

ЛЕКЦИЯ 7-8 (4)

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Содержание лекции

Молекулярно-кинетическая теория газов

Газовые законы

Функция распределения молекул по скоростям

Распределение энергии по степеням свободы

Распределение Больцмана

Молекулярно-кинетическая теория газов

В молекулярной физике хаотическое движение совокупности молекул качественно отличается от механического движения и подчиняется статистическим закономерностям. Поэтому в молекулярно-кинетической теории количественные закономерности устанавливаются статистическим методом, в котором рассматриваются лишь средние значения величин, характеризующих данную совокупность молекул, т.е. пользуются статистическими закономерностями. В статистической физике, рассматривается конкретная молекулярная модель и к ней, применяются математические методы статистики, основанные на теории вероятностей.

Молекулярно-кинетическая теория газов основывается на небольшом числе общих представлений, важнейшими из которых являются:

- 1) газ состоит из мельчайших частиц - атомов или молекул, находящихся в непрерывном движении;
- 2) в любом, даже очень малом объёме, к которому применимы выводы молекулярно-кинетической теории, число молекул очень велико;
- 3) размеры молекул малы, по сравнению с расстояниями между ними;
- 4) молекулы газа свободно движутся между двумя последовательными взаимодействиями друг с другом или со стенками сосуда, в котором он находится. Силы взаимодействия между молекулами, кроме моментов соударения, пренебрежимо малы. Соударения молекул происходят без потерь механической энергии, т.е. по закону абсолютно упругого удара;
- 5) при отсутствии внешних сил молекулы газа распределяются равномерно по всему объёму;
- 6) направления и значения скоростей молекул газа самые различные.

Равновесным состоянием системы называется такое, при котором все параметры системы имеют определённые значения, остающиеся постоянными при неизменных внешних условиях. Под внутренней энергией системы понимается кинетическая энергия хаотического движения молекул, потенциальная энергия их взаимодействия и внутримолекулярная энергия, т.е. энергия системы без учёта кинетической энергии её в целом (при движении) и потенциальной энергии во внешнем поле. Внутренняя энергия является функцией состояния.

Модель идеального газа.

Идеальный газ - теоретическая модель газа, в которой

-не учитывается взаимодействие частиц газа (средняя кинетическая энергия частиц много больше энергии их взаимодействия);

-размеры молекул идеального газа малы по сравнению с расстояниями между ними;

-суммарный собственный объем молекул такого газа мал по сравнению с объемом сосуда. Силы взаимодействия между молекулами настолько малы, что движение молекул от столкновения до столкновения происходит по прямолинейным отрезкам.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v_{kv}}^2 = \frac{2}{3} n \overline{E_k}, \quad (4.1)$$

где n – концентрация молекул.

Уравнение состояния идеального газа

$$p = nkT,$$

где k – постоянная Больцмана.

Уравнение Менделеева-Клапейрона — это уравнение в МКТ, связывающее все четыре ТД-параметра идеального газа, имеет вид:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (4.2)$$

Здесь $R = 8,31$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная.

Объединённый газовый закон (уравнение Клапейрона)

Если масса газа в процессе изменения его состояния остаётся постоянной то, получаем равенство, связывающее три оставшихся ТД-параметра и называемое объединённый газовый закон или уравнение Клапейрона:

$$\frac{pV}{T} = const. \quad (4.3)$$

Газовые законы

Закон Авогадро

Количество вещества ν — физическая величина, определяемая числом специфических структурных элементов — молекул, атомов или ионов, из которых состоит вещество.

Единица количества вещества $[\nu] = \text{моль}$ — количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов (молекул), сколько их содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

В одном моле различных веществ содержится одно и то же число молекул $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} (\text{моль})^{-1}$, называемое числом Авогадро.

Моли любых газов при одинаковой температуре и давлении занимают одинаковые объемы.

Единица молярной массы $[\mu] = \text{кг/моль}$ (килограмм на моль).

Закон Дальтона

Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений входящих в неё газов:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad \text{или} \quad p = \sum p_i$$

(Закон Дальтона)

Парциальным называется давление, которое производил бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объёму смеси при той же температуре.

Функция распределения молекул по скоростям

В состоянии термодинамического равновесия в газе устанавливается некоторое стационарное равновесное состояние, когда число молекул в заданном интервале скоростей сохраняется постоянным. Функция распределения молекул по скоростям

$$f(v) = \frac{dN}{Nd v} \quad (4.4)$$

где dN — число молекул, скорости которых заключены в интервале dv (от v до $v + dv$), N — общее число молекул.

