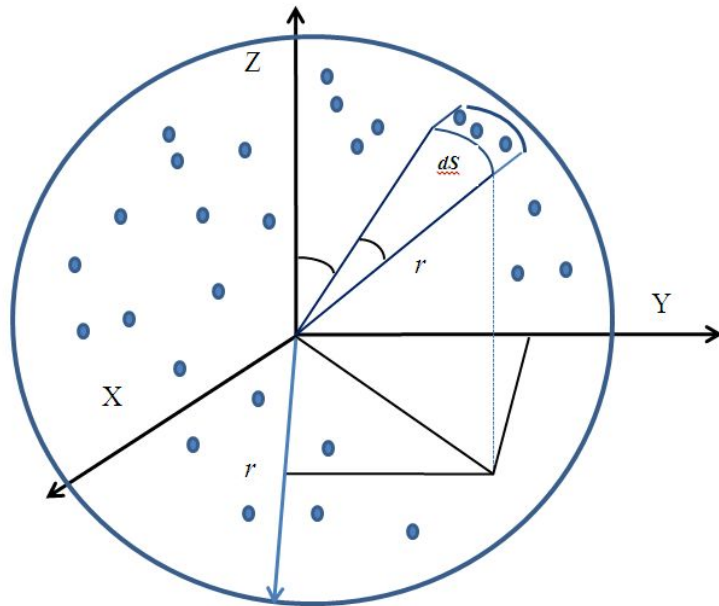


# ТЕРМОДИНАМИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Лекция 6

# Характер теплового движения молекул Лекция 6

Вероятность того, что в данном направлении будет двигаться молекула, равна нулю, т.к. направлений бесконечно, а количество молекул – ограничено. Говорят о количестве молекул, движущихся в некотором телесном угле.



## Мысленный эксперимент

Пусть  $N$  – число молекул в объеме.

Плотность точек:  $\Delta N = \frac{NdS}{4\pi r^2}$ .

Телесный угол:  $d\Omega = \frac{dS}{r^2}$

В любом шаровом сегменте  $dS$  будет:

$$\Delta N = \frac{NdS}{4\pi R^2} = \frac{Nd\Omega}{4\pi} \text{ точек.}$$

Элемент объема в сферической системе

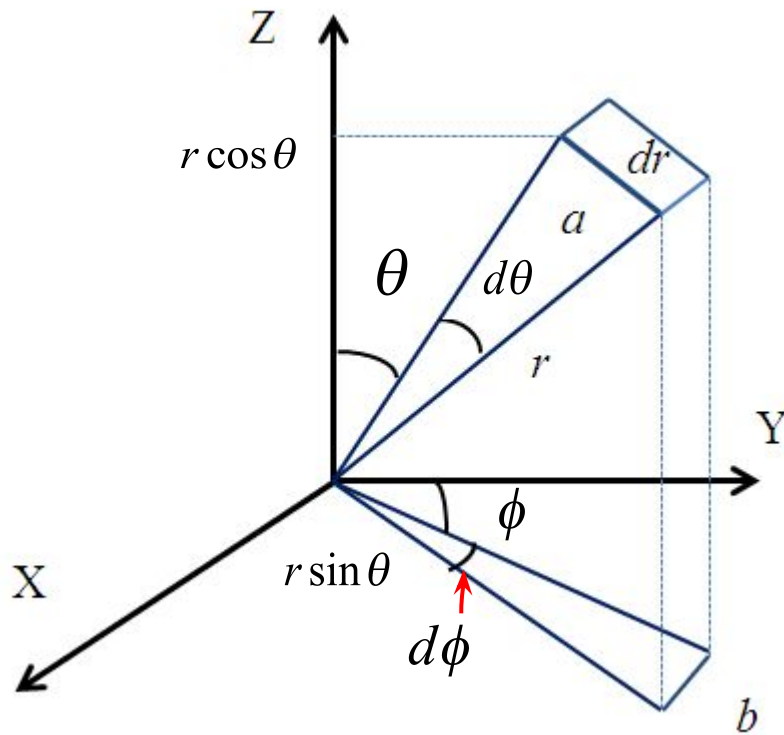
координат:  $dV = r^2 \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\phi$

