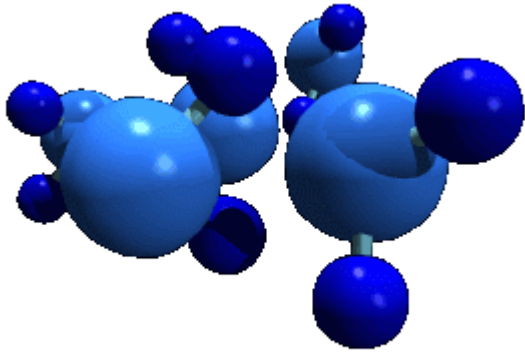


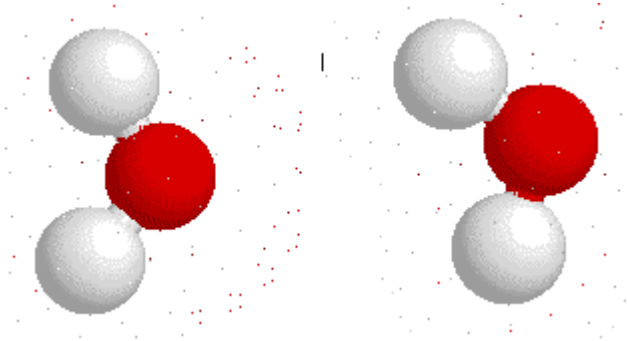
ІІТМО

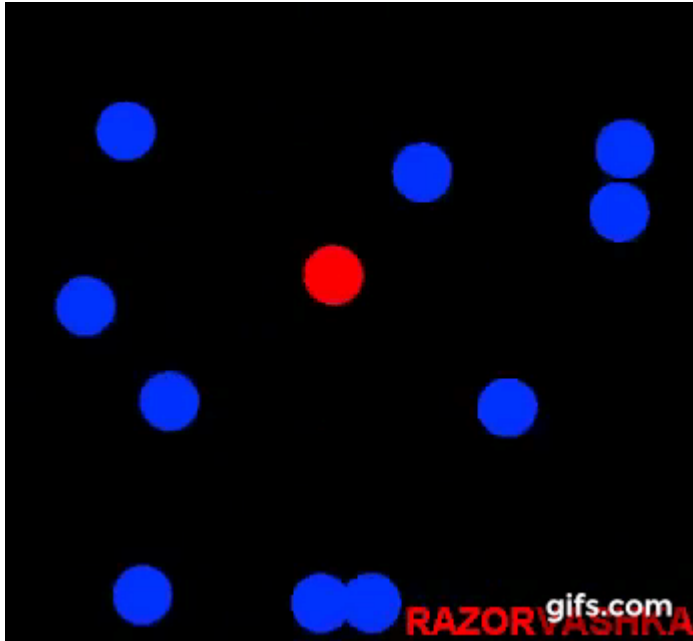
Лекция 10

Молекулярно-кинетическая теория



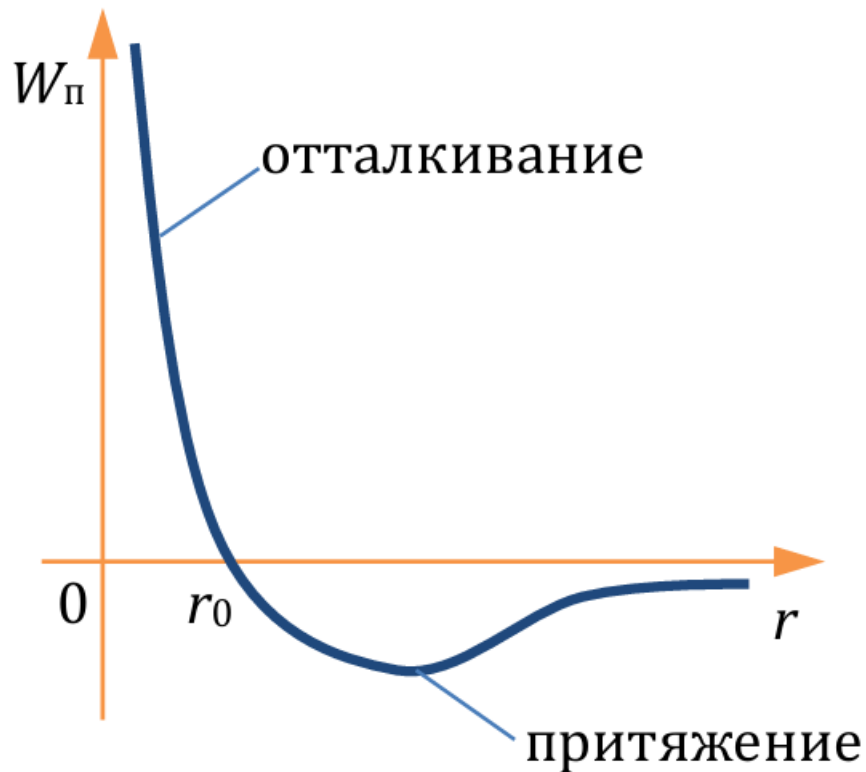
- Все тела состоят из мельчайших частиц (молекул).
- Эти частицы находятся в непрерывном хаотическом (тепловом) движении и взаимодействии.





