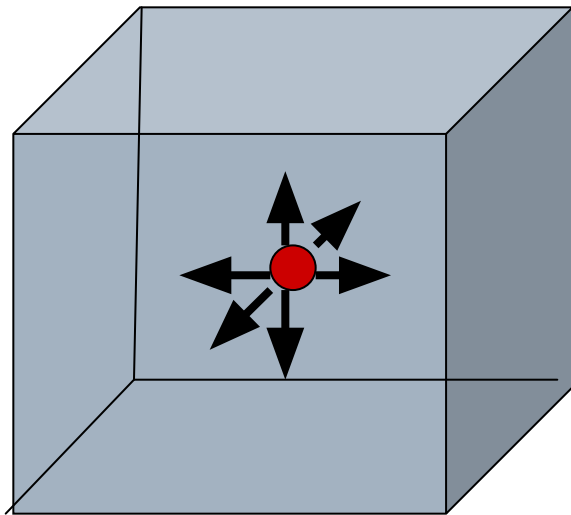
## □ Два метода исследования:

---

1. молекулярно-кинетический или статистический;
  2. термодинамический.
-

# ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МКТ

Рассмотрим идеальный газ, содержащийся в объёме куба



со стороной  $\Delta l$ .

Масса одной молекулы –  $m_0$ ,

её скорость  $v$ ,

количество молекул в объёме  $\Delta l^3$  –

$n$ ;  $n' = \frac{1}{3} n$ .

$$(f' \delta t) = m_0 v_2 \quad m_0 v_1 = -m_0 v - m_0 v = -2 m_0 v.$$

$$f \delta t = 2 m_0 v; \quad f \delta t = F_0 \Delta t = F_0 \cdot 2 \Delta l / v.$$

$$F_0 = m_0 v^2 / \Delta l; \quad p_0 = F_0 / \Delta l^2$$

$F_0$  – сила, с которой действует одна молекула на стенку;

$p_0$  – давление со стороны одной молекулы на стенку.

Давление  $p'$  молекул будет:

$$p = \left(\frac{1}{3}\right)n_0 m_0 \langle v^2 \rangle ,$$

---

где  $n_0$  - концентрация молекул,  
 $m_0$  - масса одной молекулы,  
 $\langle v^2 \rangle$  - квадрат средней квадратичной скорости  
молекулы  $\langle v_{кв} \rangle$

$$\langle v_{кв} \rangle = \sqrt{\langle v^2 \rangle} .$$

□ Основное уравнение молекулярно-кинетической теории позволяет определить давление газа  $p$  на стенки сосуда

---

- Основное уравнение МКТ можно преобразовать к виду:
- 

- $$p = \left(\frac{2}{3}\right)n_0 (m_0 \langle v^2 \rangle / 2)$$

ИЛИ

- $$p = \left(\frac{2}{3}\right)n_0 \langle w_{\text{пост}} \rangle$$

где  $\langle w_{\text{пост}} \rangle$  - средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа

---

# Уравнение состояния идеального газа (Уравнение Клапейрона-Менделеева)

---

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

где  $R = 8,31 \text{ Дж} / (\text{К} \cdot \text{моль})$  - универсальная  
газовая постоянная;

$m$  – масса газа;

$\mu$  – молярная масса газа

---

# Закон Дальтона

□ Давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = \sum p_i$$

Парциальным давлением  $p_i$  называется давление, которое оказывал бы компонент смеси, если бы он один занимал весь объем предоставленный смеси.



# Распределение Максвелла

- Вид функции распределения молекул идеального газа по скоростям был установлен теоретически Максвеллом в 1860 г.
- Закон Максвелла описывается некоторой функцией  $f(v)$ , называемой функцией распределения молекул по скоростям.
- Функция  $f(v)$  определяет относительное число молекул, скорости которых лежат в единичном интервале скоростей из области от  $v$  до  $v+dv$ :