Закон Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям

$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}$	(4.5)
---	-------

Конкретный вид функции распределения зависит от рода газа и температуры. На рисунке 4.1 представлен вид этой зависимости

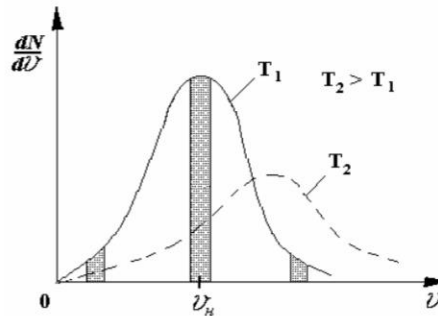


Рисунок 4.1 — Кривая зависимости функции распределения.

Состояние газа характеризуют три скорости: наиболее вероятная, средняя квадратичная и средняя арифметическая скорость. Зависимость имеет выраженный максимум, в точке $v = v_n$. Значение v_n называют наиболее вероятной скоростью.

Статистическая физика оперирует следующими видами скоростей:

Среднеквадратичная — $v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$

Наиболее вероятная — $v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$

Средняя арифметическая — $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{3kT}{\pi m_0}}$

Проанализируем эту зависимость.

Если выделить три одинаковых по ширине интервала скоростей в области малых скоростей, в окрестности наивероятнейшей скорости и в области больших скоростей, как показано на рисунке, то можно сделать следующие выводы:

1. Число молекул, имеющих малые скорости, относительно мало.
2. Число молекул, имеющих очень большие скорости, относительно мало.
3. Большая часть молекул движется со скоростями, близкими к наивероятнейшей.

Распределение энергии по степеням свободы

Число независимых координат, необходимых для полного описания положения системы в пространстве, называется числом степеней свободы (i). Так, например, движение точки, совершающей перемещение по всей области пространства в любой момент времени будет полностью описано тремя координатами, т. е. она обладает тремя степенями свободы ($i=3$). Если на характер изучаемого движения накладывать некоторые ограничения, то число степеней свободы уменьшается. Так для описания движения точки по поверхности необходимо задать две независимые координаты, т.е. движущаяся по поверхности точка имеет две степени свободы ($i = 2$). Точка, совершающая движение по прямой, имеет одну степень свободы ($i = 1$). В общем случае точка или система точек наряду с поступательным движением может одновременно участвовать во вращательном и колебательном движениях. Общее число степеней свободы в этом случае будет равно

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + i_{\text{колеб}}$$

По аналогии с механическими системами, каждой молекуле, каждому атому газа можно приписать определённое число степеней свободы, рассматривая при этом их как материальные точки. Так, одноатомная молекула газа имеет только три степени свободы поступательного движения ($i = 3$); двухатомная при упругой связи – шесть степеней свободы ($i = 6$), а при жёсткой связи - пять степеней свободы ($i = 5$); трёхатомная молекула при жёсткой связи между атомами имеет шесть степеней свободы ($i = 6$).

На любую степень свободы приходится в среднем одинаковая энергия, а молекула, обладающая i степенями свободы, будет обладать энергией $\langle \varepsilon_1 \rangle = \frac{1}{2} kT$. Данное утверждение называют теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы (**теорема Больцмана**).

Распределение Больцмана

Распределение Больцмана для частиц во внешнем потенциальном поле:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}}, \quad (4.6)$$

где n – концентрация частиц в точках поля, где потенциальная энергия частицы равна E_p , n_0 – концентрация частиц в точках поля, где $E_p=0$.

Из полученной формулы видно, что с понижением температуры, число молекул на высотах h не равных нулю, убывает и при $T \rightarrow 0$, оно равно нулю. Таким образом, при температуре $T = 0$ все молекулы газа расположились бы у поверхности Земли. При $T \rightarrow \infty$, n слабо убывает с высотой, так что все молекулы оказываются почти равномерно распределенными по высоте. Молекулы располагаются с большей плотностью там, где меньше их потенциальная энергия, и, наоборот, с меньшей плотностью там, где их потенциальная энергия больше. Больцман показал, что такое распределение молекул справедливо не только в случае потенциального поля тяготения Земли, но и в любом силовом потенциальном поле.