

Распределения Максвелла и Больцмана очень похожи:

$$dW_{\text{Больцман(Максвелл)}} = \frac{1}{Z_{B(M)}} \exp\left(-\frac{\text{энергия}}{kT}\right) d\mathbf{r}(\mathbf{v})$$

И из одного следует другое – просто из закона сохранения энергии

Распределение Максвелла – Больцмана

Вероятности в пространстве координат и скоростей независимы и поэтому перемножаются:

$$dW(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = dW_B(\mathbf{r})dW_M(\mathbf{v}) = \frac{1}{Z_B} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right) d\mathbf{r} \frac{1}{Z_M} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\mathbf{v}$$

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}$$

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r})$$

$$dW(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad Z = m^3 Z_B Z_M$$

Распределение Максвелла – Больцмана

$$dW = 1 / Z \exp(-E / kT) d\Gamma,$$

$$d\Gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

$$\int dW = 1$$

Статсумма

$$\begin{aligned} Z &= \int \exp(-E / kT) d\Gamma = \\ &= \int \exp(-U(\mathbf{r}) / kT) d\mathbf{r} \int \exp(-p^2 / 2mkT) d\mathbf{p} \end{aligned}$$

Нахождение средней энергии с помощью статсуммы

$$Z = \int \exp(-E/kT) d\Gamma.$$

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int E \exp(-E/kT) d\Gamma = \frac{1}{Z} \int E \exp(-\beta E) d\Gamma$$

$$(\beta = 1/kT)$$

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \int \exp(-\beta E) d\Gamma = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

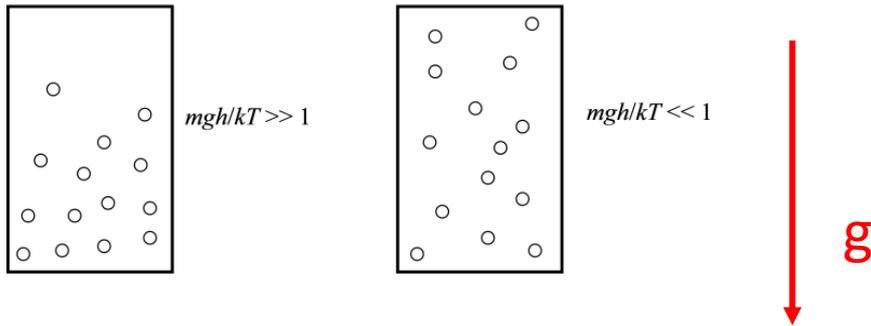
Пример: расчет средней кинетической энергии молекулы в отсутствие сил тяжести, $U(\mathbf{r}) = 0$. Распределение Максвелла-Больцмана сводится к распределению Максвелла:

$$dW(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right) d\mathbf{p}$$

$$Z_M = (2\pi kTm)^{3/2}$$

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z_M}{\partial T} = \frac{3}{2} kT$$

Еще пример: молекулы в сосуде в поле сил тяжести

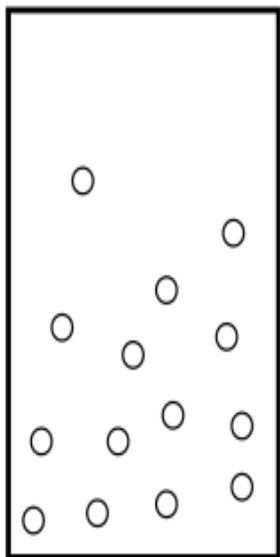


$$dW(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} \exp(-mgz / kT) S dz \exp(-p^2 / 2mkT) d\mathbf{p}$$

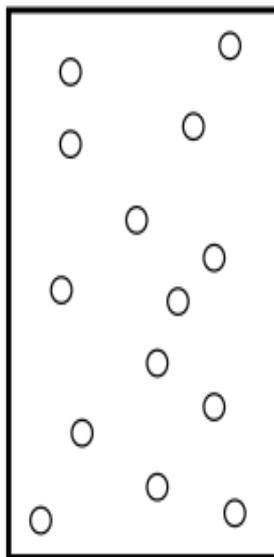
$$Z = Z_B \times Z_M = \int_0^h \exp(-mgz / kT) S dz \times (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

$$= S \frac{kT}{mg} (1 - e^{-\frac{mgh}{kT}}) (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{5}{2} kT - mgh \frac{e^{-\frac{mgh}{kT}}}{1 - e^{-\frac{mgh}{kT}}} = \frac{5}{2} kT - mgh \frac{1}{e^{\frac{mgh}{kT}} - 1}$$



