ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

Молекулярной физикой

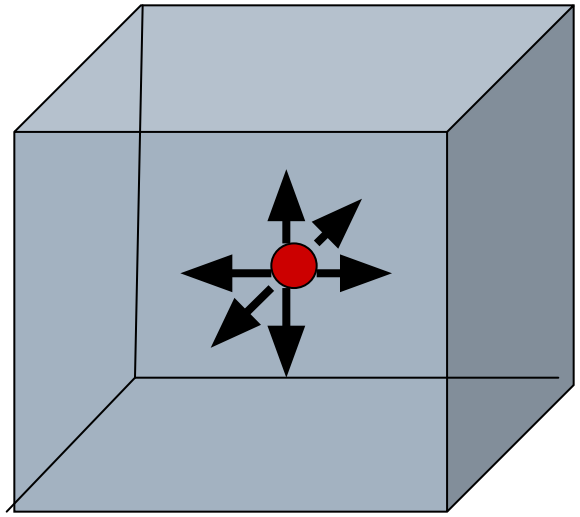
называется раздел физики, изучающий физические свойства веществ в различных агрегатных состояниях на основе их микроскопического строения.

Два метода исследования:

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

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МКТ

Рассмотрим идеальный газ, содержащийся в объёме куба



со стороной Δl.

Масса одной молекулы – m_0 ,

её скорость υ,

количество молекул в объёме Δl^3 - n; $n' = \frac{1}{3} n$.

$$(f' \delta t) = m_0 \upsilon_2 \; m_0 \upsilon_1 = - m_0 \upsilon - m_0 \upsilon = -2 m_0 \upsilon.$$

$$f \delta t = 2 m_0 \upsilon; \qquad f \delta t = F_0 \Delta t = F_0 \cdot 2\Delta l / \upsilon.$$

$$F_0 = m_0 \upsilon^2 / \Delta l; \qquad p_0 = F_0 / \Delta l^2$$

F_0 - сила, с которой действует одна молекула на стенку;

p_0 – давление со стороны одной молекулы на стенку.

Давление n′ молекул будет:

$$p=(⅓)n_0m_0<v^2>,$$

где n_0 - концентрация молекул,

m_0 - масса одной молекулы,

$<v^2>$ - квадрат средней квадратичной скорости молекулы $<v_{кв}>$

$$<v_{кв}>=\sqrt{<v^2>}.$$

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

- Основное уравнение МКТ можно преобразовать к виду:

$$p = (2/3) n_0 (m_0 \langle v^2 \rangle / 2)$$

или

$$p = (2/3) n_0 \langle w_{пост} \rangle$$

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

Уравнение состояния идеального газа (Уравнение Клапейрона-Менделеева)

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

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

m – масса газа;

μ- молярная масса газа

Закон Дальтона

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

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

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 и[нтервале] [ско]стей из области от v до $v+dv$:

