

Молекулярная физика и термодинамика

Молекулярная физика изучает строение и свойства вещества основываясь на молекулярно-кинетических представлениях...
...используя статистический метод, объясняет экспериментально наблюдаемые свойства тел...

Термодинамика, основываясь на фундаментальных законах (начала термодинамики), изучает макроскопические свойства тел и явлений природы,...

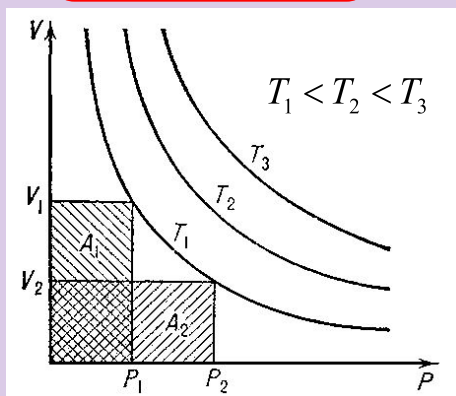
1. Экспериментальные газовые законы. Уравнение состояния идеального газа.

Состояние массы газа m определяется значениями трех параметров: давления p , объема V и температуры t .

З-н Бойля-Мариотта

$$m = \text{const} \quad t^\circ = \text{const}$$

$$pV = \text{const}$$



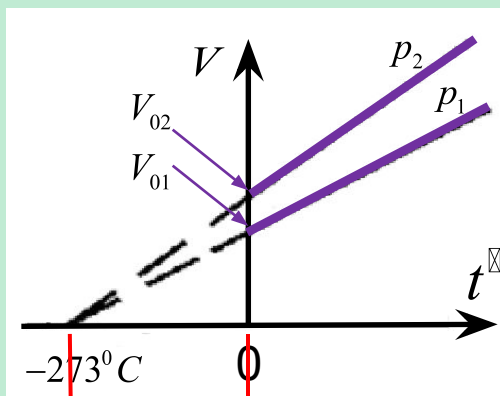
Изотермический процесс...
Изотермы...

$$t_1^\circ < t_2^\circ < t_3^\circ$$

З-н Гей-Люссака

$$m = \text{const} \quad p = \text{const}$$

$$V = V_0(1 + \alpha t^\circ)$$



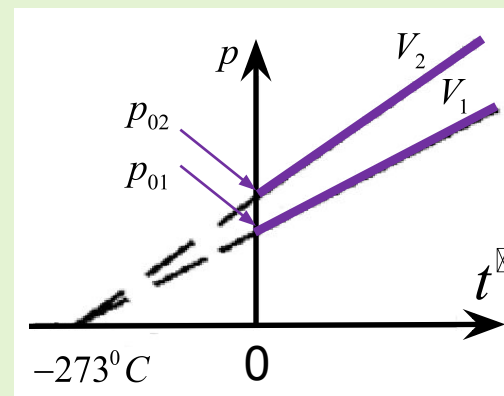
Изобарический процесс...
Изобары...

$$p_1 < p_2$$

З-н Шарля

$$m = \text{const} \quad V = \text{const}$$

$$p = p_0(1 + \alpha t^\circ)$$

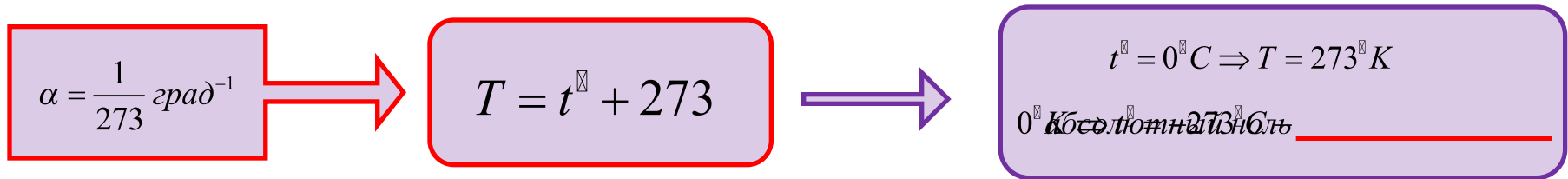


Изохорический процесс...
Изохоры...

$$V_1 < V_2$$



T – абсолютная температура (по шкале Кельвина)



Идеальный газ – газ, подчиняющийся газовым законам Бойля – Мариотта, Гей-Люссака и Шарля.

