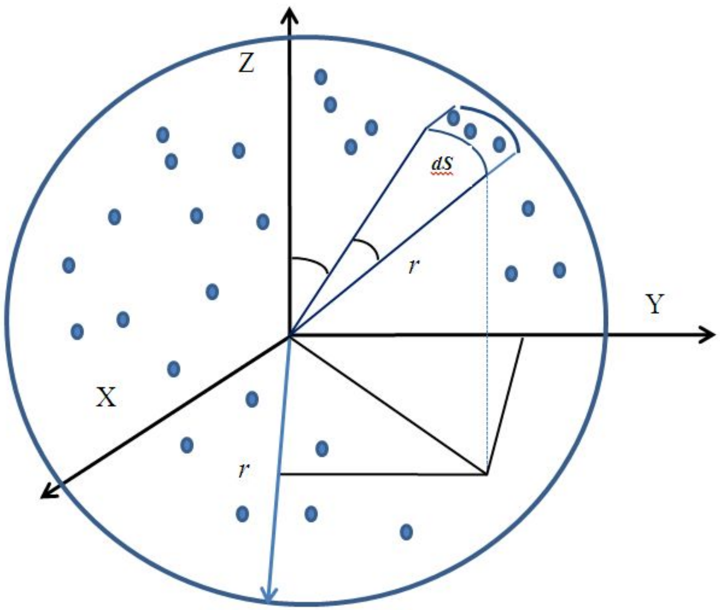
ТЕРМОДИНАМИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

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: $\Delta N = \dfrac{NdS}{4\pi r^2}$.

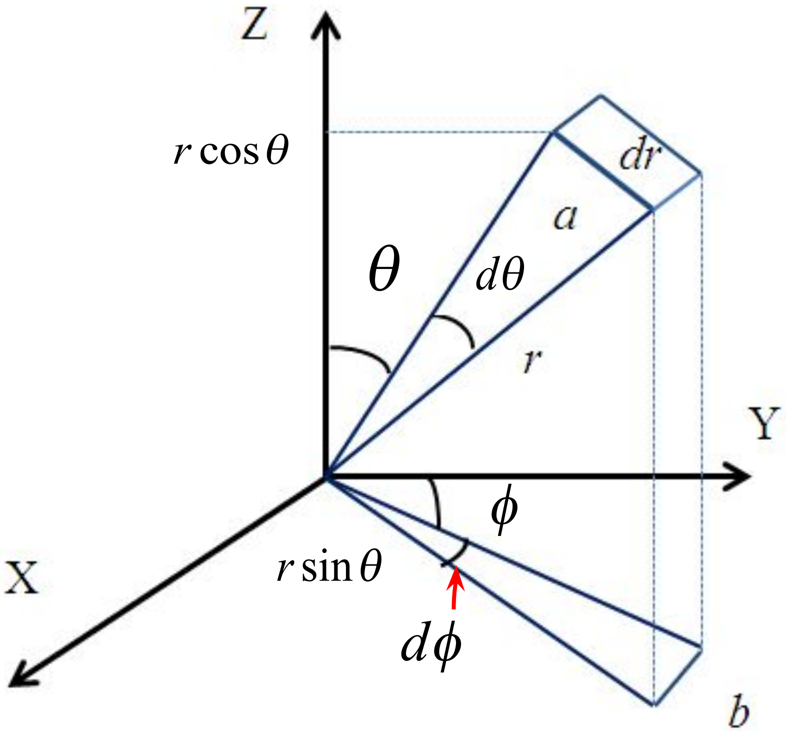
Телесный угол: $d\Omega = \dfrac{dS}{r^2}$

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: $\mu = \dfrac{v \cdot Cos\theta \cdot dt \cdot dS}{V}$

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

$$d\nu_{v,\theta,\phi} = \frac{1}{4\pi} dN_{v,\theta,\phi} \cdot \mu \cdot Sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \cdot \frac{v \cdot Cos\theta \cdot dt \cdot dS}{V}$$

Число ударов молекул о стенку Лекция 6

Полное число молекул за dt ударившихся в dS будет:

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

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

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

$$\nu_{ds,dt} = \frac{dt \cdot dS \cdot n}{4} \langle v \rangle$$

n – плотность числа частиц

Число молекул, ударившихся о единичную площадку за единицу времени:

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

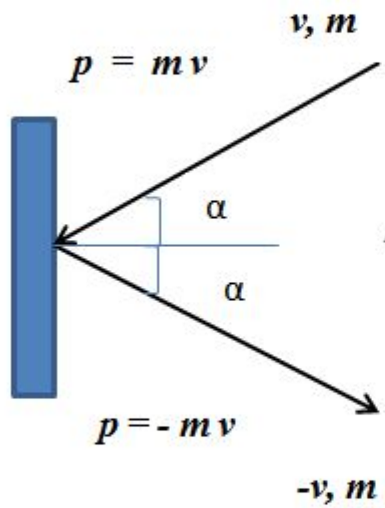
Давление

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

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

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

Изменение импульса для одной молекулы при зеркальном отражении:



$$\Delta P = 2mvCos\theta$$

Давление

Количество молекул, падающих на ΔS *и имеющих скорости от* v *до* $v+dv$ *равно:* $d\nu_{v,\theta,\phi}$

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

$$dK_{v,\theta,\phi} = d\nu_{v,\theta,\phi} \cdot 2mv \cdot Cos\theta = \frac{1}{4\pi V} dN_v \cdot 2mv \cdot Cos\theta \cdot Sin\theta \cdot d\theta d\phi \cdot v \cdot Cos\theta \cdot \Delta t \cdot \Delta S$$

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:

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

Все молекулы одинаковые по массе:

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

$\langle E_{кин} \rangle$ - *средняя кинетическая энергия <u>поступательного</u> движения.*

Пример

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

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

Средняя энергия молекул

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

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

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

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

$\langle E_{кин} \rangle$ *- усредненный <u>микропараметр</u>*

T - макропараметр

Средняя энергия молекул

Лекция 6

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

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

Вследствие эквивалентности направлений:

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

Поэтому,

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

Т.е.,

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

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*».

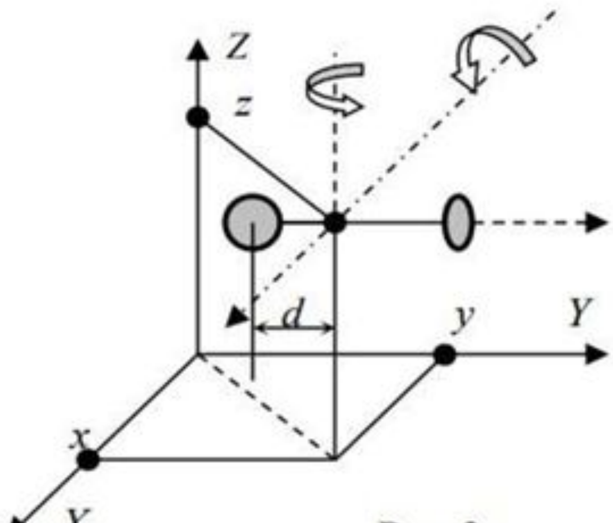
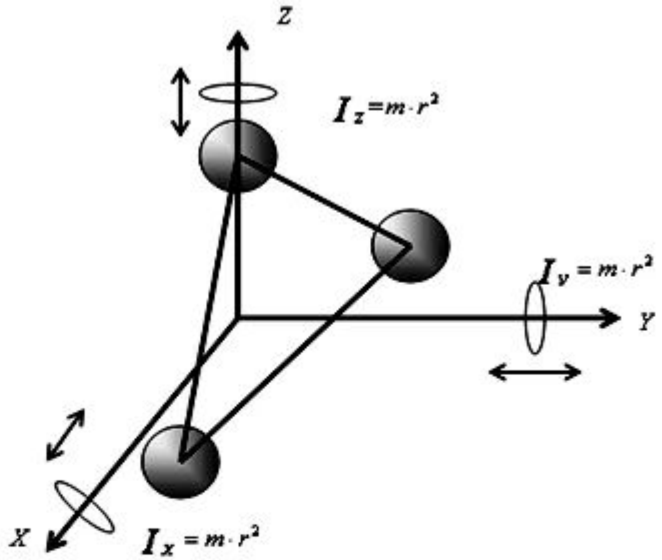


Рис. 2



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

Почему у колебательной степени энергия в 2 раза больше?

Идеальный газ

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

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

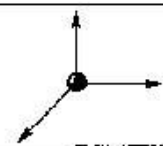
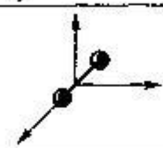
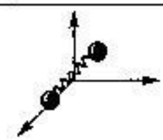
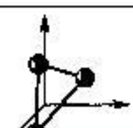
$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

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 ($i_{пост}$)	*вращательные* ($i_{вращ}$)	*колебательные* ($i_{колеб}$)	*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			i	c_V	c_p	γ
		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