ЛЕКЦИЯ 10. Молекулярная физика и термодинамика. Основное уравнение МКТ идеальных газов

Давыдов Василий Андреевич

доктор физико-математических наук, профессор,
davydov@mirea.ru

Молекулярная физика изучает системы, состоящие из огромного количества частиц (молекул) (миллионы миллиардов миллиардов и более)

Основные подходы к исследованиям:

1. Термодинамический. Система описывается т.н. термодинамическими параметрами – температурой, давлением, энергией и т.п.

2. Статистический. Вероятности, средние значения, отклонения от средних.

3 Вычислительный.

Идеальный газ

1. Молекулы состоят из материальных точек.

2. Молекулы не взаимодействуют на расстоянии а только при столкновениях, как упругие шарики.

Реальный газ похож на идеальный, если он:

1. Достаточно разрежен.
2. Достаточно нагрет

Термодинамические параметры. Уравнение состояния идеального газа

Идеальным газом называется газ, молекулы которого не взаимодействуют друг с другом на расстоянии и имеют малые собственные размеры. Состояние заданной массы m идеального газа определяется значениями трёх параметров: давления P, объёма V, и температуры T.

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

уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона)

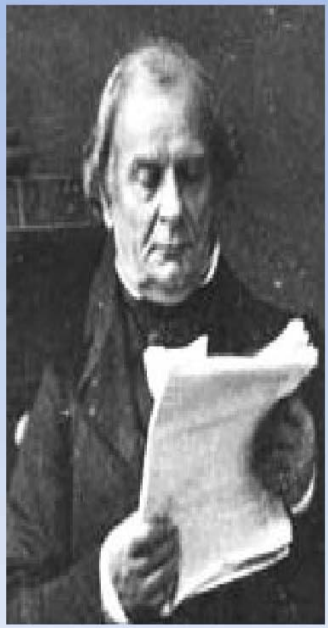
M - масса 1 моля газа, *R = 8,31 - универсальная газовая постоянная.*

Для одного моля газа уравнение состояния идеального газа примет вид:

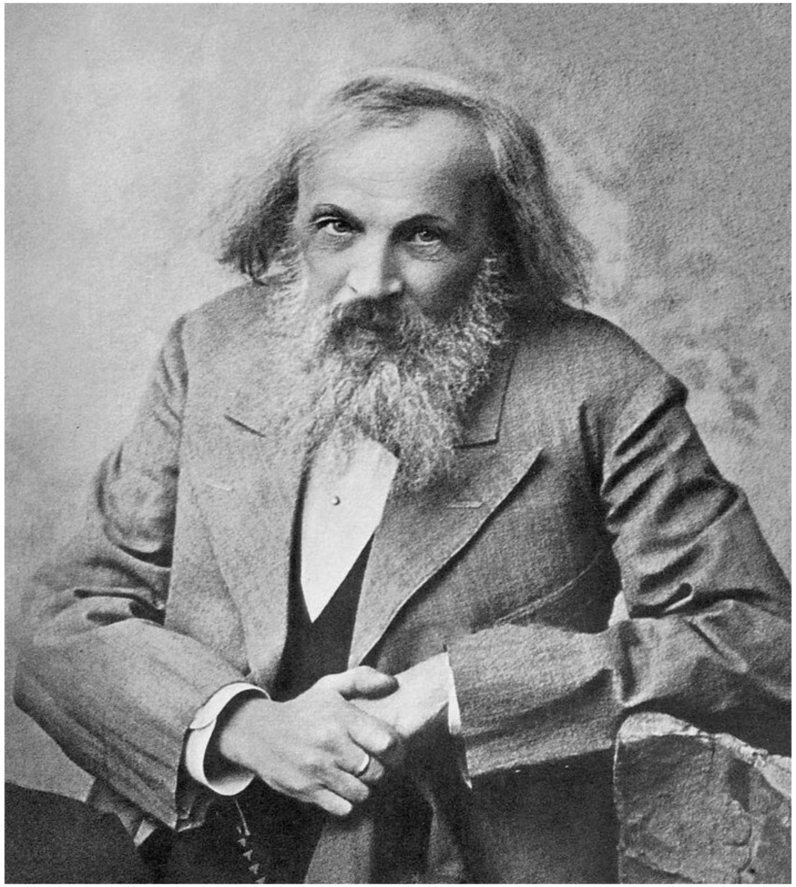
$$\frac{PV}{T} = R = const$$

уравнение Клапейрона

Клапейрон Бенуа Поль Эмиль



- (26.I.1799–28.I.1864)
- Французский физик, член Парижской АН (1858). Окончил Политехническую школу в Париже (1818). В 1820–30 работал в Петербурге в институте инженеров путей сообщения.