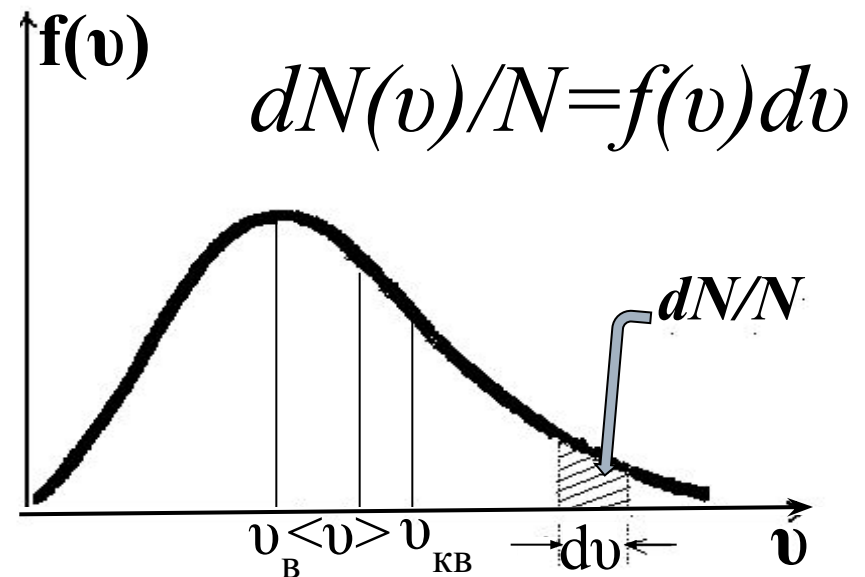
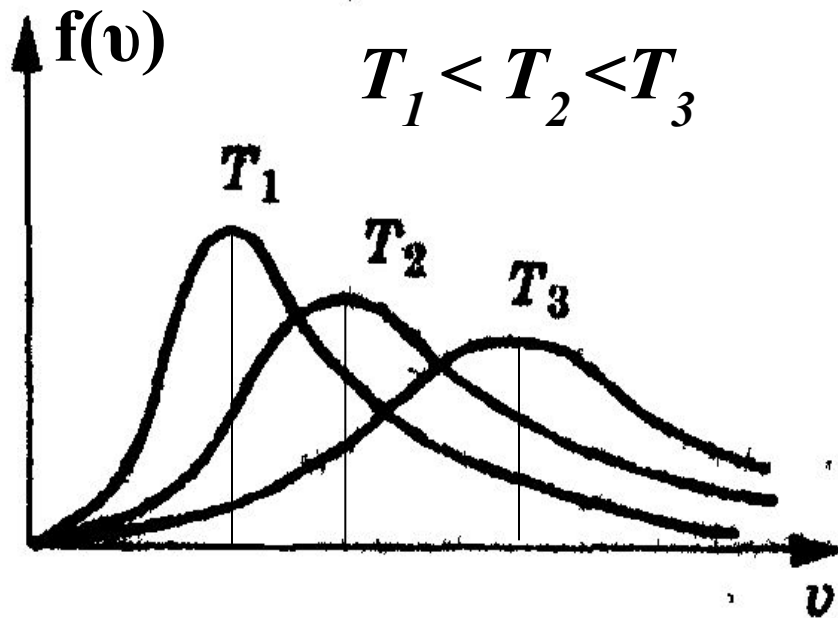
$$f(v) = \frac{dN(v)}{N dv}$$

# Функция распределения Максвелла имеет вид:

$$f(v) = \frac{dN(v)}{Ndv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-m_0 v^2 / (2kT)}$$

- где  $N$  - общее число молекул;
- $dN(v)$ - число молекул скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v + dv$ ,
- $m_0$ - масса молекулы;
- $k$  - постоянная Больцмана;
- $T$  - термодинамическая температура.

# График функции распределения Максвелла



$$\int_0^{\infty} f(v)dv = \int_0^{\infty} \frac{dN}{N(v)} = 1$$

# К графику функции распределения Максвелла

---

- Площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс, равна единице, так как она численно равна доле молекул, скорости которых имеют всевозможные значения от 0 до  $\infty$ . Кривая несимметрична относительно  $v_B$ : правая часть кривой более пологая, чем левая.
-

# Наиболее вероятная скорость

---

- Функция  $f(v)$  начинаясь от нуля, достигает максимума при  $v_B$  (**наиболее вероятной скорости**)

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$$

# Средняя квадратичная скорость

---

- **Средняя квадратичная скорость** характеризует среднюю энергию хаотического поступательного движения молекул

$$v_{кв} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$$

# Средняя арифметическая скорость

---

- **Средняя арифметическая  
скорости**

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$$

# Барометрическая формула

- Барометрическая формула определяет закон изменения давления идеального газа в зависимости от высоты над уровнем моря, при условии, что его температура постоянна и не изменяется с высотой, а ускорение свободного падения не зависит от высоты.