- Броуновское движение — беспорядочное движение частиц, взвешенных в жидкости или газе.

Взаимодействие молекул
носит характер притяжения и
отталкивания, в зависимости
от расстояния между
молекулами





Количество вещества ν — мера числа частиц

В 1 моле содержится $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ (моль⁻¹) частиц — число Авогадро

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

N — число молекул

Молярная масса M — масса 1 моля вещества

Термодинамическая система (макросистема) — совокупность (коллектив) большого числа частиц

Микросостояние системы характеризуется $6N$ микропараметров — 3 координатами и 3 проекциями скорости каждой частицы

Термодинамические параметры — параметры, описывающие термодинамическую систему в целом

Макросостояние системы характеризуется совокупностью термодинамических параметров.

Методы исследования термодинамических систем

термодинамический

основан на общефизических законах

статистический

использует модельный подход
Исходя из модели, находят термодинамические параметры.

Термодинамический процесс — изменение макросостояния термодинамической системы.

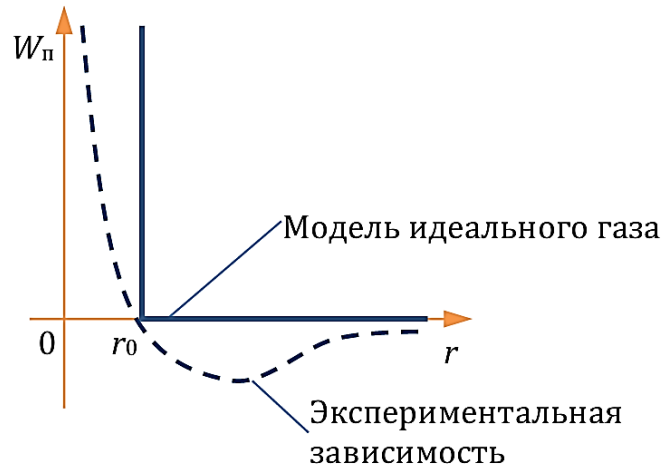
Равновесное состояние (состояние термодинамического равновесия) — макросостояние, которое сохраняется сколь угодно долго при неизменных внешних условиях.

Равновесный процесс — термодинамический процесс, при котором макросистема проходит через ряд последовательных равновесных состояний.

Уравнение состояния — уравнение, связывающее термодинамические параметры системы (как правило, давление p , объём V и температуру T):

$$f(p, V, T) = \textit{const}$$

Такое уравнение можно аналитически точно записать только для одной термодинамической системы — идеального газа.



- Среднее расстояние между молекулами намного больше их линейных размеров и собственным объёмом молекул можно пренебречь по сравнению с объёмом, занимаемым газом.
- Молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении.
- Молекулы взаимодействуют между собой и со стенками сосуда посредством абсолютно упругого удара. Между соударениями молекулы не взаимодействуют.

Уравнение состояния идеального газа

$$\frac{pV}{T} = \textit{const}$$

Частные случаи (газовые законы):

1. $T = \textit{const}$: $pV = \textit{const}$ — закон Бойля–Мариотта
2. $p = \textit{const}$: $V/T = \textit{const}$ — закон Гей-Люссака
3. $V = \textit{const}$: $p/T = \textit{const}$ — закон Шарля

уравнение Менделеева–Клапейрона

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

$$pV = \nu RT = \frac{N}{N_A} RT = NkT$$

$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ - универсальная газовая постоянная

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ - постоянная Больцмана

Концентрация молекул — характеристика макросистемы, равная числу частиц в единичном объёме

