

μ - пространство.

Е. стр. 200-207.

Запишем «квази-классический» интеграл, с помощью которого рассчитывалась $Q_{\text{пост.}}$:

$$Q_{\text{пост.}} = \iint_{p,q} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} - \frac{-p_y^2}{2mkT} - \frac{-p_z^2}{2mkT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} \quad (1)$$

$$1 = \iint_{p,q} \frac{1}{Q_{\text{пост.}}} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} - \frac{-p_y^2}{2mkT} - \frac{-p_z^2}{2mkT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} \quad (2)$$

Сравним с выражениями для канонического ансамбля

$$1 = \iint_{\Omega} \frac{1}{Z} e^{\frac{-E(p,q)}{kT}} \frac{d\Gamma}{N! h^{Nf}} \quad (3)$$

$$dW(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{\frac{-E(p,q)}{kT}} \frac{d\Gamma}{N! h^{Nf}} \quad (4)$$

и запишем новое выражение:

$$dW(\mu) = \frac{1}{Q_{\text{пост.}}} e^{\frac{-\epsilon(p,q)}{kT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} \quad (5)$$

Выражение (5) – это элемент вероятности в фазовом пространстве размерности 6. Это пространство называется μ - пространством. Здесь системой является одна частица. У нее нет внутренних степеней свободы. Плотность вероятности - это $\rho(p,q) = \frac{1}{Q_{\text{пост.}}} e^{\frac{-\epsilon(p,q)}{kT}}$.

Элемент вероятности $dW(\mu)$ - это вероятность того, что частица попадает в фазовый объем $d(\mu) = dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z$, т.е. имеет пространственные координаты между

q_x и $q_x + dq_x$ и т.д., и импульсы между p_x и $p_x + dp_x$ и т.д.

Энергия частиц и плотность вероятности в μ пространстве в нашем случае не зависят от координат. Поэтому, можно проинтегрировать по всем координатам

$$d w(\mu) =$$

$$\iint_q \frac{1}{Q_{\text{номн}}} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} \frac{-p_y^2}{2mkT} \frac{-p_z^2}{2mkT}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} =$$

$$\frac{V}{h^3} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} \frac{-p_y^2}{2mkT} \frac{-p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z$$

$$dw(p) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} \frac{-p_y^2}{2mkT} \frac{-p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \quad (6)$$

Полученная плотность вероятности $\rho(p_x; p_y; p_z) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-p_x^2}{2mkT} \frac{-p_y^2}{2mkT} \frac{-p_z^2}{2mkT}}$

зависит от трех импульсов частицы.

Определим плотность вероятности, зависящую от скоростей частиц:

$$dw(v) = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-mv_x^2}{2kT} \frac{-mv_y^2}{2mkT} \frac{-mv_z^2}{2mkT}} dv_x dv_y dv_z \quad (7)$$

$$\rho(v_x; v_y; v_z) = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-mv_x^2}{2kT} \frac{-mv_y^2}{2mkT} \frac{-mv_z^2}{2mkT}} \quad (7a)$$

Пользуясь (7а), получим выражение для плотности вероятности, зависящей от модуля скорости в трехмерном пространстве. В (7) перейдем к сферическим координатам и проинтегрируем по всем допустимым углам φ и θ :

$$dv_x dv_y dv_z = V^2 dV \sin \varphi d\varphi d\theta$$

$$d w(V, \varphi, \theta) =$$

$$\frac{m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-mV^2}{2kT}} V^2 dV \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$V^2 dV \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = V^2 dV 2 * 2\pi = 4\pi V^2 dV \quad (\text{после интегрирования!})$$

$$d w(V) = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-mV^2}{2kT}} V^2 dV = \frac{4m^{\frac{3}{2}}}{(2kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{-mV^2}{2kT}} V^2 dV$$

$$\rho(V) = \frac{4m^{\frac{3}{2}}}{(2kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{-mV^2}{2kT}} V^2$$

Последняя плотность вероятности зависит только от модуля скорости V . Выражение для $d w(V)$ называется распределением Максвелла по скоростям (точнее – по модулю скорости!) в идеальном газе (см. рис. 1). Выражение для $d w$ определяет долю молекул в идеальном газе, имеющих модуль скорости от V до $V+dV$.

Среднюю скорость (средний модуль!) в идеальном газе можно рассчитать по формуле:

$$\langle V \rangle = \int_0^{\infty} V \rho(V) dV = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} e^{\frac{-mv^2}{2kT}} * v^3 dv$$

Несобственный интеграл равен

$$\int_0^{\infty} e^{\frac{-mv^2}{2kT}} * v^3 dv = \frac{1}{2} \times \frac{1}{\alpha^2} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{2kT}{m} \right)^2$$

$$\langle V \rangle = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \times \frac{1}{2} \times \frac{(2kT)^2}{m^2} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Средние скорости водорода и аммиака при 298К равны, соответственно, 1766 и 608 м/сек.