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{m_0 gh}{kT}\right)$$

- $m_0$  - масса молекулы газа,
- $p_0$  - давление на уровне моря,
- $k$  - постоянная Больцмана.



# Закон Больцмана

- Подставляя  $p = nkT$ ,  $p_0 = n_0kT$  в барометрическую формулу, получим распределение Больцмана (закон изменения концентрации с высотой в поле силы тяготения).

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 gh}{kT}\right)$$

## Распределение Больцмана справедливо

и для газа, находящегося в любом потенциальном поле. При этом величина  $m_0gh$  заменяется на  $W_n$  - потенциальную энергию молекулы в произвольном силовом поле:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{W_n}{kT}\right)$$

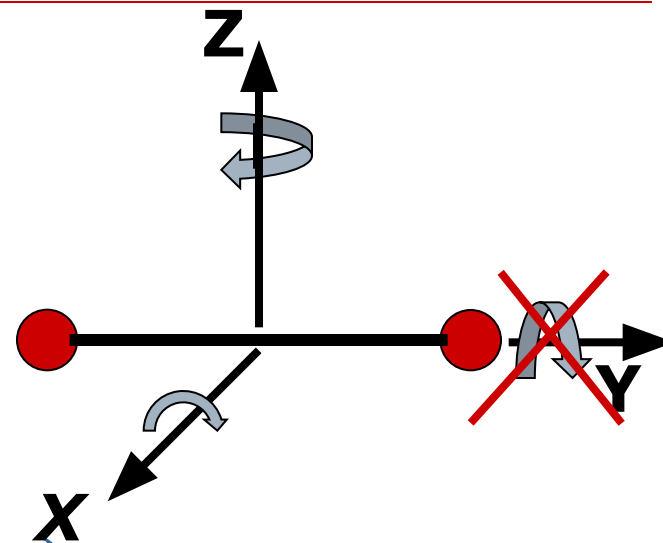
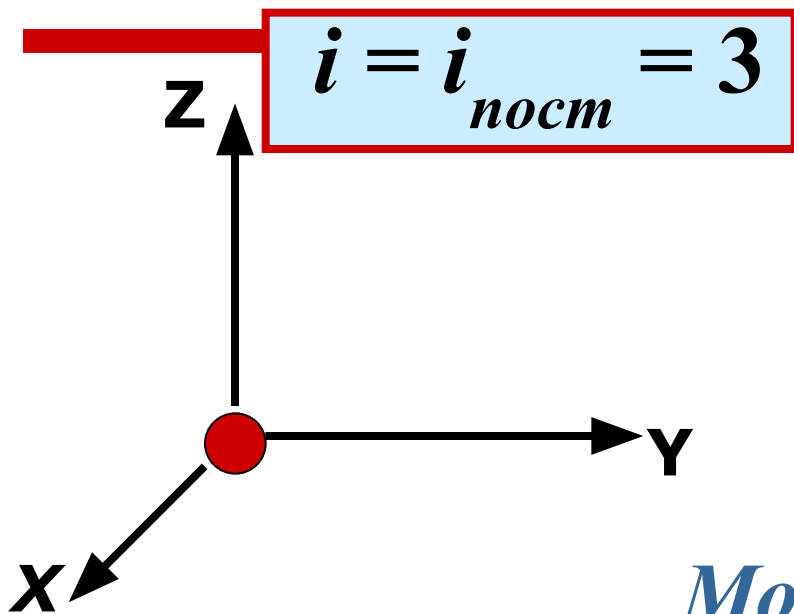
# Понятие о степенях свободы

---

- *Числом степеней свободы* тела называется наименьшее число *независимых* координат, полностью определяющих положение тела в пространстве.
-