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

$$pV = NkT \Rightarrow p = \frac{N}{V}kT = nkT$$

Закон Дальтона: давление смеси газов равно сумме парциальных давлений компонент смеси

$$p = \sum p_i$$

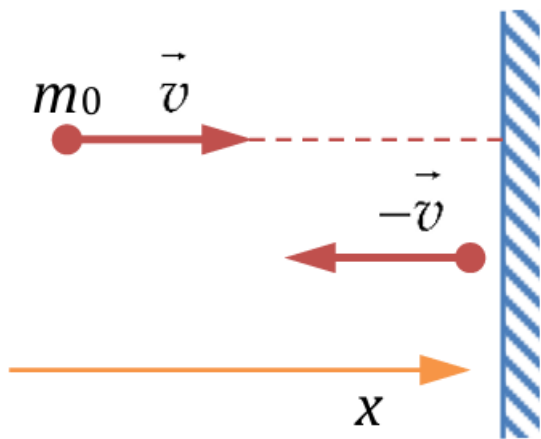
$$p_i = n_i kT, \quad n = \frac{N}{V} = \frac{\sum N_i}{V} = \sum \frac{N_i}{V} = \sum n_i$$

$$\sum p_i = \sum n_i kT = kT \sum n_i = nkT$$

Хотя идеальный газ — это модель, газовые законы хорошо работают в условиях, близких к нормальным.

Нормальные условия: $p_0 = 1,01 \cdot 10^5$ Па; $T_0 = 273$ К.

Основное уравнение МКТ



Пусть молекула массой m_0 движется перпендикулярно стенке со скоростью $\vec{v}$ и испытывает абсолютно упругий удар

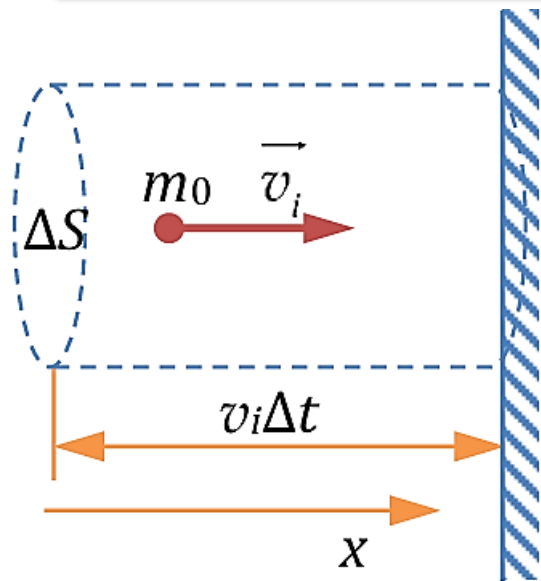
$$\Delta(m\vec{v}) = \vec{f}^* \tau$$

$$-m_0 v - m_0 v = -2m v_0 = -f^* \tau$$

$$\vec{f} = -\vec{f}^* \Rightarrow f = -f^*$$

$$f = \frac{2m_0 v}{\tau}$$

Основное уравнение МКТ



Рассмотрим i -ю скоростную группу молекул, т. е. молекулы со скоростями $v = (v_i, v_i \pm \Delta v)$

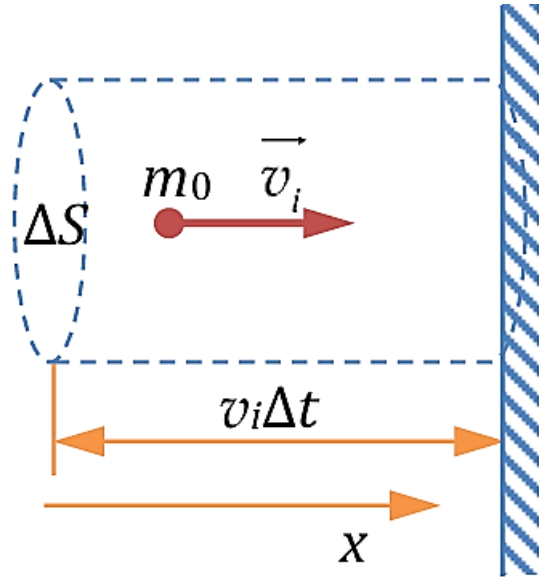
Число молекул внутри цилиндра, которые долетят до стенки за время $\Delta t \gg \tau$

$$\Delta N_i = \frac{n_i}{6} v_i \Delta t \Delta S$$

Импульс, полученный стенкой от молекул i -ой скоростной группы за время Δt

$$\begin{aligned} \langle F_i \Delta t \rangle &= \sum f_i \tau = \sum 2m_0 v_i = \Delta N_i \cdot 2m_0 v_i = \\ &= \frac{n_i}{6} v_i \Delta t \Delta S \cdot 2m_0 v_i = \frac{1}{3} m_0 n_i v_i^2 \Delta t \Delta S \end{aligned}$$