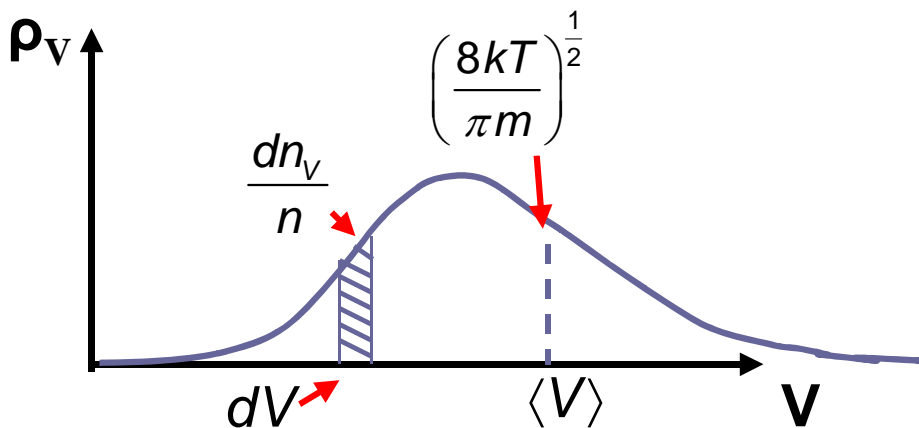


Рис.1. Распределение Максвелла по модулю скорости для молекул идеального газа. Показано среднее значение скорости. Заштрихованная площадь равна $dw(V)$.

Теперь получим плотность вероятности распределения по кинетической энергии, $f(E)$.
Выразим модуль скорости через кинетическую энергию

$$V = \left(\frac{2E}{m}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad dV = \frac{1}{2} \left(\frac{2E}{m}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{m}\right) dE = \left(\frac{1}{2Em}\right)^{\frac{1}{2}} dE$$

Заменяем в выражении для элемента вероятности модуль скорости на энергию:

$$d w(E) = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-E}{kT}} \frac{2E}{m} \left(\frac{1}{2Em}\right)^{\frac{1}{2}} dE = \frac{2}{(kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{-E}{kT}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

Следовательно,

$$f(E) = \frac{2}{(kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{-E}{kT}} E^{\frac{1}{2}}$$

Наиболее вероятная энергия это:

$$E_{н.в.} = \frac{kT}{2}$$

Средняя энергия:

$$\langle E \rangle = \frac{3kT}{2}$$

В Γ – пространстве была определена функция плотности вероятности распределения по энергии

$$f(E) = \rho(E(p, q)) \times \frac{d\Omega}{dE}$$

В пространстве μ эта функция дается соотношением

$$f(E) = \frac{2}{(kT)^{\frac{3}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{-E}{kT}} E^{\frac{1}{2}}$$

Для μ – пространства выпишем порознь оба сомножителя в правой части

$$\rho(E(p, q)) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{-E(p)}{kT}}$$

и

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega}{dE} &= \frac{dp_x dp_y dp_z}{dE} = 4\pi p^2 \frac{dp}{dE} = 4\pi p^2 \frac{d(2Em)^{\frac{1}{2}}}{dE} = \\ &= 4\pi E(2m) \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}} (2m)^{\frac{1}{2}} = 4\pi (2m)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}} m \end{aligned}$$

В “ μ ” - пространстве производная $\frac{d\Omega}{dE}$ пропорциональна квадратному корню из энергии и

с ростом энергии растет. Плотность вероятности $\rho(E(p, q))$ с ростом энергии падает.

В Γ пространстве для произвольной системы посчитать $\frac{d\Omega}{dE}$ нельзя, однако, можно

сделать оценку для идеального газа в Γ -пространстве:

$$\frac{d\Omega}{dE} \sim E^{3N/2-1} \text{ (при } N=1, \sim E^{1/2}\text{)}.$$

Плотность вероятности резко падет с ростом энергии, производная - резко растет. В Γ – пространстве возникает очень острый, симметричный максимум. Наиболее вероятная энергия совпадает со средней (см. рис.2).

В μ – пространстве максимум более пологий, средняя и наиболее вероятная энергии не совпадают.