6 МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

$$pV = \nu N_A kT$$

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

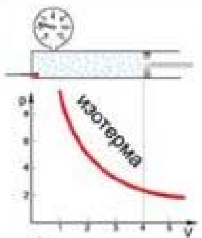
R-молярная газовая постоянная

$R = kN_A$

$R = 8{,}31$ Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$

ИЗОПРОЦЕССЫ

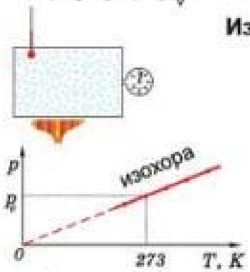
Изотермический процесс



$$T = const$$
$$pV = const$$

- закон Бойля-Мариотта

Изохорный процесс

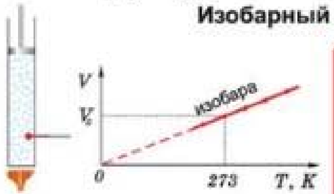


$$V = const$$
$$\frac{p}{T} = const$$
$$p = p_0 \alpha T$$

-закон Шарля

$\alpha = 1/273{,}15$ К$^{-1}$

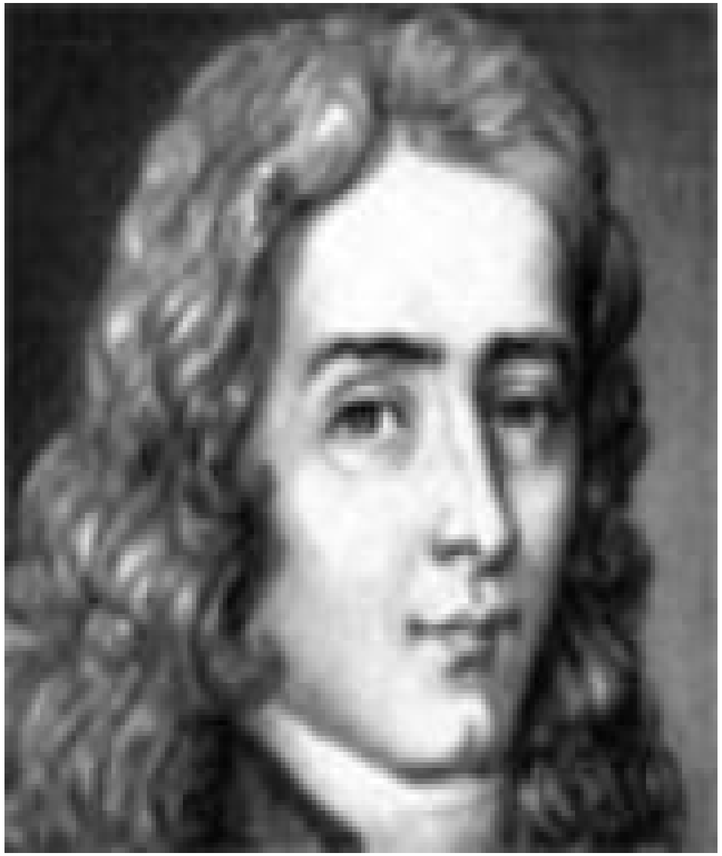
Изобарный процесс



$$p = const$$
$$\frac{V}{T} = const$$
$$V = V_0 \alpha T$$

-закон Гей-Люссака

$\alpha = 1/273{,}15$ К$^{-1}$




Другая запись уравнения Менделеева - Клапейрона

Разделим правую и левую часть (8.11) на объем V; тогда с учетом (8.10) уравнение состояния принимает вид:

$$p = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{N}{N_A} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{N}{V}\left(\frac{R}{N_A}\right) \cdot T. \qquad (8.12)$$