$mgh/kT \gg 1$



$mgh/kT \ll 1$

$$\bar{E} = \frac{5}{2}kT - mgh \frac{1}{e^{\frac{mgh}{kT}} - 1}$$

$$\bar{E} = \frac{5}{2}kT - kT = \frac{3}{2}kT$$

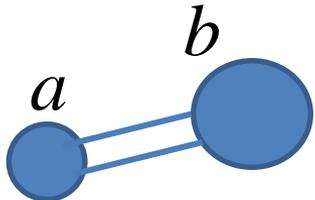
Потенциальная энергия
здесь не важна

$$\bar{E} = \frac{5}{2}kT$$

А здесь добавка из-за потенциальной энергии

Многоатомные молекулы: закон равнораспределения энергии

Движение центра масс



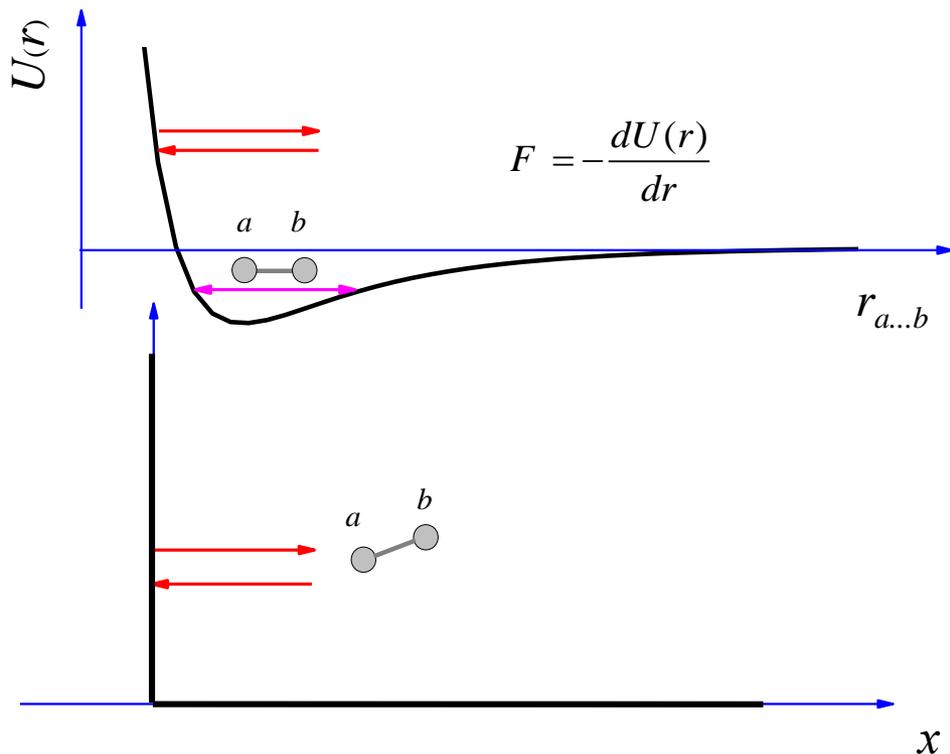
Положение $\mathbf{R} = \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i m_i \mathbf{r}_i$

Скорость $\mathbf{V} = \frac{d}{dt} \mathbf{R} = \frac{1}{\sum_i m_i} \sum_i m_i \mathbf{v}_i$

Атома только 2:

$$V_{x(y,z)} = \frac{m_a v_{ax(y,z)} + m_b v_{bx(y,z)}}{m_a + m_b}$$

$$\overline{V_{x(y,z)}^2} = \frac{m_a^2 \overline{v_{ax(y,z)}^2} + 2m_a m_b \overline{v_{ax(y,z)} v_{bx(y,z)}} + m_b^2 \overline{v_{bx(y,z)}^2}}{(m_a + m_b)^2}$$



Движение двух атомов в молекуле в ее потенциальной яме

Движение молекулы при ее соударении с отвесной стенкой.

В момент столкновения скорость атома *a* мгновенно меняет знак.

$$v_{ax(y,z)} v_{bx(y,z)} \Big|_{\text{до столкн}} = - v_{ax(y,z)} v_{bx(y,z)} \Big|_{\text{после}}$$

Поэтому $\overline{v_{ax(y,z)} v_{bx(y,z)}} = 0$

$$\frac{1}{2}m_a \overline{v_{ax}^2} = \frac{1}{2}m_b \overline{v_{bx}^2} = \frac{1}{2}kT$$

$$\overline{V_x^2} = \frac{m_a kT + m_b kT}{(m_a + m_b)^2} = \frac{kT}{m_a + m_b}$$