Для реальных газов эти законы справедливы при не слишком низких температурах и невысоких давлениях.

З-н Бойля-Мариотта

$$m = \text{const}; T = \text{const}$$

$$pV = \text{const} \quad \left| \times \frac{1}{T} \right.$$

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

З-н Гей-Люссака

$$m = \text{const}; p = \text{const}$$

$$V \sim T \rightarrow \frac{V}{T} = \text{const} \quad \left| \times p \right.$$

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$

З-н Шарля

$$m = \text{const}; V = \text{const}$$

$$p \sim T \rightarrow \frac{p}{T} = \text{const} \quad \left| \times V \right.$$

$$\frac{pV}{T} = \text{const}$$



Объединенный
газовый закон

Закон Авогадро:

Киломоли всех газов, содержащие $N_A = 6,02 \cdot 10^{26}$ молекул (число Авогадро), занимают при одинаковых условиях (т.е. при одинаковых давлении и температуре) одинаковый объем.



При «нормальных» условиях ($t^\circ = 0^\circ C$, $p = 1,01 \cdot 10^5$)
объем киломоля любого газа равен

$$22,4 \frac{м^3}{кмоль}$$

$$\frac{Дж_{км}}{град} = R = \frac{1,01 \cdot 10^5 \frac{Н}{м^2} \cdot 22,4 \frac{м^3}{кмоль}}{273 \text{ град } кмоль} = 8,31 \cdot 10^3 \frac{Дж}{град \cdot кмоль}$$



Универсальная
газовая
постоянная

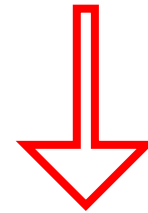
$$R = 8,31 \cdot 10^3 \frac{Дж}{град \cdot кмоль}$$

Для 1 киломоля газа, занимающего объем $V_{км}$: $\Rightarrow \frac{pV_{км}}{T} = R \Rightarrow pV_{км} = RT$

Для Z киломолей газа, занимающего объем $V = Z \cdot V_{км}$: $\Rightarrow pV = ZRT = \frac{m}{\mu}RT$