Учитывая, что $\frac{N}{V} = n$ - число атомов или молекул в единице объема, и вводя обозначение $\left(\frac{R}{N_A}\right) = k$, получим еще одну форму записи уравнения состояния идеального газа:

$$p = nkT, \qquad (8.13)$$

где $k = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

БОЛЬЦМАН
Людвиг
1844-1906

Основное уравнение МКТ

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t}.$$

Число молекул N_i, движущихся со скоростью v_i, которые достигают площадки ΔS, равно 1/6 их количества, находящегося в цилиндре с основанием ΔS и высотой $v\Delta t$. Если n_i - концентрация молекул со скоростью v_i, то:

$$N_i = \frac{1}{6} n_i \Delta S v_i \Delta t,$$

а импульс Δp_i, передаваемый единице площади стенки молекулами этого сорта, равен:

$$\Delta p_i = N_i \cdot 2m_0 v_i = \frac{1}{3} m_0 n_i v_i^2 \Delta t.$$

Все молекулы газа сообщают единице поверхности за время Δt импульс:

$$\Delta p = \frac{1}{3} m_0 \Delta t \sum_i n_i v_i^2,$$

$\sum_i n_i v_i^2$ - сумма квадратов скоростей всех n молекул, содержащихся в единице объема. Если разделить эту сумму на n, то получим среднее значение квадрата скорости молекул $\langle v^2 \rangle$ или квадрата среднеквадратичной скорости:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_i n_i v_i^2}{n}, \rightarrow \sum_i n_i v_i^2 = n \langle v^2 \rangle.$$

Давление газа на стенку сосуда определяется выражением:

$$p = \frac{F}{\Delta S} = \frac{\Delta p}{\Delta S \Delta t} = \frac{1}{3} m_0 \sum_i n_i v_i^2.$$

Или $$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v^2 \rangle.$$

Поскольку масса всех молекул одинакова, m_0 можно внести под знак среднего и представить выражение для p в виде:

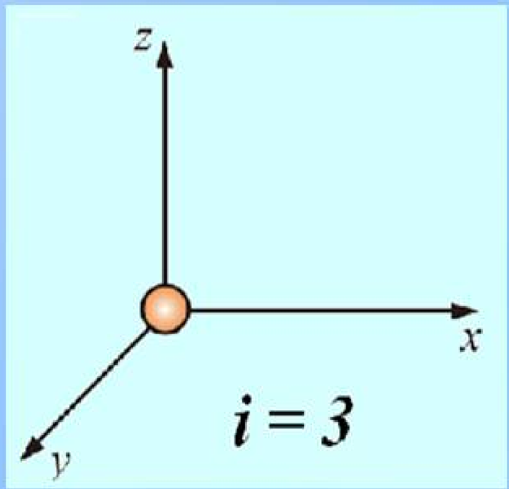
$$p = \frac{2}{3} n \langle \frac{m_o v^2}{2} \rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{пост.} \rangle \ ,$$

где $\langle \varepsilon_{пост.} \rangle$ - средняя энергия поступательного движения молекулы.

Из сравнения выражений $p = nkT$ и $p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon_{пост.} \rangle$, следует, что:

$$\langle \varepsilon_{пост.} \rangle = \frac{3}{2} kT.$$

Число степеней свободы молекулы



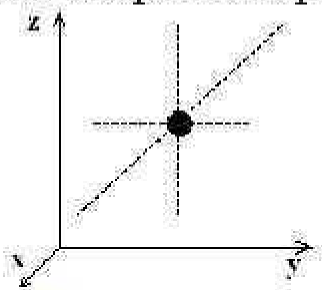
Числом степеней свободы i механической системы называется число независимых переменных (координат), определяющих положение тела в пространстве.

Положение материальной точки (одноатомной молекулы) определяется значением трех её декартовых координат x, y, z.

В соответствии с этим одноатомная молекула имеет три степени свободы

СТЕПЕНИ СВОБОДЫ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ

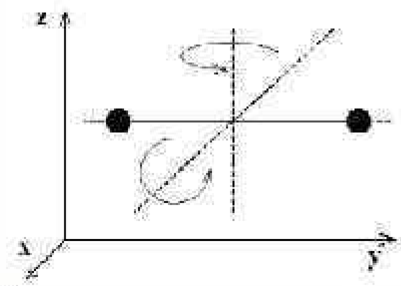
Число степеней свободы – это количество независимых переменных, однозначно определяющих положение тела в пространстве, или это число независимых движений, благодаря которым тело обладает кинетической энергией.