# Элемент объема в сферической системе

координат:

Лекция

6



$$dS = a \cdot b; \quad a = r \cdot d\theta; \quad b = r \sin \theta d\phi$$

$$dS = r^2 \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi - \text{элемент площади}$$

$$dV = r^2 dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi - \text{элемент объема}$$

$$dV = r^2 dr \cdot d\Omega$$

$$\Omega = \int d\Omega = \int_0^\pi \sin \theta \cdot d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 2 \cdot 2 \cdot \pi = 4\pi$$

Для  $x \geq 0, y \geq 0, z \geq 0$

$$\Omega = \int d\Omega = \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cdot d\theta \int_0^{\pi/2} d\phi = \pi / 2$$

Для  $z \geq 0$

$$\Omega = \int d\Omega = \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cdot d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$$

## Число ударов молекул о стенку Лекция 6

Считаем количество ударов молекул об элемент поверхности стенки сосуда  $dS$  за время  $dt$ .

1. Выделяем  $N$  – молекул со скоростями: от  $v$  до  $v+dv$ . Обозначим их число:  $dNv$ .

2. Выделяем из  $dNv$  молекулы внутри  $d\Omega$ . Обозначим их число:  $dN_{v,\theta,\phi}$ .

3. За время  $dt$  из этих молекул долетят только те, которые находятся в

косом цилиндре с основанием  $dS$  и высотой  $dh = v \cdot \cos\theta \cdot dt$ .

Доля таких молекул:  $\mu = \frac{v \cdot \cos\theta \cdot dt \cdot dS}{V}$

Число таких молекул:  $dv_{v,\theta,\phi} = dN_{v,\theta,\phi} \cdot \mu$ , или

$$dv_{v,\theta,\phi} = \frac{1}{4\pi} dN_{v,\theta,\phi} \cdot \mu \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot \frac{v \cdot \cos\theta \cdot dt \cdot dS}{V}$$

## Число ударов молекул о стенку Лекция 6

Полное число молекул за  $dt$  ударившихся в  $dS$  будет:

$$dN_v = \frac{dN_v \cdot v \cdot dt \cdot dS}{4\pi V} \int_0^{\pi/2} \cos\theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{dN_v \cdot v \cdot dt \cdot dS}{4V}$$

$$v_{ds,dt} = \int_0^{v_{\max}} dN_v = \frac{dt \cdot dS}{4V} \int_0^{v_{\max}} v dN_v = \left| \frac{dN_v}{N} = f(v) - \text{доля молекул с } v \text{ до } v + dv \right|$$

$$v_{ds,dt} = \frac{dt \cdot dS}{4V} \int_0^{v_{\max}} v N f(v) dv = \frac{dt \cdot dS \cdot N}{4V} \int_0^{v_{\max}} v f(v) dv = \frac{dt \cdot dS \cdot N}{4V} \langle v \rangle$$

$$v_{ds,dt} = \frac{dt \cdot dS \cdot n}{4} \langle v \rangle \quad n - \text{плотность числа частиц}$$

Число молекул, ударившихся о единичную площадку за единицу времени:

$$v = \frac{n}{4} \langle v \rangle$$

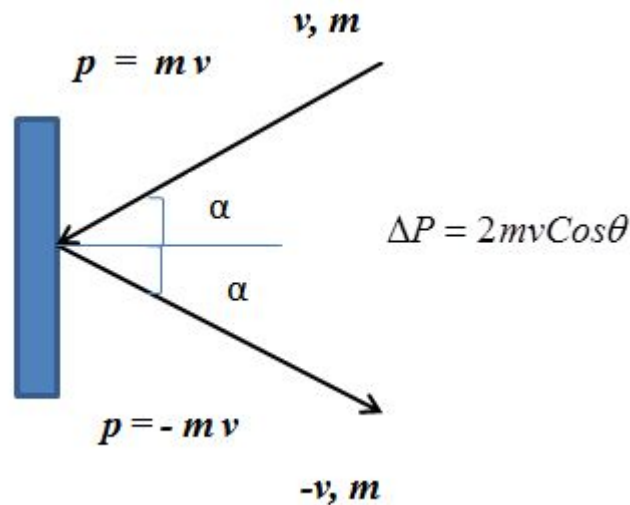
# Давление

Давление определяется:  $P = \frac{F}{S}$

Стенка получает импульс:  $F = \frac{\Delta P}{\Delta t}$

А давление на этот элемент:  $\frac{F}{\Delta S} = \frac{\Delta P}{\Delta t \cdot \Delta S}$