масса газа

μ – масса 1 киломоля газа

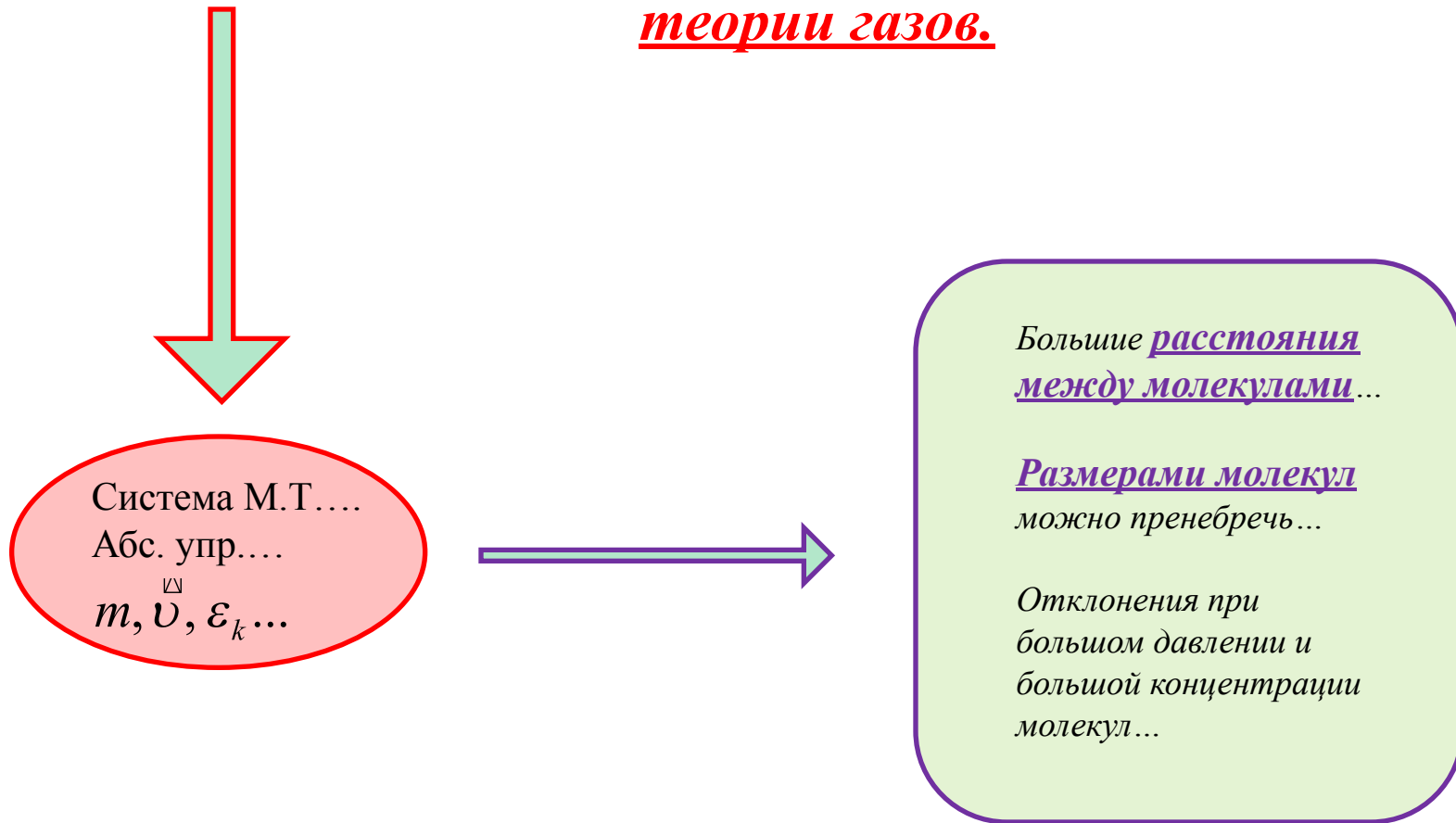


Уравнение состояния идеального газа
Уравнение Клапейрона - Менделеева



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

2. Идеальный газ. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.



Рассмотрим поток одинаковых частиц (m , $\vec{v}$), летящих перпендикулярно стенке ...

ΔS - площадь элемента поверхности стенки...

Пусть $\vec{v} = \text{const}$

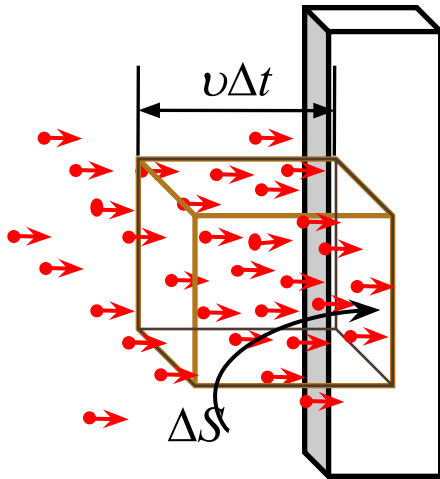
Выделим объём $\Delta V = \Delta S v \Delta t$



На ΔS за Δt прилетит N молекул:

$$N = n \Delta V = n \Delta S v \Delta t$$

n – концентрация молекул



По закону изменения импульса при абс. упр. ударе стенке будет передан за время Δt импульс:

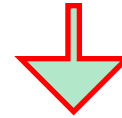
$$2Nm v = \bar{F} \Delta t$$

$$2(n \Delta S v \Delta t) m v = \bar{F} \Delta t$$

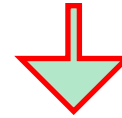
Давление на стенку:

$$p = \frac{\bar{F}}{\Delta S} = \frac{2Nm v}{\Delta t \Delta S} = 2nm v^2$$

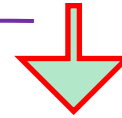
Хаотическое движение молекул: все направления движения равновероятны.



В направлении нормали к стенке движется 1/6 часть молекул.