Одноатомная молекула **(*материальная точка*)**

$\boxed{i = 3}$

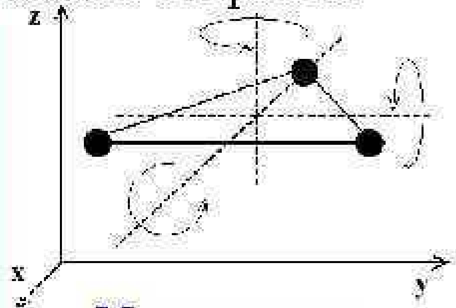
(три поступательных степени свободы)



Двухатомная молекула **(*две материальные точки с жесткой связью*)**

$\boxed{i = 5}$

(три поступательных и две вращательных степени свободы)

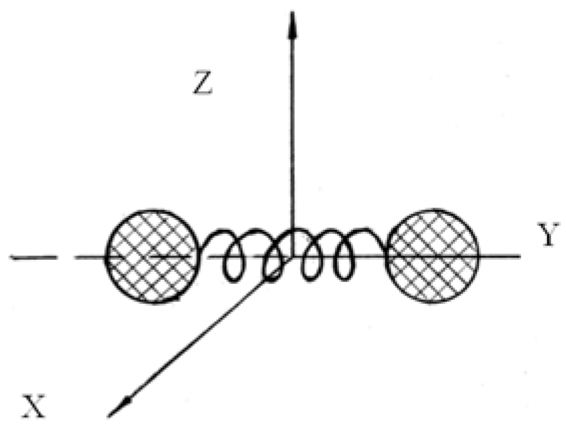


Многоатомная молекула **(*материальные точки с жесткой связью*)**

$\boxed{i = 6}$

(три поступательных и три вращательных степени свободы)

Колебательные степени свободы



$i = 6 = 3 + 2 + 1$

Закон распределения энергии молекулы по степеням свободы

- Итак, на **поступательное движение** приходится три степени свободы, то:

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

на одну поступательную степень свободы в среднем приходится энергия:

$$\langle E_{кин0} \rangle = \frac{1}{2}kT$$

- **Возникает вопрос:** Какая энергия в среднем приходится на вращательную степень свободы?
- В классической статистической физике выводится **закон (теорема) Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы**:
  - для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, **на каждую поступательную и вращательную степени свободы** приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная ***(1/2)kT***.
- Тогда **кинетическая энергия одной молекулы, с жестко связанными атомами**:

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

где i – число степеней свободы.

- Естественно, что **жесткой связи между атомами не существует**, поэтому **для реальных молекул** необходимо учитывать также **степени свободы колебательного движения**.
- **Колебательная степень** обладает **вдвое большей энергией** потому, что на неё приходится не только кинетическая, но и потенциальная энергия, причём средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы.
- Поэтому на каждую **колебательную** степень свободы – в среднем приходится энергия равная ***kT***.
- Тогда **полное число степеней свободы** для молекулы га

$$i = i_{пост} + i_{вращ} + 2i_{колеб}$$

+8

Внутренняя энергия идеального газа

Внутренняя энергия тела включает:

- Энергию хаотического теплового движения молекул;
- Потенциальную энергию взаимодействия молекул;
- Внутримолекулярную энергию.

Внутренняя энергия идеального газа складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул (поступательного и вращательного) и энергии колебательного движения атомов в молекуле. Если газ состоит из N молекул, то для внутренней энергии идеального газа U справедливо выражение:

$$U = N\langle\varepsilon\rangle = N\frac{i}{2}kT \quad .$$

Так как $k = \dfrac{R}{N_A}$, то $U = \dfrac{N}{N_A}\dfrac{i}{2}RT$. Учтем, что $\dfrac{N}{N_A} = \dfrac{m}{\mu}$ (здесь m – масса газа, μ - масса моля газа). Тогда, окончательно, для внутренней энергии идеального газа можно записать:

$$U = \frac{m}{\mu}\frac{i}{2}RT$$

Она зависит только от температуры и числа степеней свободы

Спасибо за внимание!