Молекулярно-кинетическая теория газов.
Явления переноса

Молекулярно-кинетическая теория

Основные положения МКТ:

1) *все вещества состоят из микроскопических частиц (атомов и молекул), эти частицы находятся в постоянном хаотическом движении;*
2) *любой малый объем вещества, рассматриваемый в МК теории, содержит огромное количество частиц;*
3) *средние расстояния между частицами значительно превосходят их размеры;*
4) *рассматриваются только абсолютно упругие соударения частиц;*
5) *в отсутствие внешних сил частицы распределены в пространстве равномерно;*
6) *модуль скорости любой частицы принимает значения от нуля до бесконечности.*

Бро(*а*)уновское движение

Споры растений, помещенные в жидкость, хаотически колеблются или перескакивают с места на место (Brown, 1827). С тех пор данное явление рассматривается как экспериментальное подтверждение молекулярной структуры жидкостей.

Средне-арифметическая скорость молекул, находящихся в неком объеме:

$$\overline{v}_x = \frac{v_1 + v_2 + \ldots + v_n}{N/3} = \frac{\sum_{i=1}^{N/3} v_i}{N/3}$$

Средне-квадратичная скорость (более информативна, т.к. не равна нулю, если половина молекул движется в одну сторону, а другая – в противоположную) тех же молекул:

$$\bar{v}_x^2 = \frac{\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2 + \ldots + \bar{v}_n^2}{N/3} = \frac{\sum_{i=1}^{N/3} \bar{v}_n^2}{N/3} \neq 0$$

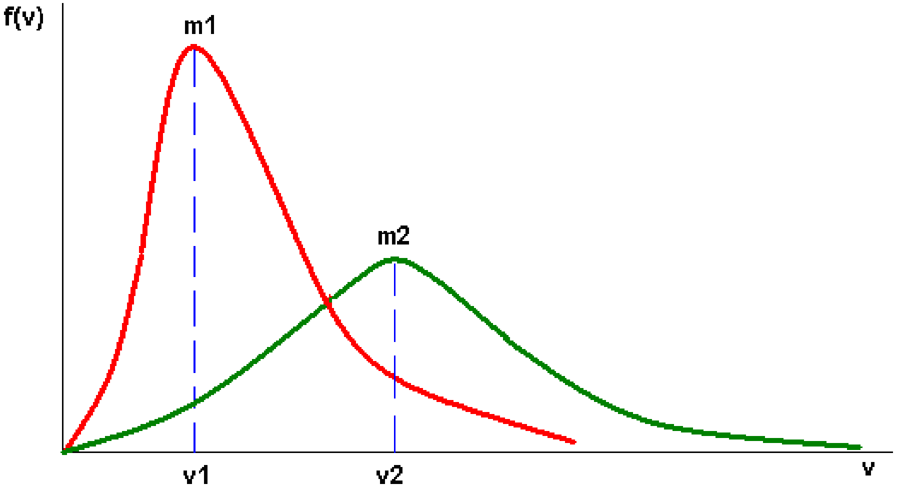
Распределение молекул газа по скоростям

Какое количество молекул газа имеют значения скоростей в данном направлении, лежащие в интервале между v и dv? Ответ (Дж.К.Максвелл, 1859):

$$dN(v) = f(v) \cdot N \cdot dv$$

функция распределения:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$



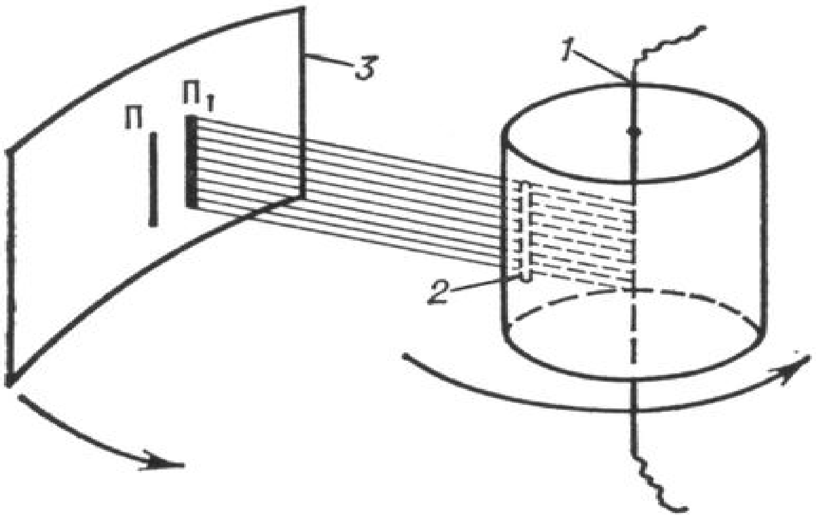
наиболее вероятная скорость:

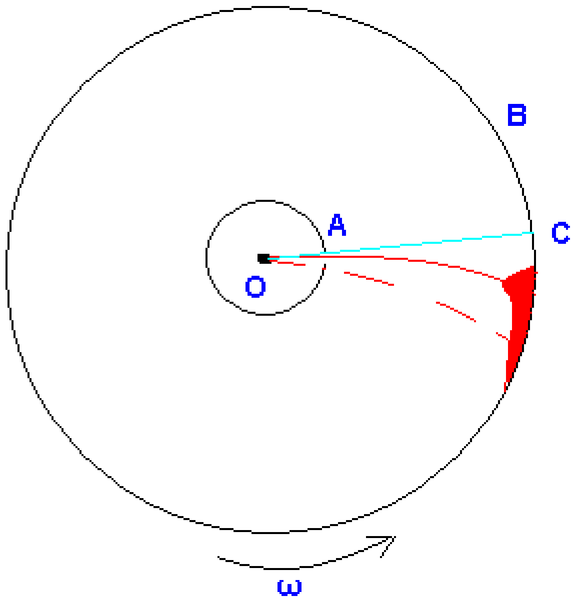
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2kN_A T}{N_A m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

средняя скорость:

$$v_{mean} = \frac{\sum_{i=1}^{N} v_i}{N} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

Опыт Штерна (1920)

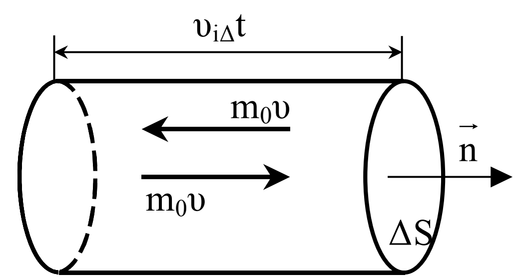




Основное уравнение МКТ (Клаузиус, 1857)

Число молекул вида i, долетающих до правой стенки цилиндра за время Δt равно:

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



Изменение импульса этих молекул при ударе о стенку:

$$\left|\Delta\left(mv_i\right)\right| = \left|-mv_i - mv_i\right| = 2mv_i$$

Полный момент силы, действующий на правую стенку площадью ΔS за время Δt со стороны молекул сорта i :

$$F_i \cdot \Delta t = \Delta N_i \cdot 2mv_i = \frac{1}{6} n_i \Delta S \Delta t v_i \cdot 2mv_i = \frac{2}{3} n_i \frac{mv_i^2}{2} \Delta S \Delta t = \frac{2}{3} n_i \varepsilon_i \Delta S \Delta t$$

где $\varepsilon_i = {mv_i^2}/{2}$ - кинетическая энергия одной молекулы. Тогда

$$\frac{F}{\Delta S} = p = \frac{2}{3} E = \frac{2}{3} N \overline{\varepsilon}$$

Основное уравнение МКТ (продолжение)

Таким образом, давление, которое оказывает газ на стенки сосуда, равно двум третям средней кинетической энергии поступательного движения молекул, находящихся в сосуде:

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

Умножим обе части этого уравнения на молярный объем:

$$pV_\mu = \frac{2}{3} N V_\mu \overline{\varepsilon} = \frac{2}{3} N_A \overline{\varepsilon}$$

но по закону Бойля-Мариотта: $pV_\mu = RT$, так что $\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$.

То есть **абсолютная температура идеального газа пропорциональна средней кинетической энергии поступательного движения его молекул.**

$$p = \frac{2}{3} N \overline{\varepsilon} = \frac{2}{3} N \frac{3}{2} kT = NkT$$

Для смеси газов в общем сосуде общее давление равно сумме парциальных давлений (Дал(ь)тон):

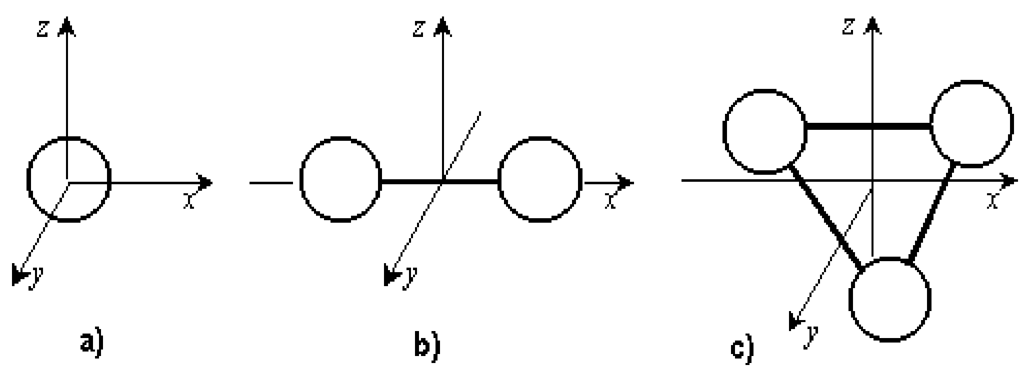
$$p = NkT = kT \sum_{i=1}^{k} n_i = \sum_{i=1}^{k} p_i$$

Распределение энергии молекул по степеням свободы

Число степеней свободы молекулы (совокупности молекул) – это число независимых координат, описывающих ее (их) движение.