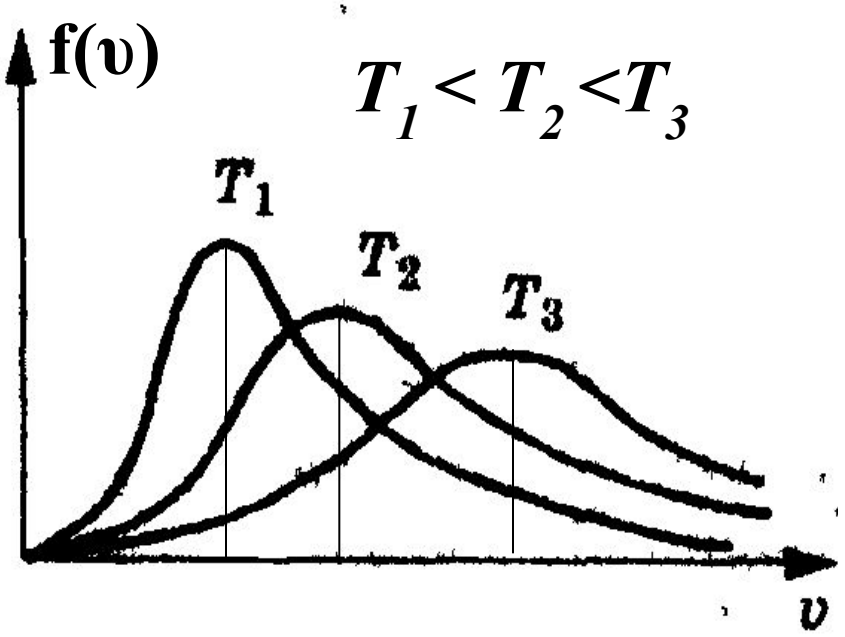
$$f(v) = \frac{dN(v)}{N\,dv}$$

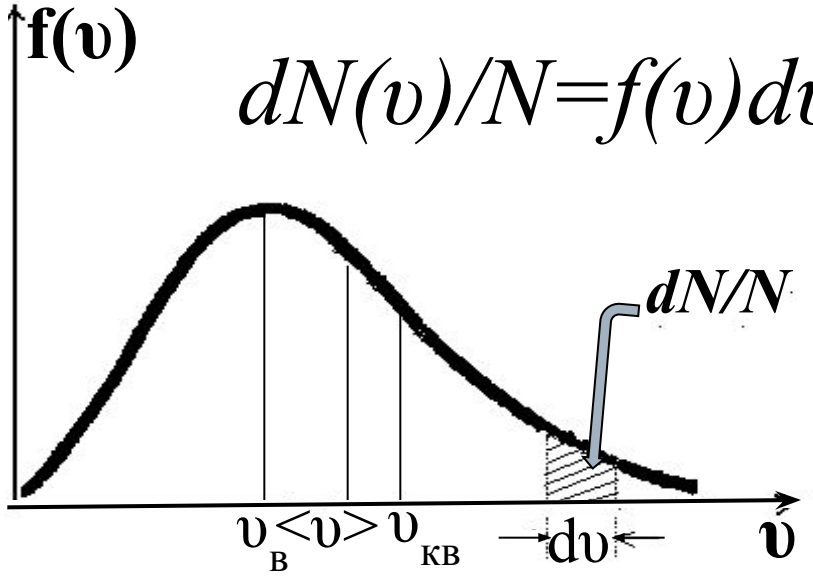
Функция распределения Максвелла имеет вид:

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

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

График функции распределения Максвелла





$$\int_0^\infty f(\upsilon)d\upsilon = \int_0^\infty \frac{dN}{N(\upsilon)} = 1$$

К графику функции распределения Максвелла

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

Наиболее вероятная скорость

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

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

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 скорость*

$$< v >= \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$$

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

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

- 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).

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

Распределение Больцмана справедливо

и для газа, находящегося в любом потенциальном поле. При этом величина $m_0 gh$ заменяется на W_n - потенциальную энергию молекулы в произвольном силовом поле:

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

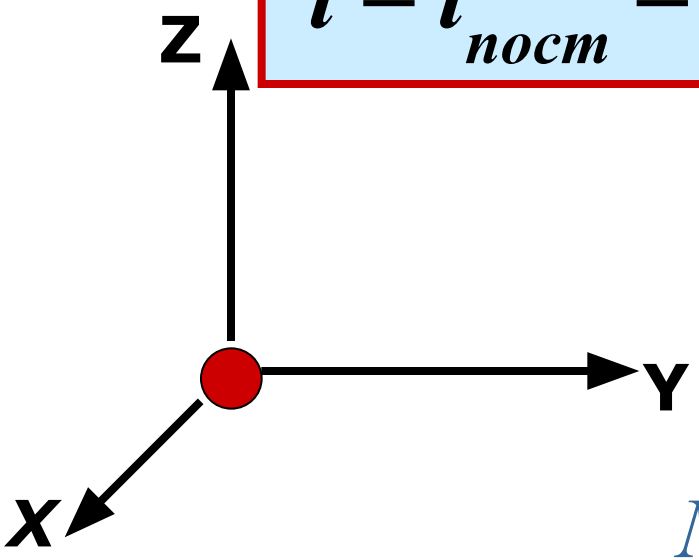
Понятие о степенях свободы

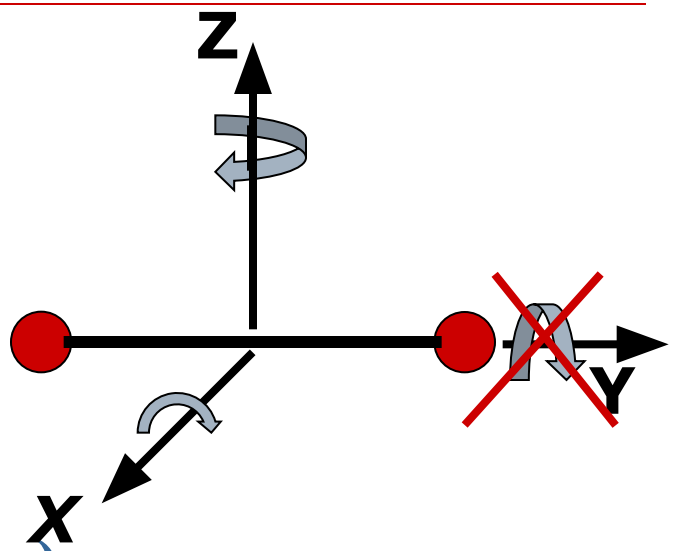
- *Числом степеней свободы* тела называется наименьшее число *независимых* координат, полностью определяющих положение тела в пространстве.

Молекула одноатомного газа

имеет **три** степени свободы поступательного движения

$$i = i_{пост} = 3$$





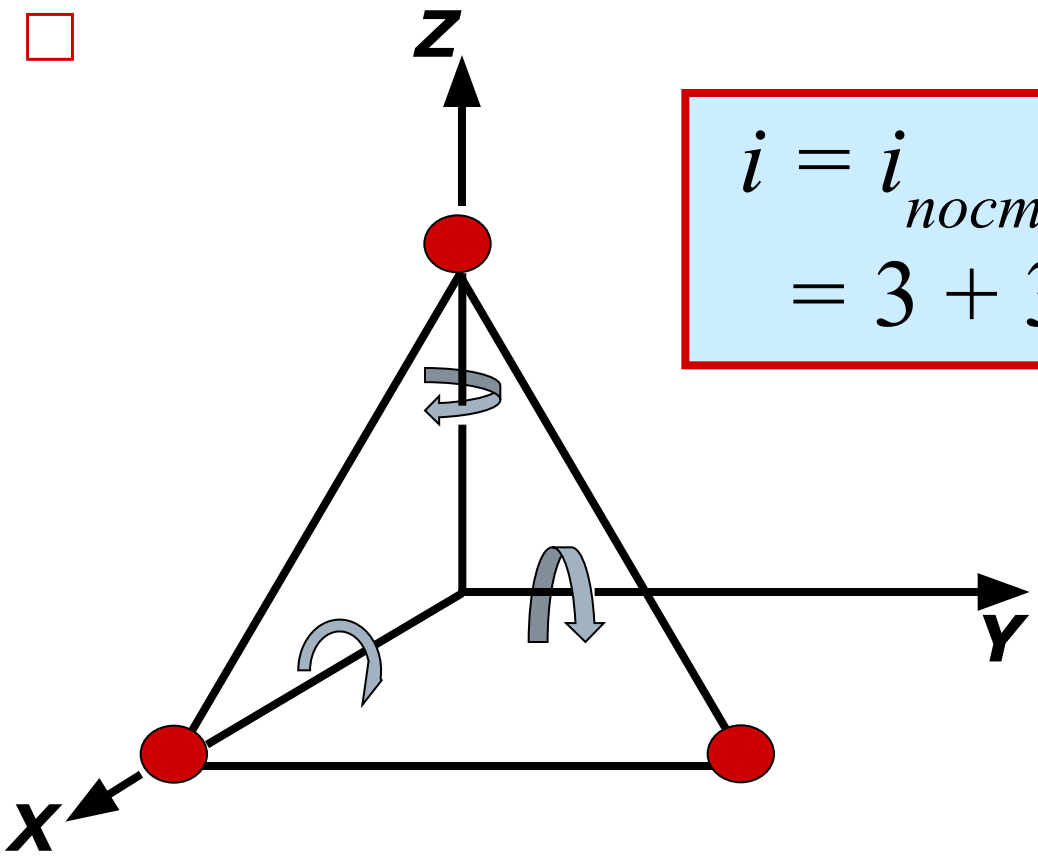
Молекула двухатомного газа

имеет **пять** степеней свобод:

3 – поступательного и 2 – вращательного движений

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

Трёх (и более) - атомная молекула



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

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.

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

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

Энергия молекулы

- Для поступательного движения одноатомной молекулы:

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

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

где $\langle w_{0\ пост} \rangle$ - 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:

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

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

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