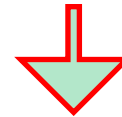


$$p = 2nm\overline{v^2} \Rightarrow p = \frac{1}{6} 2nm\overline{v^2} = \frac{1}{3} nm\overline{v^2} = \frac{2}{3} n \frac{m\overline{v^2}}{2}$$

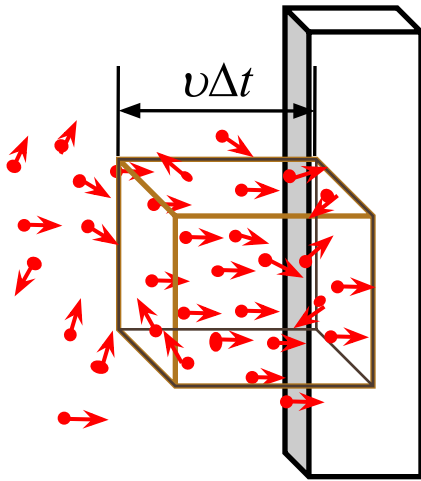


$$p = \frac{2}{3} n \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon}$$

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon}$$



Давление равно двум третям кинетической энергии поступательного движения молекул, заключенных в ед. объёма



Учет распределения скоростей молекул по величине

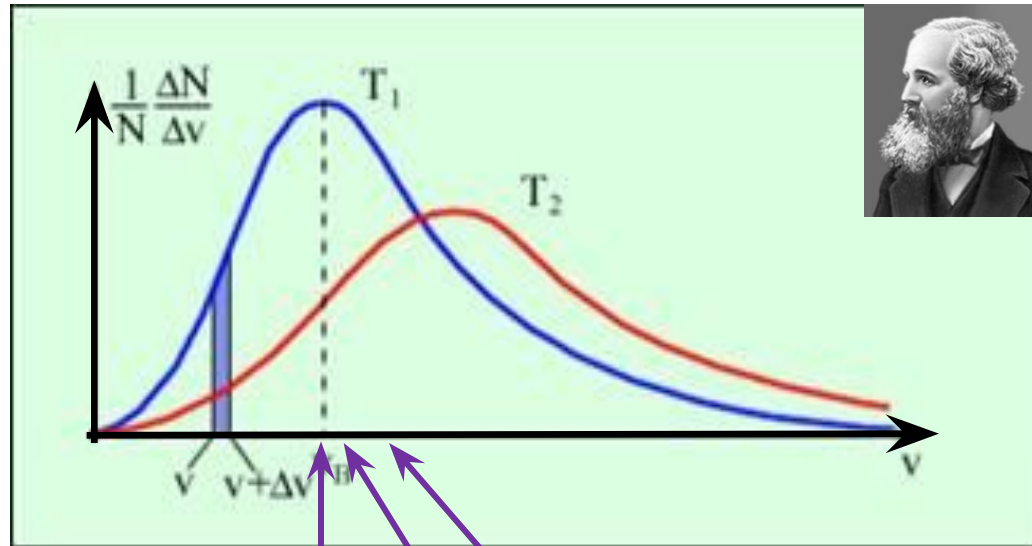
Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов

$\overline{v^2}$ - Средняя квадратичная скорость молекулы

$\overline{\varepsilon}$ - Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы

Распределение молекул газа по величине скорости (распределение Максвелла)

$$f(v) = \frac{\Delta N_v}{N \Delta v}$$



$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$
$$v_{\text{ср. кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

3. Энергия поступательного движения молекулы идеального газа.
Равнораспределение энергии по степеням свободы.

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon} \quad \longrightarrow \quad \text{Для 1 киломоля} \quad p = \frac{2}{3} \frac{N_A}{V_{\text{км}}} \bar{\varepsilon} \quad \longrightarrow \quad p V_{\text{км}} = \frac{2}{3} N_A \bar{\varepsilon}$$

$$\left[\begin{array}{l} p V_{\text{км}} = \frac{2}{3} N_A \bar{\varepsilon} \\ p V_{\text{км}} = RT \end{array} \right] \longrightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k T \longrightarrow \boxed{\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k T}$$

$$k = \frac{\text{Дж}}{\text{град}} = \frac{8,31 \cdot 10^3}{6,02 \cdot 10^{26}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ —}$$