В силу хаотического характера движения молекул, предполагается, что на каждую степень свободы поступательного и вращательного движения приходится одинаковая энергия, равная

$$\bar{\varepsilon}_j = \frac{\bar{\varepsilon}}{3} = \frac{1}{2}kT$$



В расчете на один моль – в N_A раз больше:

$$U_\mu = N_A \cdot \bar{\varepsilon} = \frac{j}{2} N_A \cdot kT = \frac{j}{2} RT$$

Это и есть выражение для внутренней энергии моля идеального газа.

Распределение Больцмана

Как гравитация влияет на концентрацию молекул газа?

Действие силы тяжести компенсируется разностью давлений на разных высотах:

$$dp = (p + dp) - p = -\rho g dh$$

плотность – из уравнения состояния: $\rho = \dfrac{m}{V} = \dfrac{\mu p}{kT}$

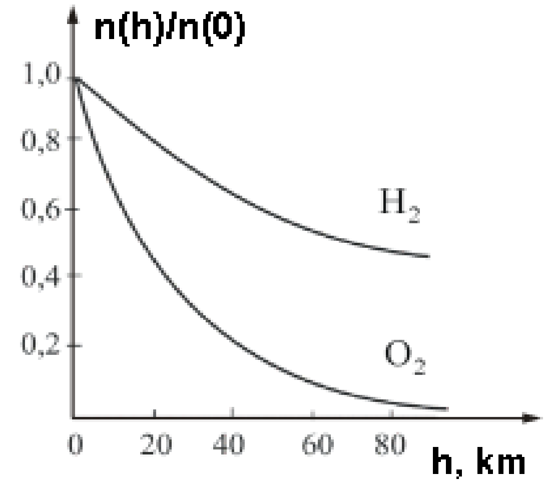
получается дифференциальное уравнение: $dp = -\dfrac{\mu p g}{kT} dh$

Решение имеет вид (барометрическая формула):

$$p(h) = p(0) \cdot e^{-\frac{\mu g h}{kT}}$$

или для концентрации (ф-ла Больцмана):

$$n(h) = n(0) \cdot e^{-\frac{\mu g h}{kT}}$$



Формула Больцмана широко применяется для систем с несколькими энергетическими уровнями.

Она дает вероятность заполнения данного уровня.

Явления переноса. Диффузия

Явления переноса – необратимые процессы в термодинамически неравновесной системе, приводящие к выравниванию неоднородных параметров системы (равновесию).

Средняя длина свободного пробега молекулы газа равна

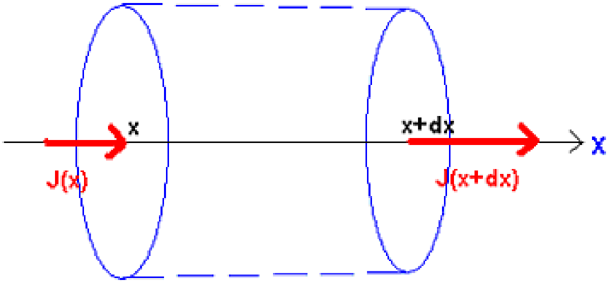
$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\pi d^2 n}$$

Диффузия (перенос массы) из области с большей в область с меньшей концентрацией c описывается **законом Фика:**

$$J = -D\frac{dc}{dx}$$

скорость изменения концентрации в цилиндрике на рисунке пропорциональна разности между потоками выходящих и входящих молекул:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\left[J(x+dx) - J(x)\right] \approx -\frac{\partial J}{\partial x} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$



так получаем уравнение диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \text{где} \qquad D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$$

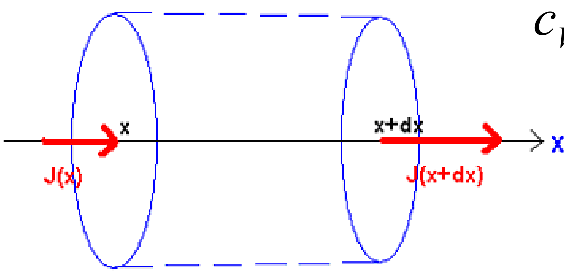
Явления переноса. Теплопроводность и вязкость

Аналогично для изменения энергии газа при его нагреве при постоянном объеме запишем:

$$dQ = c_V \rho dT$$

При теплообмене через донышки цилиндра это количество теплоты равно разности втекающего и вытекающего потоков тепла:

$$J(x) - J(x+dx) \approx -\frac{\partial J}{\partial x}dx$$, где поток $J = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}$ (эксперимент) =>



$$c_V \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$ => уравнение теплопроводности:

$$\boxed{c_V \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}}$$ или $$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}}$$

$\kappa = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho c_v$ - коэфф. теплопроводности,

$\chi = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$ - коэфф. температуропроводности

Вязкость (перенос импульса) подчиняется **закону вязкого трения Ньютона:**

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}, \qquad \eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} = D\rho$$