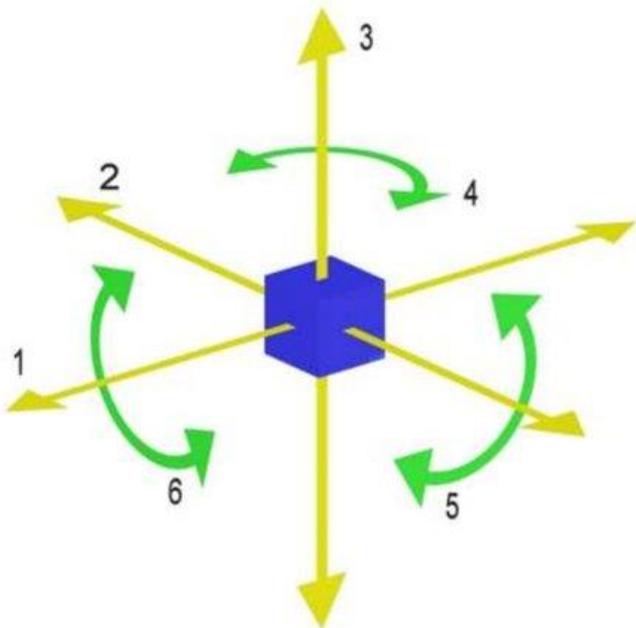
$$V_x^2 + V_y^2 + V_z^2 = V^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{(m_a + m_b)\overline{V^2}}{2} = \frac{(m_a + m_b)(\overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2})}{2} = \frac{3}{2}kT$$

Итак.

Средняя энергия связанного с центром масс движения молекулы равна $3/2kT$ - как у одноатомной молекулы с суммарной массой $m_a + m_b$.

Степеньми свободы механической системы называется совокупность независимых координат перемещений.

КОЛИЧЕСТВО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ



У свободного твёрдого тела 6 степеней свободы:
3 поступательных вдоль осей координат и 3 вращательных вокруг этих осей.

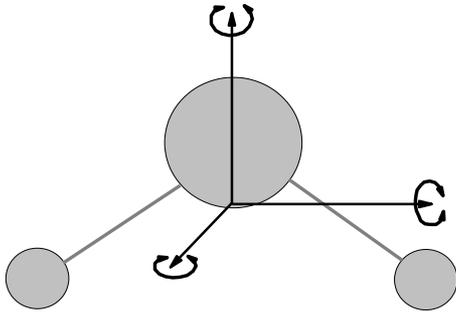
Есть еще и колебательные.



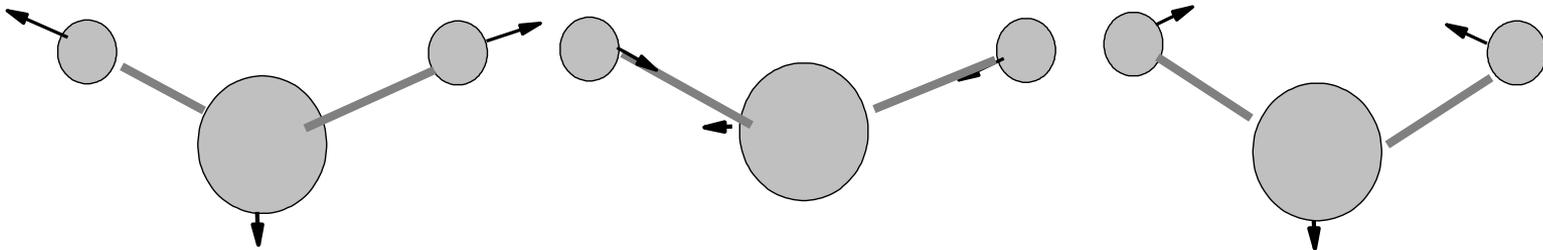
Для молекулы из N атомов
Всего $3N$ степеней свободы. Из них
3 поступательных для центра масс
3 вращательных (2 для линейных молекул)
3 $N - 6$ колебательных ($3N - 5$ для линейных молекул)

Пример: молекула воды

Вращение – 3 степени свободы



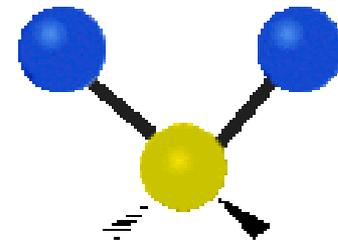
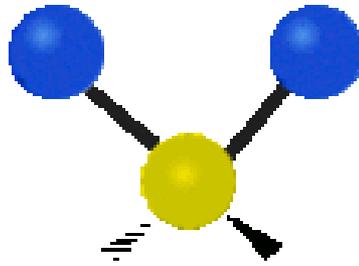
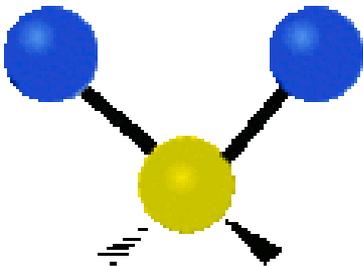
Колебания, $3 \cdot 3 - 6 = 3$ степени свободы