Изменение импульса для одной молекулы при зеркальном отражении:



# Давление

## Лекция 6

Количество молекул, падающих на  $\Delta S$  и имеющих скорости от  $v$  до  $v+dv$  равно:  $dN_{v,\theta,\phi}$

Тогда суммарный импульс  $dK_{v,\theta,\phi}$  будет:

$$dK_{v,\theta,\phi} = dN_{v,\theta,\phi} \cdot 2mv \cdot \cos\theta = \frac{1}{4\pi V} dN_v \cdot 2mv \cdot \cos\theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta d\phi \cdot v \cdot \cos\theta \cdot \Delta t \cdot \Delta S$$

Интегрируем по углам:

$$dK_v = \frac{dN_v}{4\pi V} \cdot 2mv^2 \cdot \Delta t \cdot \Delta S \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{dN_v}{2\pi V} v^2 \Delta t \cdot \Delta S \cdot \frac{2\pi m}{3}$$

$$K = \int dK_v = \int \frac{dN_v}{3V} mv^2 \Delta t \cdot \Delta S = \frac{m\Delta t \cdot \Delta S}{3V} \cdot \int_0^{v_{\max}} v^2 dN_v$$

$$\frac{1}{N} \int_0^{v_{\max}} v^2 dN_v - \text{математическое ожидание функции "скорость в квадрате"}$$

# Давление

## Лекция 6

Тогда: 
$$K_v = \frac{m\Delta t \cdot \Delta S}{3V} N \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{m \cdot \Delta t \cdot \Delta S \cdot n}{3} \cdot \langle v^2 \rangle$$

Получим выражение для давления:

$$P = \frac{\Delta F}{\Delta S} = \frac{K_v}{\Delta t \cdot \Delta S} = \frac{n \cdot m \cdot \Delta t \cdot \Delta S}{3 \cdot \Delta t \cdot \Delta S} \cdot \langle v^2 \rangle \quad P = \frac{n \cdot m}{3} \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{2nm}{3} \cdot \frac{\langle v^2 \rangle}{2}$$

Все молекулы одинаковые по массе:

$$P = \frac{2n}{3} \cdot \langle E_{кин} \rangle$$

$\langle E_{кин} \rangle$  - средняя кинетическая энергия поступательного движения.



# Пример

Есть 4 молекулы со скоростями:  $V_i = 1, 2, 3, 4$ .

Найти:  $\langle v^2 \rangle$  и  $\langle v \rangle^2$

# Средняя энергия молекул

Лекция 6

Мы получили:  $P = \frac{2n}{3} \cdot \langle E_{\text{кин}} \rangle$ ,  $P = nkT$

Откуда:  $\frac{2n}{3} \cdot \langle E_{\text{кин}} \rangle = nkT$

Основное уравнение молекулярно-кинетической  
теории

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{3kT}{2}$$

$\langle E_{\text{кин}} \rangle$

- усредненный микропараметр

$T$  - макропараметр

# Средняя энергия молекул

Лекция 6

Получаем скорость:  $\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3kT}{2} \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

Вследствие эквивалентности направлений:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