Основное уравнение МКТ



$$\langle F_i \Delta t \rangle = \frac{1}{3} m_0 n_i v_i^2 \Delta t \Delta S$$

Давление молекул i -ой скоростной группы

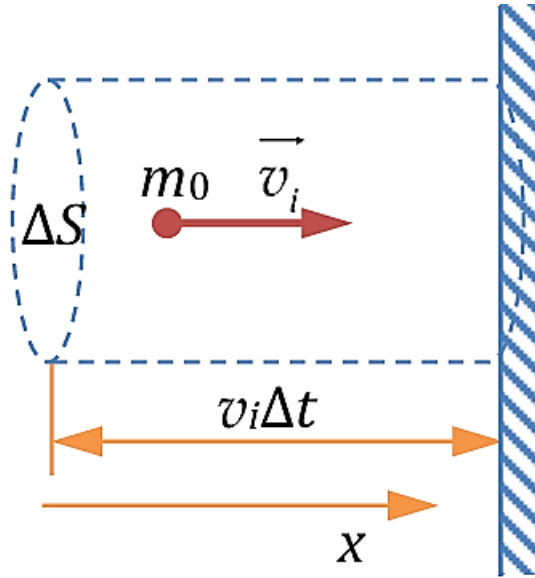
$$p_i = \frac{\langle F_i \rangle}{\Delta S} = \frac{1}{3} m_0 n_i v_i^2$$

$$p = \sum p_i = \frac{1}{3} m_0 \sum n_i v_i^2 = \frac{1}{3} m_0 \sum n_i v_i^2 \frac{n}{n}$$

$$n = \sum n_i,$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{n_1 v_1^2 + \dots + n_i v_i^2 + \dots}{n_1 + \dots + n_i + \dots} = \frac{\sum n_i v_i^2}{n}$$

Основное уравнение МКТ



$$p = \frac{1}{3} m_0 \sum n_i v_i^2 \frac{n}{n}$$

$$n = \sum n_i, \quad \langle v^2 \rangle = \frac{\sum n_i v_i^2}{n}$$

$$p = \frac{m_0 n}{3} \langle v^2 \rangle$$

$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_{\text{KB}}$ - средняя квадратичная скорость молекулы идеального газа

$$p = \frac{m_0 n}{3} \langle v^2 \rangle$$

Основное уравнение МКТ идеального газа

$$p = \frac{2}{3} n \langle \frac{m_0 v^2}{2} \rangle$$

Основное уравнение МКТ идеального газа для энергии

$$p = \frac{2}{3} n \langle E \rangle$$

$$p = \frac{2}{3} n \langle E \rangle = nkT$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Абсолютная температура пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения, приходящейся на 1 молекулу

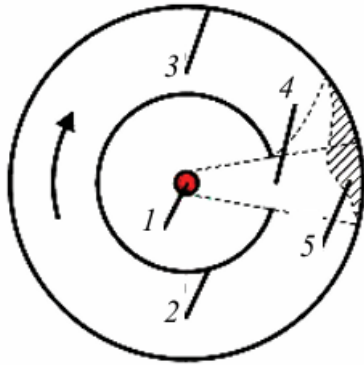
Энергетическая температура

$$\Theta = kT = \frac{2}{3} \langle E \rangle = \frac{2}{3} \langle \frac{m_0 v^2}{2} \rangle$$

Среднеквадратичная скорость молекулы идеального газа

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{2 \langle E \rangle}{m_0}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

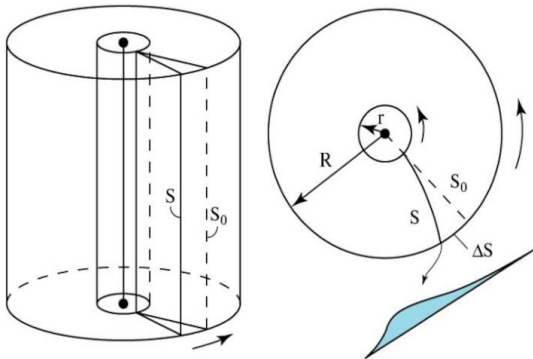
Опыт Штерна



Платиновая нить 1, на которую нанесена капля серебра, находилась на оси двух коаксиальных цилиндров 2 и 3, причем в цилиндре 2 имелась щель, параллельная его оси.

