

20.04.2020

Молекулярно-кинетическая теория

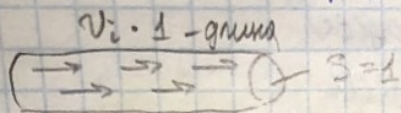
Статистический метод. Сю используется знание, что мы будем рассматривать движение не отдельных молекул, а именно такие средние величины, которые характеризуют движение некоторой совокупности молекул.

Первый шаг - выбор модели. данных макросистемы. Иногда выбирают простейшую модель и с помощью нее проводят оценочные расчеты. При неудовл. расхождении с опытом модель усложняют.

Простейшая моделью обладает идеальный газ.
Будем считать, что:

- молекулы идеального газа не взаимодействуют (или практически не взаимодействуют) друг с другом
- в равновесном состоянии движущиеся молекулы покрывают равномерно все пространство. Но позволяет в грубом приближении считать, что все молекулы движутся только в направлениях x, y, z

Число ударов молекул о стенку:



$n = \sum \Delta n_i$ - полное число молекул в ед. объеме
где скорости молекул в каждой единице
объема группируются Δn_i - так практически
одинаково и равно v_i

$$v_i = \frac{1}{6} \Delta n_i v_i \quad (1.26)$$

$$v = \sum v_i = \frac{1}{6} \sum \Delta n_i v_i \quad | : n$$

$$v = \frac{1}{6} n \langle v \rangle \quad (1.27)$$

$\langle v \rangle$ - среднее значение скорости молекул

Для воздуха:

$$n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ (постоянная Ломмонта)}$$

$$v \sim 1 \text{ км/с}$$

$$v \sim 10^{19} \cdot 10^5 = 10^{24} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$$

Давление газа на стенку:

Будем считать, что молекула налетая на стенку нормально,
отскакивает в противоположном направлении

$$\vec{p}_1 = m \vec{v} \quad p_2 = -m \vec{v}$$

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1 = 2m \vec{v}$$

- приращение импульса молекулы в рез. столкновении

из (1.26)

$$p_i = 2m v_i \cdot v_i = \frac{1}{3} m v_i^2 \Delta n_i \quad (1.28) \text{ - импульс, который передается стенке молекулой } i\text{-й группы за секунду}$$

$$p = \sum p_i = \frac{1}{3} m \sum v_i^2 \Delta n_i$$

- полный импульс

$$p = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle \quad (1.29)$$

$$p = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{пер}} \rangle \quad (1.30)$$

- основное уравнение кинетической теории газов

где $\langle \epsilon_{\text{пер}} \rangle = \langle \frac{mv^2}{2} \rangle$ - среднее значение поступ. кинет. энергии молекул

Т.е. давление газа на стенку определяется средним значением поступательной кинетической энергии молекул (и только поступательной!)

- физ. смысл макропараметра p

Физический смысл температур T

из (1.30), (1.4)

$$\langle \epsilon_{\text{пер}} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (1.31), \text{ где } k \text{ - постоянная Больцмана}$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \quad (1.32)$$

Физ. смысл T :

Температура T выражает среднюю кинетическую энергию молекул

из (1.30), (1.31)

$$p = nkT \quad (1.33), \text{ где } n - \text{концентрация молекул}$$

Давление фотонного газа

$$p = \frac{1}{3} n \langle m v \cdot v \rangle = \frac{1}{3} n \langle p' v \rangle \quad (1.34)$$

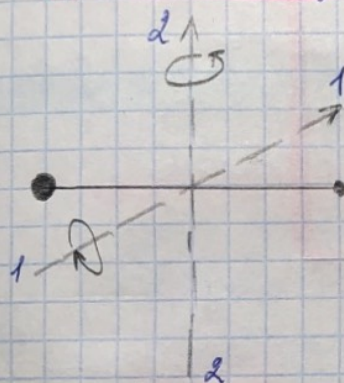
$p' = \epsilon / c$ - импульс фотона, где ϵ - энергия фотона
 c - скорость фотона

$$\epsilon = h\nu$$

$$p = \frac{1}{3} n \langle \epsilon \rangle = \frac{1}{3} n \quad (1.35), \text{ где } n - \text{плотность энергии фотонного газа}$$

Гипотеза о равнораспределении энергии по степеням свободы

Степени свободы - число независимых координат, определяющих положение системы (или молекулы)



Молекула имеет три поступательных степени свободы

Если молекула свободная и тяжелая (газель), то у нее еще две вращательные степени свободы, связанные с угловым поворотом вокруг двух взаимно перпенд. осей 1-1, 2-2, проходящих через центр масс C .

Если молекула упругая, то возможны колебания атомов и колебательная степень свободы (расстояние между атомами).

