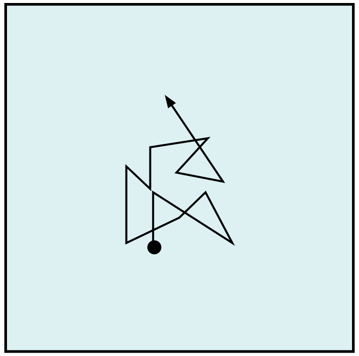
Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов



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

Давление газа

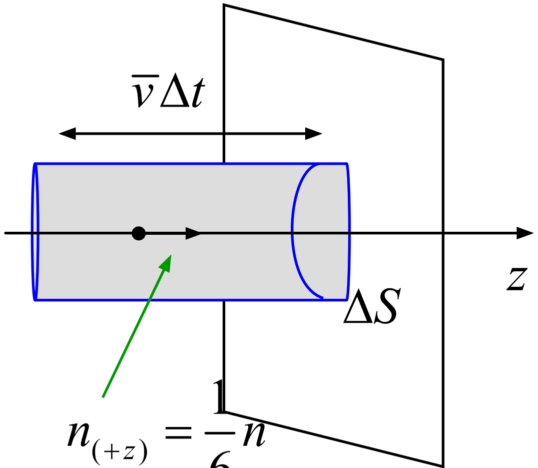
1) Все молекулы одинаковы

2) $v_i = \bar{v}$

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

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

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов



Число молекул, ударяющихся об ΔS за Δt

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

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

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

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

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

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

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

Распределении кинетической энергии по степеням свободы

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

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

Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы:

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

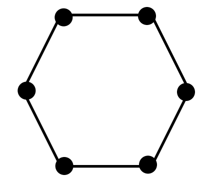
Число степеней свободы есть число независимых координат, заданием которых определяется пространственное положение системы

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

Число степеней свободы

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

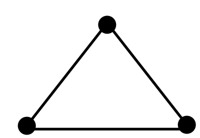
Число степеней свободы $f = 3N - k$



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)

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

Внутренняя энергия одного моля идеального газа таких молекул

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

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

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

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

≈ He, Ar, Ne и другие инертные газы

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

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

≈ (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 ($f = 6$)

≈ 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

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

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

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

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

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

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

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 $\left(\bar{v} = \int\limits_0^\infty vF(v)\,dv \right)$

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

Распределение Максвелла

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

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

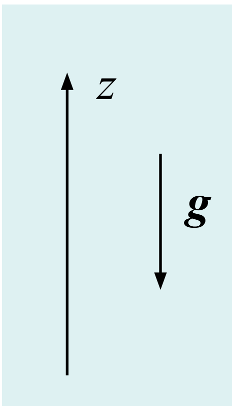
Приведенная форма распределения Максвелла

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

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

Распределение Больцмана

Идеальный газ в поле тяжести



$T = \text{const}$

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

2) При механическом равновесии

$$\nabla p = \rho \boldsymbol{g} \quad \Rightarrow \quad [\ \rho = nm\ ]$$

$$\frac{dp}{dz} = -nmg \quad \Rightarrow \quad [\ p = nkT\ ]$$

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

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

n_0 – концентрация молекул на высоте $z = 0$