Постоянная Больцмана

Абсолютная температура – величина, пропорциональная средней энергии молекулы

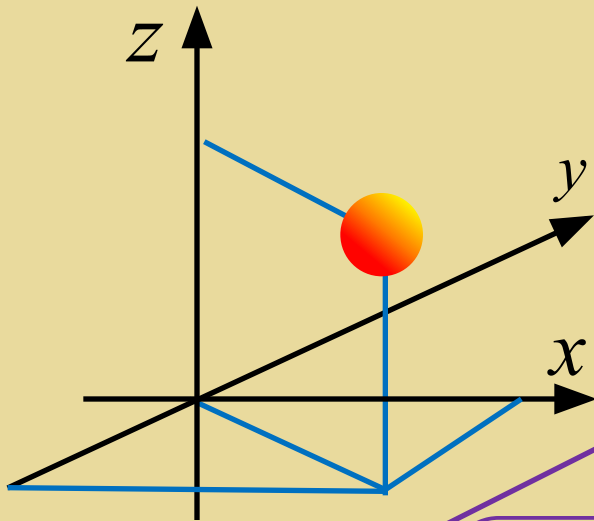
$\bar{\varepsilon}$
не зависит от массы молекулы

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$$

Учитывает только энергию
поступательного движения молекулы
Вращение.....??????
Колебания.....??????

Новое понятие

Число степеней свободы молекулы – это
число независимых координат, необходимых для
однозначного определения ее положения в пространстве.

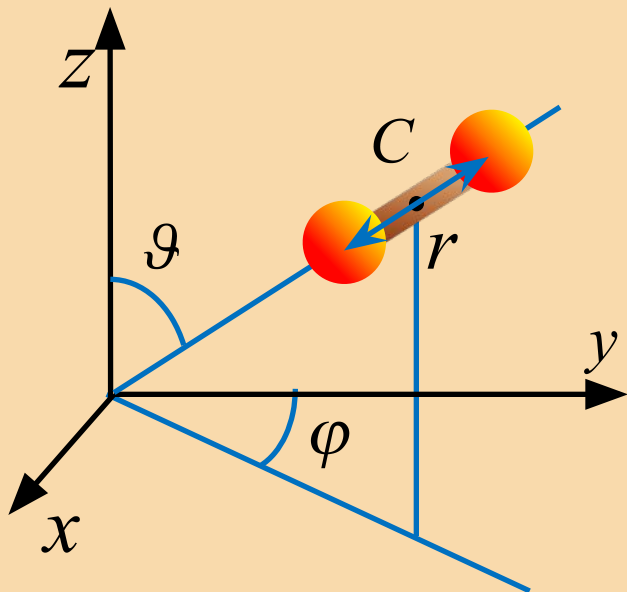


Одноатомная молекула (М.Т.) имеет
3 степени свободы (x, y, z)
3 поступательные ст.св.
3 равноценных ст.св.
На каждую ст.св.
приходится:

$$i = 3$$

$$\frac{1}{3}\bar{\varepsilon} = \frac{1}{3}\left(\frac{3}{2}kT\right) = \frac{1}{2}kT$$

$$\frac{1}{2}kT$$



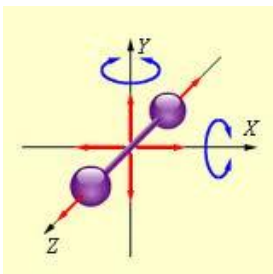
Двухатомная молекула имеет
3 поступательные ст.св.: положение
 центра тяжести (x, y, z) молекулы
2 вращательных ст.св. (θ, φ)

$$i = 5$$

Жесткая связь
 $r = \text{const}$

Трехатомная молекула;
абс.тв.тело имеют

$$i = 6$$



Теорема о равнораспределении энергии по степеням свободы:

на каждую степень свободы молекулы в среднем приходится
одинаковая кинетическая энергия, равная

$$\frac{1}{2}kT$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT$$



$$i = n_{\text{пост}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{колеб}}$$

МОЛЕКУЛА	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			<i>i</i>
		поступательное движение	вращательное движение	колебательное движение	
Одноатомная		3			3
Двухатомная	жесткая	3	2		5
Двухатомная	упругая	3	2	1	7
С числом атомов три и выше	жесткая	3	3		6