Гипотеза о равнораспределении

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{i}{2} kT \quad (1.36) \text{ средняя энергия молекулы,}$$

где $i = z_{\text{пер}} + z_{\text{вр}} + 2z_{\text{кол}}$ (1.37)
 $z_{\text{пер}}$ - 3 ст. свободы
 $z_{\text{вр}}$ - 2 ст. свободы
 $z_{\text{кол}}$ - 1 ст. свободы

Пример: Газ состоит из тяжелых свободных молекул, концентрация которых n . При некоторой температуре средняя кинетическая энергия молекулы равна $\langle \epsilon \rangle$. Каково давление такого газа.

p определяется только поступ. степенями своб. Т.к. свобод. и тяжелая $\Rightarrow z = 5 \Rightarrow \langle \epsilon_{\text{пер}} \rangle = \frac{3}{5} \langle \epsilon \rangle$

$$p = \frac{2}{3} n \langle \epsilon_{\text{пер}} \rangle = \frac{2}{3} n \cdot \frac{3}{5} \langle \epsilon \rangle$$

Пример:

Газ из молекул двухатомного молекулы находится при $T = 300\text{ K}$. Вычислим среднюю квадратичную угловую скорость $\omega_{\text{кв.}}$ вращающейся молекулы, если её момент инерции $I = 2,1 \cdot 10^{-39} \text{ г} \cdot \text{см}^2$

$$K = \frac{I\omega^2}{2} - \text{кинет. энергия вращ. в. тела}$$

$$\langle K \rangle = \langle \frac{I\omega^2}{2} \rangle = \langle \frac{I\omega_1^2}{2} \rangle + \langle \frac{I\omega_2^2}{2} \rangle$$


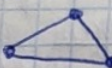
$\omega^2 = \omega_1^2 + \omega_2^2$, где ω_1 и ω_2 - угловые скорости вращ. вокруг взаимно перпенд. осей, проходящих через ц.м. молек.

$$\langle \omega_1^2 \rangle = \langle \omega_2^2 \rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle \frac{I\omega^2}{2} \rangle = 2 \cdot \left(\frac{KT}{2} \right) = KT$$

$$\omega_{\text{кв.}} = \sqrt{\langle \omega^2 \rangle} \quad \text{①}$$

$$\omega \quad \text{②} \quad \sqrt{\frac{2KT}{I}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^2}{2,1 \cdot 10^{-39}}} = 6,3 \cdot 10^{12} \text{ рад/с}$$

Молекула	атомная $i = z_{\text{погр.}} + 2z_{\text{вр.}}$	угловая $i = z_{\text{погр.}} + 2z_{\text{вр.}} + 2z_{\text{кон.}}$
Моноатомная 	$z = 3z_{\text{погр.}} + 2z_{\text{вр.}} = 5$	$z_{\text{кон.}} = 3N - 5$
Двухатомная 	$z = 3z_{\text{погр.}} + 3z_{\text{вр.}} = 6$	$z_{\text{кон.}} = 3N - 6$

Внутренняя энергия

из (1.36):

$$U_M = \frac{i}{2} RT$$

(1.38)

, где $R = k \cdot N_A$

из (1.41) и (1.44):

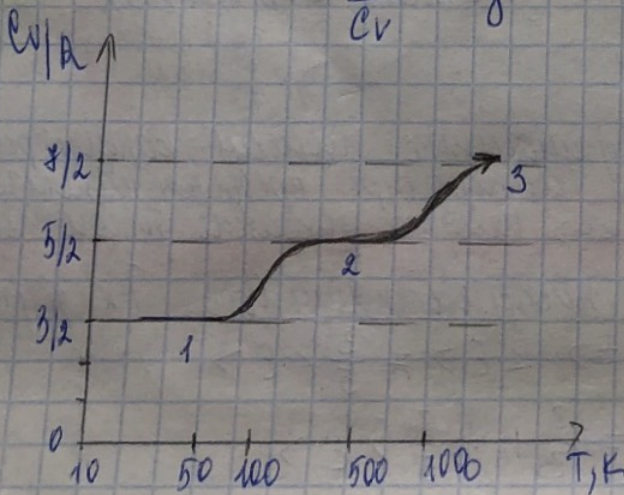
$$C_V = \frac{i}{2} R$$

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

(1.39)

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

(1.40)



Расширение температурного интервала исследований показало, что гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы не совсем подтверждается.

Некоторые степени свободы исчезают с повышением температуры без каких-либо удивительных обоснований

Все эти вопросы были полностью разрешены только в рамках квантовой теории

Вращательная и колебательная энергии равны.