Поэтому,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$

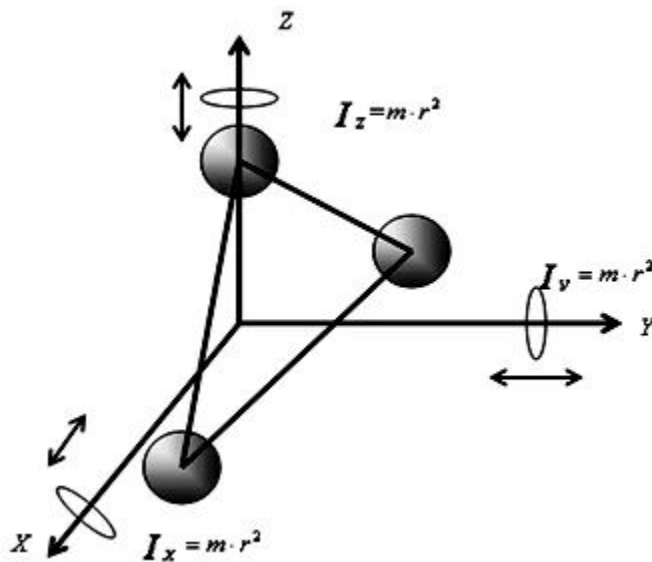
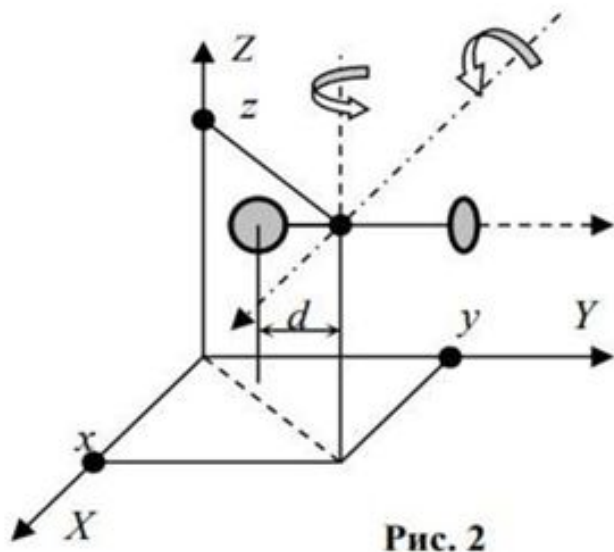
Т.е.,

$$\langle v_i^2 \rangle = \frac{kT}{m}, \quad i = x, y, z$$

# Степени свободы системы Лекция 6

**Сложные молекулы могут вращаться и колебаться.**

*«Числом степеней свободы механической системы называется количество независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы».*



# *Закон равнораспределения энергии по степеням свободы*

Лекция 6

*На каждую степень свободы приходится  $kT/2$  энергии.  
Т.е. средняя энергия молекулы равна:*

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

*Где  $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{кол}}$  - полное число степеней свободы*

*Почему у колебательной степени энергия в 2 раза больше?*

# Идеальный газ

Лекция 6

Внутренняя энергия 1 моля идеального газа равна

$$U_M = N_A \langle E \rangle$$

$$U_M = N_A \langle E \rangle = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$$

С другой стороны:  $U_M = C_V T$

Отсюда:  $C_V = \frac{i}{2} R$      $C_P = C_V + R$

$$C_P = \frac{(i+2)}{2} R$$

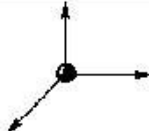
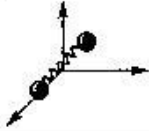
$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

# У $N$ -атомной нежесткой молекулы всего $3N$ степеней свободы

## Число степеней свободы

Число независимых переменных, полностью определяющих положение системы в пространстве.

## Число степеней свободы для различных моделей молекул

Газ	Модель молекулы	Число степеней свободы ( $i$ )			
		поступательные ( $i_{\text{пост}}$ )	вращательные ( $i_{\text{вращ}}$ )	колебательные ( $i_{\text{колеб}}$ )	всего
Одноатомный	Материальная точка 	3	—	—	3
Двухатомный	Две материальные точки, жесткая связь 	3	2	—	5
Двухатомный	Две материальные точки, нежесткая связь 	3	2	2	7
Трехатомный, многоатомный	Три (много) атома, жесткая связь 	3	3	—	6

Молекула	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			$t$	$C_v$	$C_p$	$\gamma$
		поступат.	вращат.	колебат.				
Одноатомная	—	3	—	—	3	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	1,67
Двухатомная	Жесткая	3	2	—	5	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	1,40
»	Упругая	3	2	1	7	$\frac{7}{2} R$	$\frac{9}{2} R$	1,29
С числом атомов три и более	Жесткая	3	3	—	6	$\frac{6}{2} R$	$\frac{8}{2} R$	1,33



# Экспериментальная зависимость теплоемкости от температуры