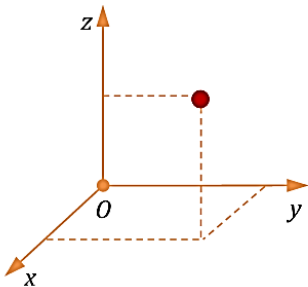
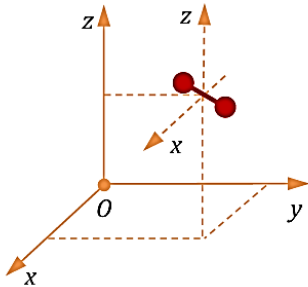
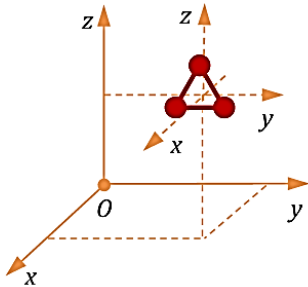
Цилиндры могли вращаться вокруг своей оси.

В опытах Штерна угловая скорость их вращения составляла 2000–3000 об/мин



Степени свободы

Число степеней свободы i механической системы — наименьшее число независимых координат, с помощью которых определяется положение системы в пространстве.

Одноатомная молекула	Двухатомная молекула	Многоатомная молекула
		
$i = 3$	$i = 5$	$i = 6$
3 степени свободы, соответствующие поступательному движению	3 степени свободы, соответствующие поступательному движению, + 2 степени свободы, соответствующие вращательному движению	3 степени свободы, соответствующие поступательному движению, + 3 степени свободы, соответствующие вращательному движению

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы: в любой термодинамической системе на одну степень свободы молекулы приходится энергия, в среднем равная $\frac{kT}{2}$

$$\langle E_1 \rangle = \frac{kT}{2}$$

Внутренняя энергия идеального газа равна сумме кинетических энергий поступательного и вращательного движения всех молекул газа

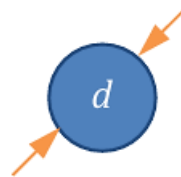
$$U = N \langle E \rangle = \frac{i}{2} N k T = \frac{i}{2} \nu N_A k T = \frac{i}{2} \nu R T = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R T$$

Молекулы идеального газа — это упругие шарики. Двигаясь хаотически, они сталкиваются между собой. Размер этих шариков — эффективный диаметр молекулы

$d = d(T)$ — слабая функция температуры.

Эффективное сечение молекулы

$$\sigma = \frac{\pi d^2}{4}$$



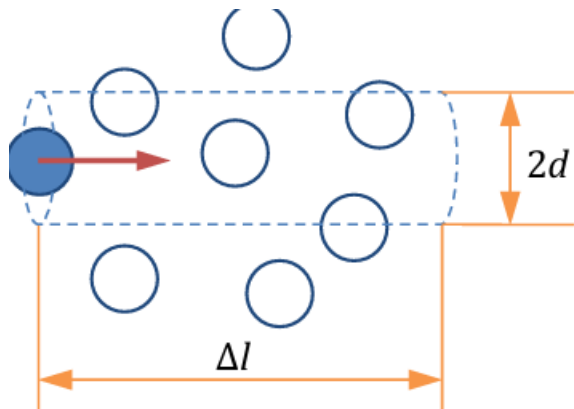
Средняя длина свободного пробега молекулы идеального газа — среднее расстояние, которое молекула проходит между двумя последовательными соударениями.

Число столкновений

$$\Delta N = \pi d^2 \Delta \ell n$$

Средняя длина свободного пробега

$$\langle \lambda \rangle = \frac{\Delta \ell}{\Delta N} = \frac{1}{\pi d^2 n}$$



Относительная скорость молекулы

$$\vec{v}_{\text{отн}} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$

$$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle v^2 \rangle + \langle v^2 \rangle - 2 \langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle$$

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} v_{\text{KB}} \approx \sqrt{2} v$$

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

Среднее время между двумя последовательными соударениями молекулы

$$\langle \tau \rangle = \frac{\langle \lambda \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n \langle v \rangle}$$

Среднее число столкновений молекулы в единичный промежуток времени

$$\langle z \rangle = \frac{1}{\langle \tau \rangle} = \sqrt{2}\pi d^2 n \langle v \rangle$$



$$v_{\text{KB}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$$



Спасибо
за внимание!

it's **MO** *re than a*
UNIVERSITY

nnkhvastunov@itmo.ru