Симметричное валентное

Антисимметричное валентное

Деформационное

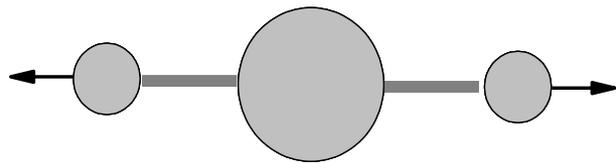


Углекислый газ CO₂

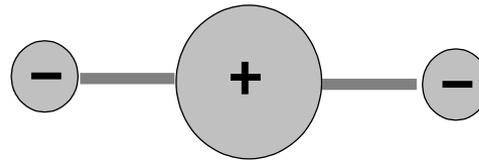
Линейная молекула, 3 атома,

2 вращательные степени свободы

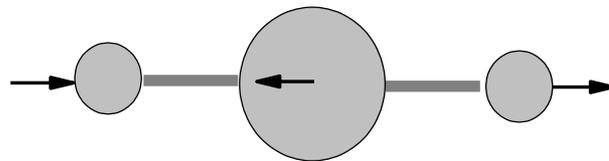
$3 \cdot 3 - 5 = 4$ колебаний



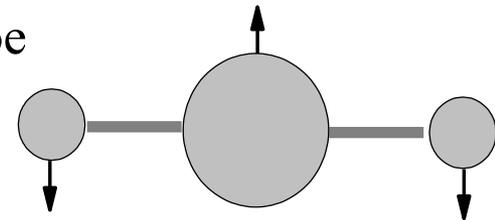
Симметричное валентное



Деформационное



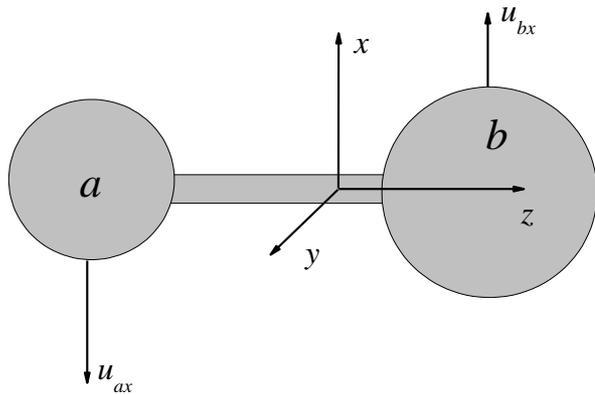
Антисимметричное валентное



Деформационное

Двухатомная молекула: вращения и колебания

Введем связанную с молекулой «мгновенную» систему координат (сразу после столкновения), с началом в центре масс



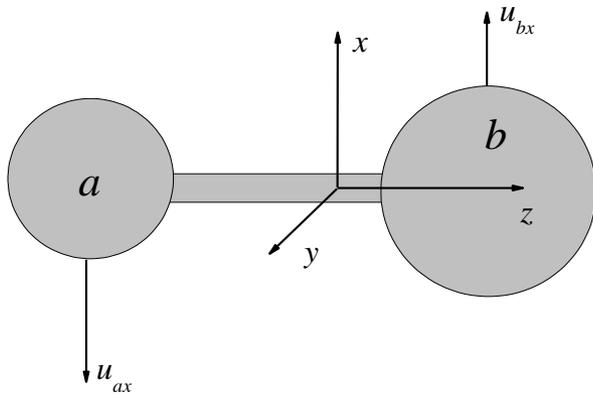
$$\mathbf{u}_a = \mathbf{v}_a - \mathbf{V} = -\frac{m_b}{m_a + m_b} (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b),$$

$$\mathbf{u}_b = \mathbf{v}_b - \mathbf{V} = \frac{m_a}{m_a + m_b} (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b).$$

Движение вдоль оси x – это вращение вокруг оси y

При усреднении по всем молекулам всегда можно найти атом a с противоположной скоростью. Тогда $\overline{v_{ax}v_{bx}} = 0$

$$\overline{u_{ax}^2} = \frac{m_b^2 (\overline{v_{ax}^2} - 2\overline{v_{ax}v_{bx}} + \overline{v_{bx}^2})}{(m_a + m_b)^2} = \frac{m_b^2 (kT / m_a + kT / m_b)}{(m_a + m_b)^2} = \frac{m_b}{m_a (m_a + m_b)} kT$$



$$\overline{u_{bx}^2} = \frac{m_a}{m_b(m_a + m_b)} kT.$$

$$\frac{m_a \overline{u_{ax}^2}}{2} + \frac{m_b \overline{u_{bx}^2}}{2} = \frac{1}{2} kT$$

Это энергия вращательного движения вокруг оси y

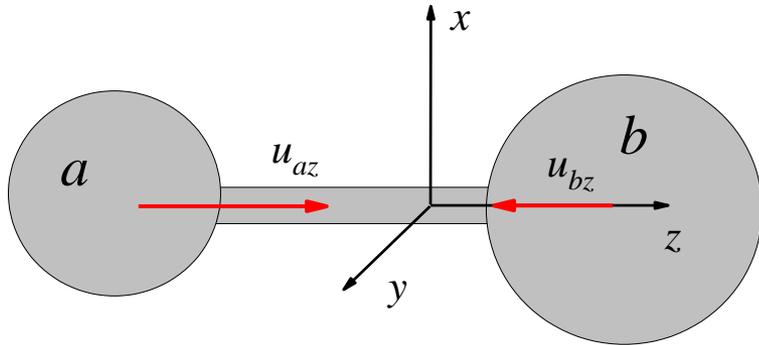
Или

$$\frac{m_a \overline{u_{ax}^2}}{2} + \frac{m_b \overline{u_{bx}^2}}{2} = \frac{\overline{p_x^2}}{2\mu}$$