□ *Молекула одноатомного газа*

имеет **три** степени свободы  
поступательного движения



*Молекула двухатомного газа*

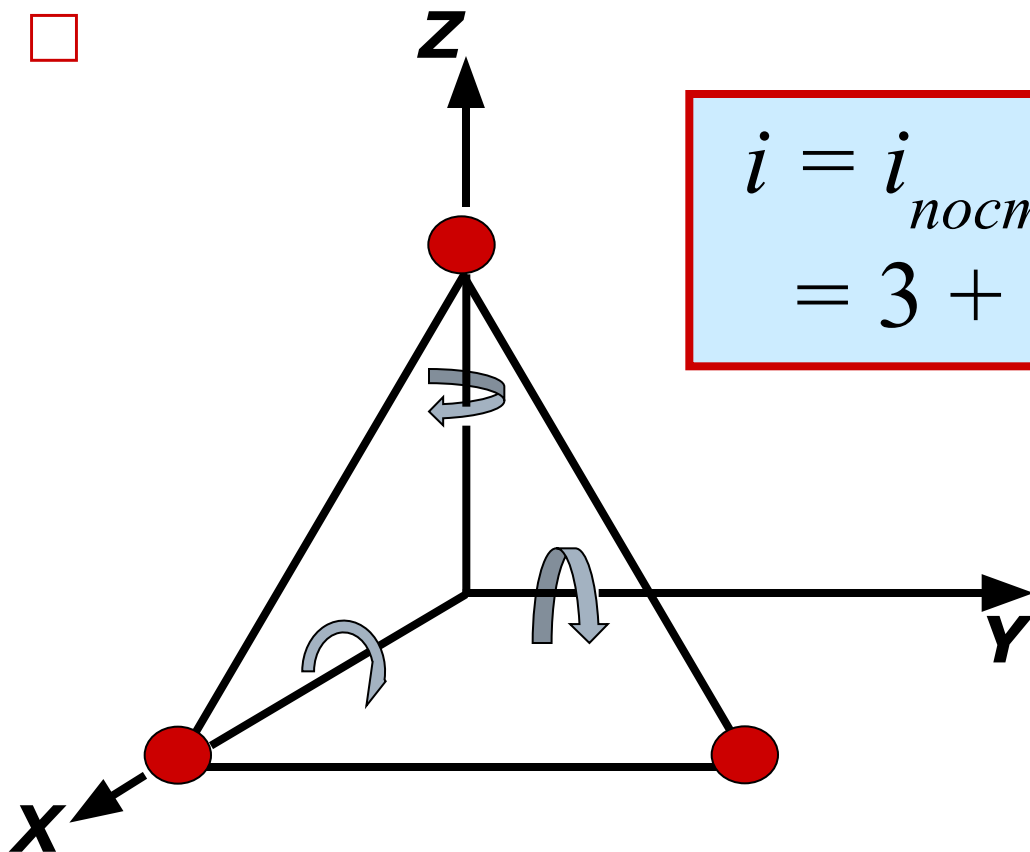
имеет **ПЯТЬ** степеней свобод:

3 – поступательного и 2 – вращательного движений

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 3 + 2 = 5$$

# Трёх (и более) - атомная молекула

---



$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} = 3 + 3 = 6$$

# Закон равнораспределения энергии по степеням свободы (закон Больцмана)

---

- На каждую степень свободы поступательного и вращательного движений приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная  $(1/2) kT$ , а на каждую колебательную степень свободы - в среднем энергия  $kT$ .

$$\langle w_{0 \text{ пост}} \rangle = \langle w_{0 \text{ вращ}} \rangle = (1/2) kT ;$$

$$\langle w_{0 \text{ колебат}} \rangle = kT .$$

# Энергия молекулы

---

- Для поступательного движения одноатомной молекулы:

$$\langle w_{\text{пост}} \rangle = 3/2 (kT)$$

$$\langle w_{0 \text{ пост}} \rangle = 1/2 (kT),$$

где  $\langle w_{0 \text{ пост}} \rangle$  - энергия, приходящаяся на одну степень свободы.

---

- Если у молекулы  $i$  степеней свободы, то её средняя энергия:
- 

$$\langle w \rangle = i (kT / 2)$$

В общем случае:

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + i_{\text{колеб}}$$

$$\langle w \rangle = \langle w_{\text{пост}} \rangle + \langle w_{\text{вращ}} \rangle + \langle w_{\text{колеб}} \rangle$$

$$\langle w \rangle = i_{\text{пост}} (kT / 2) + i_{\text{вращ}} (kT / 2) + i_{\text{колеб}} kT$$

---