Их уровни: $E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1)$

(1.41)

$$E_v = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

где r - вращ. квантовое число ($r = 0, 1, 2, \dots$)

v - колебательное ($v = 0, 1, 2, \dots$)

I - момент инерции молекулы от-но той или иной главной оси

ω - собственная частота колебаний

h - постоянная Планка

Отсюда следует, что (H_2):

- при $T = 50K$, средней энергии поступ. движения недостаточно, чтобы возбудить вращ. степени свободы. т.е. вращ. степени свободы "заморожены"
- при $T \approx 500K$, вращ. степени полностью разможены, и молекула H_2 ведет себя как тяжелая двухатомная молекула с шестью степенями свободы $3+2=5$
- при $T > 1000K$, энергии уже оказывается достаточно для возбуждения колебательных степеней свободы. (полностью-кет (молекулы раньше наступают диссоциацию молекулы на 2 атома))

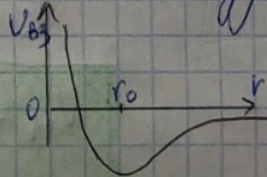
Газ Ван-дер-Ваальса

$$pV_m \neq RT \text{ (при } T = \text{const)}$$

при $p = 1000 \text{ атм}$. pV_m становится вдвое больше, чем предсказывает модель идеального газа (воз не "стигла")

Причины:

- собственный размер молекулы
- особый характер взаимодействия между молекулами (на малых расстояниях молекулы отталкиваются, на больших притягиваются)



$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1.42)$$

- ур-е Ван-дер-Ваальса (ур-е состояния 1 моля реального газа)

где a и b - константы Ван-дер-Ваальса

Если $V > V_{\text{молекулы}}$ $V_m = \frac{V}{\nu}$

Поправки:

- $\left(\frac{a}{V_m^2} \right)$ обусловлена силами притяжения между молекулами

Она имеет размерность давления и ее часто называют внутренним давлением

- b связано с собственным объемом молекулы, ее размерность $m^3/\text{моль}$

Пример:

Найти давление, при котором плотность углекислого газа при температуре $T = 300\text{ K}$ окажется равной $\rho = 500\text{ г/м}^3$.
Считать газ ван-дер-ваальсовским:

$$\left(p + \frac{v^2 a}{v^2}\right) \left(\frac{v}{v} - b\right) = RT$$

$$v = m/\mu \quad \mu/v = \rho$$

$$p = \frac{vRT}{v - b} - \frac{v^2 a}{v^2} = \frac{\rho RT}{\mu - \rho b} - \frac{a \rho^2}{\mu}$$

Затем подставим и получим $p \approx 80\text{ атм.}$

Энергия ван-дер-ваальсовского газа

$$U = \tilde{K} + U_{b3}, \quad \text{где } \tilde{K} - \text{суммарная кин. энергия молекул в Ц-системе (связанная с сосудом)}$$

$U_{b3} - \text{суммарная энергия взаимод. молекул (собств. пот. энергии)}$

$$U_{b3}: dA = -dU_{b3}$$

$$p_0 = a/v_m^2$$

$$d'A = -p_0 dV_m \quad (\text{т.к. газ расширяется} \Rightarrow d'A < 0)$$

$$d'A = -\frac{a}{v_m^2} dV_m = -d\left(-\frac{a}{v_m}\right)$$

$$U_{b3} = -\frac{a}{v_m} \quad (1.43)$$

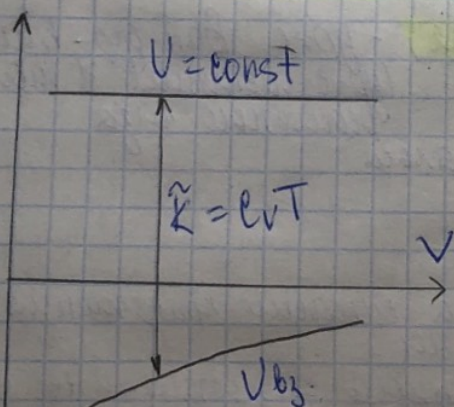
$$\text{при } v_m \rightarrow 0 \quad U_{b3} \rightarrow 0$$

$$\tilde{K} = C_v T$$

$$C_v = \frac{i}{2} R$$

$$V_m = C_v T - \frac{a}{V_m}$$

(1.44) - внутренняя энергия 1 моля ван-дер-ваальсова газа



Если газ расширяется в вакуум без теплообмена с окружающей средой, то $A = 0, Q = 0 \Rightarrow U = \text{const} \Rightarrow v \uparrow \Rightarrow T \downarrow$

Пример:

Найти приращение температуры 1 моля в-д-в. газа при расширении из объема V_1 до V_2 в теплоизолированном сосуде (газ был изолирован в объеме V_1 и в некот. момент переместился в V_2).

В этих условиях внутр. энергия газа $U = \text{const} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \Delta U = \nu C_V T - \nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 0,$$

где C_V - молярная теплоемкость.

$$\Delta T = \frac{\nu a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0 \quad \Rightarrow \text{т.е. температура } \downarrow.$$