где $p_x = m_a u_x (= -m_b u_x)$

$\mu = m_a m_b / (m_a + m_b)$ есть приведенная масса

Для колебаний все так же



$$E_{vibr} = \frac{p_z^2}{2\mu} + \chi \frac{(z - z_0)^2}{2}$$

где p_z – импульс вдоль оси z , χ – коэффициент жесткости связи в молекуле, z_0 – равновесное значение координаты z .

$$\overline{\frac{p_z^2}{2\mu}} = \frac{1}{2}kT$$

Для осциллятора средняя потенциальная энергия равна средней кинетической

$$\chi \overline{\frac{(z - z_0)^2}{2}} = \frac{1}{2}kT$$

Итак, получаем Закон равнораспределения энергии по степеням свободы:

На каждую из поступательных и вращательных степеней свободы молекулы приходится одинаковая энергия величиной $kT/2$,

на колебания – удвоенное ее значение, kT .

Теплоемкость, вымораживание степеней свободы

Энергия одного моля газа: $U = N_A \bar{\varepsilon}$

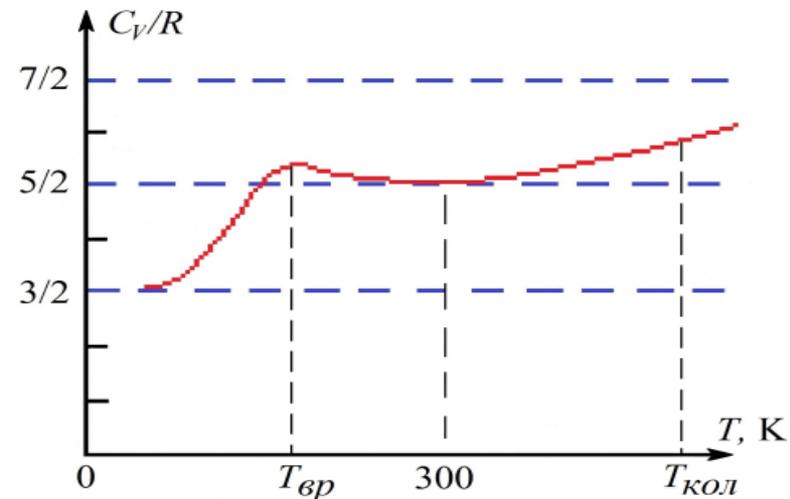
Введем понятие теплоемкости (объем постоянен): $c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

Для двухатомной молекулы $\bar{\varepsilon} = 3/2kT + kT + kT = 7/2kT$

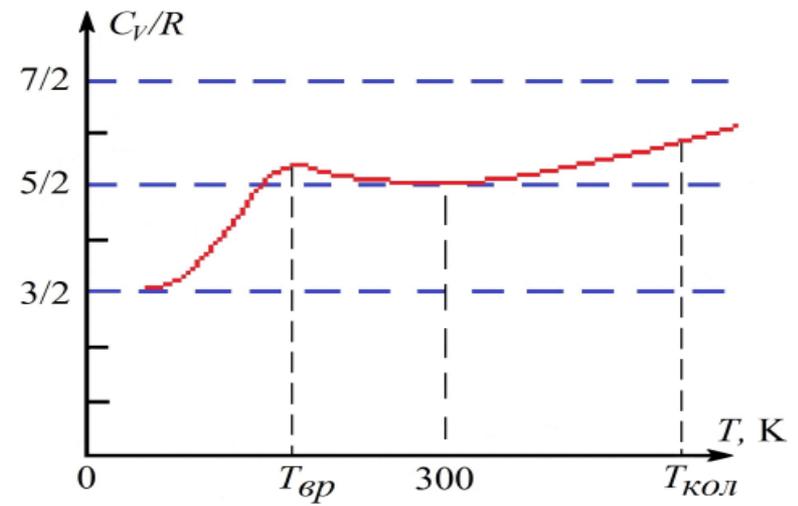
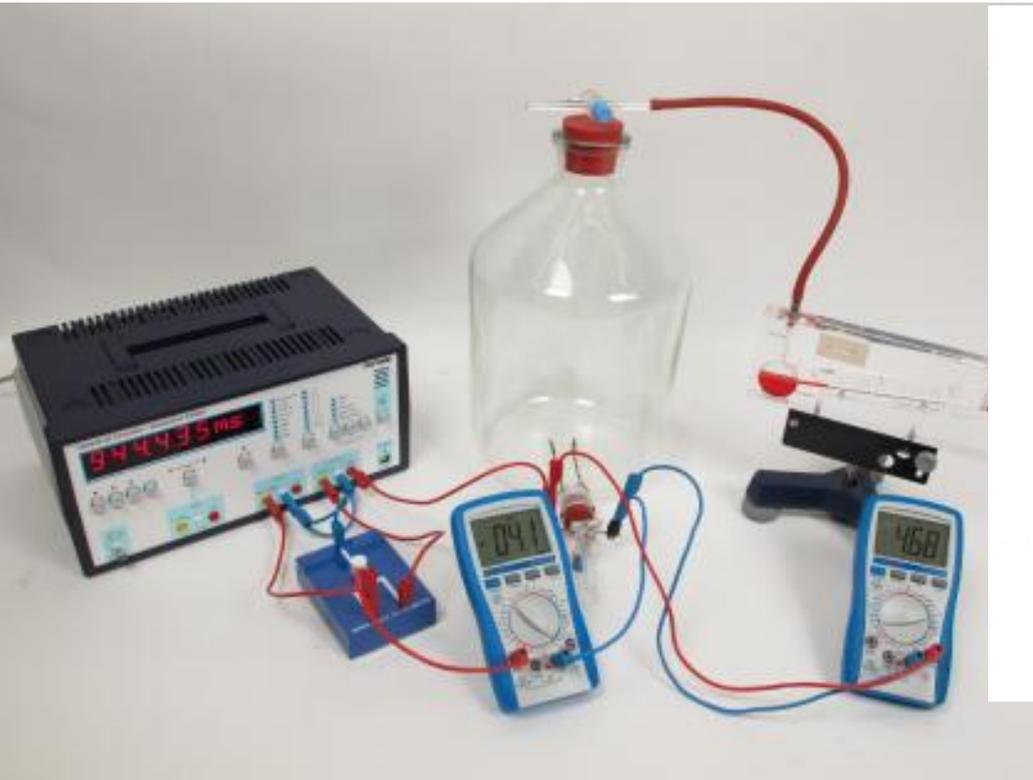
$R = N_A k$. Для моля тогда

$$U = 7/2RT \Rightarrow c_V = 7/2R$$

А это эксперимент



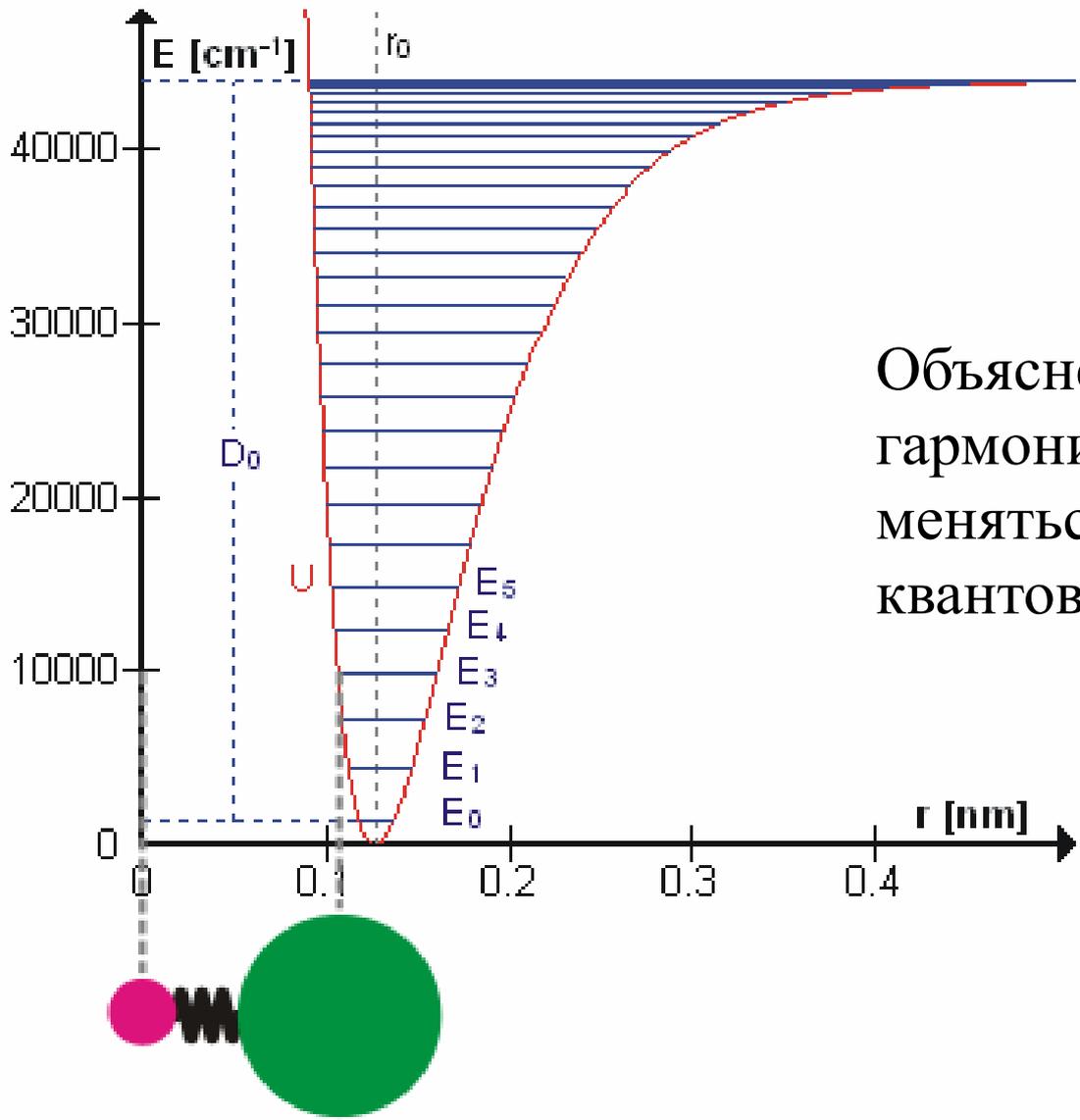
Измерение довольно простое:



Закон Джоуля-Ленца

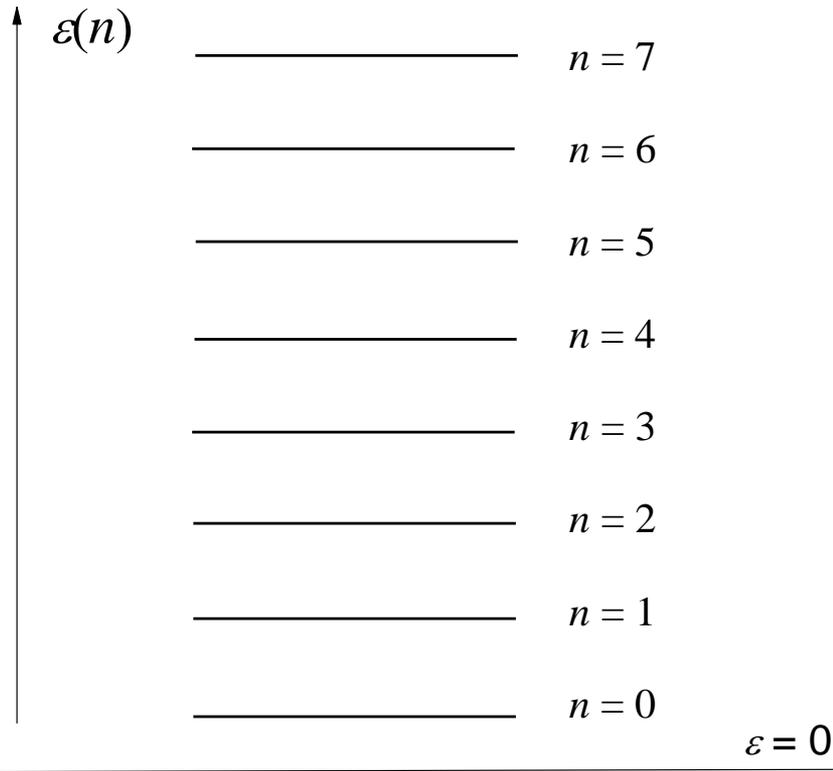
$$Q = I^2 R t \quad (= U)$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$



Объяснение: энергия гармонического осциллятора может меняться только дискретным, квантованным образом

Квантование гармонического осциллятора



$$\varepsilon_{vibr}(n) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Здесь тоже применимо распределение Больцмана, теперь для дискретных вероятностей

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}{kT}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\left(\sum_{n=0}^{\infty} w_n = 1\right)$$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) / \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right)$$

$$\ln Z = -\frac{\hbar\omega}{2kT} - \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right) \quad \bar{E} = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

$$\bar{\varepsilon}_{vibr} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right)}$$

Введем $T_{vibr} = \hbar\omega/k$ – так называемую характеристическую температуру для колебаний. При высокой температуре, когда $T > T_{vibr}$, имеем, что $\bar{\varepsilon} \approx kT$ и теплоемкость для колебательных степеней свободы принимает свое классическое значение $c_V = R$. При низких температурах, когда $T < T_{vibr}$ $\bar{\varepsilon} \approx \hbar\omega/2$ и $c_V \rightarrow 0$.

Характеристическая температура T_{vibr} для водорода равна 6100 К, для кислорода – 2250 К, для азота – 3340 К, у HCl – 4200 К. Комнатные температуры на порядок ниже

То есть колебания молекул при комнатной температуре «выморожены»

Вращение.

Энергия также меняется по законам квантовой механики дискретно:

$$\varepsilon_{rot} = BJ(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

вращательная постоянная.

I – момент инерции. Для двухатомной молекулы

$$I = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} r_e^2$$

$$w_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{BJ(J + 1)}{kT}\right), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\left(\sum_{n=0}^{\infty} w_n = 1\right)$$

Характеристическая температура для вращения

$$T_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik}$$

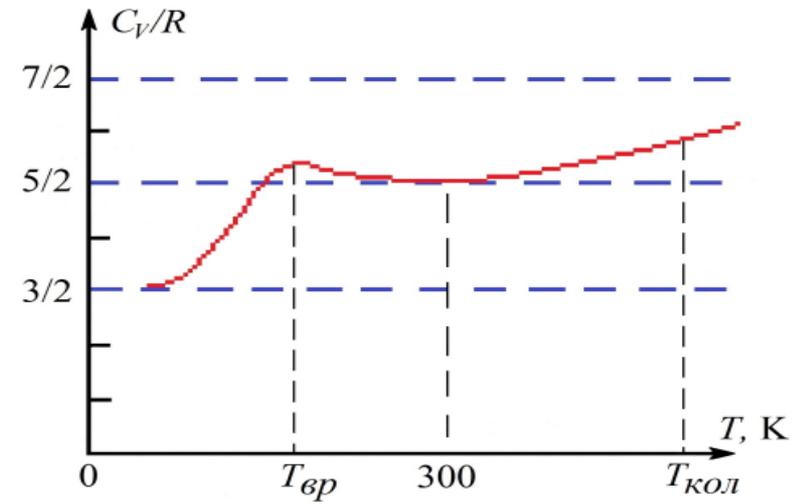
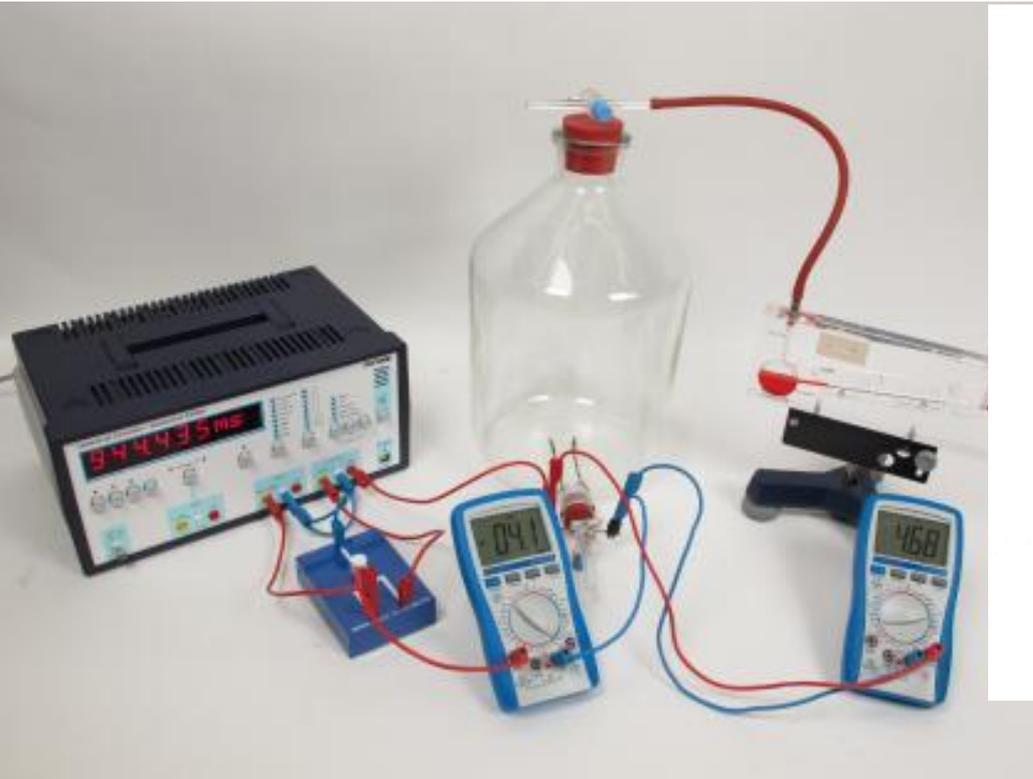
Для водорода 85,4
для кислорода – 2,07 К,
для азота – 2,85 К,
для HCl – 15,1 К

Так как для линейных молекул момент инерции I очень мал, вращение вокруг их оси не может появиться ни при каких температурах.

Таким образом, теплоемкость c_V многоатомных газов определяется обычно отсутствием возбуждения колебательных степеней свободы и полным возбуждением вращательных степеней свободы.

В обычно используемых диапазонах температур $c_V = 5R/2$ для линейных молекул и $c_V = 3R$ для нелинейных.

Измерение теплоемкости газа можно осуществить довольно просто



Закон Джоуля-Ленца

$$Q = I^2 R t \quad (= U)$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Столкновения молекул

Для азота при нормальных условиях ($p = 10^6$ дин/см², $T = 273$ К) из уравнения $p = nkT$ получаем $n = 2,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Отсюда среднее расстояние между молекулами $l \sim n^{-1/3} \sim 3 \cdot 10^{-7}$ см = 30 ангстрем. Диаметр $d = 3,8$ ангстрем молекул можно оценить из плотности твердого азота. То есть l больше d всего в 8 раз, и молекулы конечно сталкиваются.

Именно благодаря столкновениям в газе устанавливается равновесие и возникает хаотичность движения.