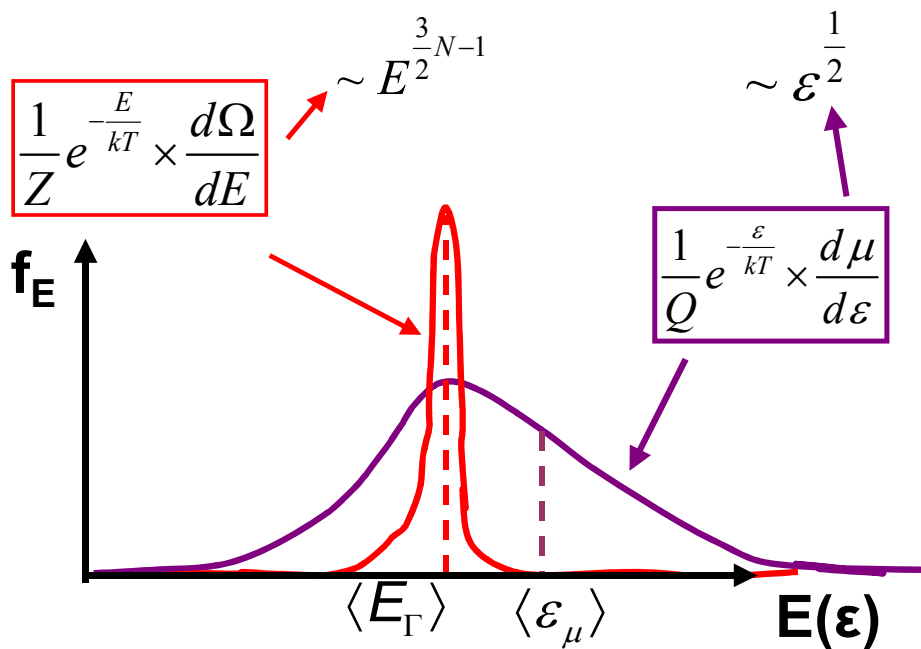


Рис.2. Плотность вероятности по энергии в Γ (красная линия) и μ (лиловая линия) пространствах.

Колебательная сумма по состояниям.

П. стр. 222-225; Е. стр. 224-227.

Колебательная энергия для двухатомной молекулы (гармонический осциллятор) зависит и от координаты и от импульса:

$$E(p,q) = kq^2 + bp^2$$

Для расчета колебательных сумм используются энергии гармонического осциллятора, рассчитанные методами квантовой механики:

$$E = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, \dots$$

$$Q = \sum_{i=0} e^{-\frac{h\nu}{kT} \left(v + \frac{1}{2} \right)}$$

Колебательная температура двухатомных молекул равна:

$$\theta_{vib} = \frac{h\nu}{k}$$

Колебательная температура для молекулы N_2 составляет 3340 К.

Расчет Q ведется методом прямого суммирования:

$$Q = e^{-\frac{h\nu}{kT} \left(\frac{1}{2} \right)} + e^{-\frac{h\nu}{kT} \left(\frac{3}{2} \right)} + e^{-\frac{h\nu}{kT} \left(\frac{5}{2} \right)} \dots$$

или

$$Q = e^{-\frac{h\nu}{kT} \left(\frac{1}{2} \right)} \left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} \dots \right)$$

Тогда в скобках остается сумма бесконечной геометрической прогрессии, общий член которой, a , меньше единицы:

$$a = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

В результате получаем:

$$Q = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)$$

Это сумма по состояниям для одного колебания.

Для многоатомных молекул исходим из предположения, что различные колебания совершаются независимо, поэтому для нелинейной молекулы:

$$Q = \prod_{i=1}^{3n-6} Q_i = \prod_{i=1}^{3n-6} e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}} \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right)$$

$$\ln Z_{\text{кол}} = N \ln \prod_{i=1}^{3n-6} Q_i = -N \sum_{i=1}^{3n-6} \frac{h\nu_i}{2kT} - N \sum_{i=1}^{3n-6} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)$$

Энергия Гельмгольца колебательного движения для одного колебания:

$$F_{\text{кол}} = -kT \ln Z_{\text{кол}} = -kT \ln Q^N =$$

$$\frac{1}{2} NkT \frac{h\nu}{kT} + NkT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) = E_{0,\text{vib}} + RT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)$$

Колебательная теплоемкость (для одного колебания):

$$c_{v,\text{кол}} = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + kT \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_v =$$

$$R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} = R \left(\frac{\theta_{\text{кол}}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta_{\text{кол}}}{T}} - 1 \right)^2}$$

В отличие от поступательной теплоемкости колебательная теплоемкость сильно зависит от температуры.

$c_{v,кол}$ стремиться к R при $T \rightarrow \infty$, $\frac{\theta_{кол}}{T} \rightarrow 0$

$$R \left(\frac{\theta_{кол}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{кол}}{T}}}{\left(1 + \frac{\theta_{кол}}{T} - 1 \right)^2} = R e^{-\frac{\theta_{кол}}{T}} \rightarrow R$$

$c_{v,кол}$ стремиться к 0 при $T \rightarrow 0$, $\frac{\theta_{кол}}{T} \rightarrow \infty$

$$R \left(\frac{\theta_{кол}}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_{кол}}{T}} \rightarrow 0$$

График зависимости $c_{v,кол}$ от температуры приводится на рис.3.

Рис. 3 позволяет оценивать колебательный вклад в теплоемкость одного колебания при различных температурах, и различных колебаний – при постоянной температуре.

Для многоатомной молекулы нужно просуммировать вклады различных частот в теплоемкость.

$$c_V = \sum_{i=1}^{3n-6} c_{V,i} = \sum_{i=1}^{3n-6} R \left(\frac{\theta_{кол,i}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{кол,i}}{T}}}{\left(e^{-\frac{\theta_{кол,i}}{T}} - 1 \right)^2}$$

Колебания разной частоты вносят разный вклад в теплоемкость. Это вклад определяется колебательной температурой.

В молекуле аммиака 6 нормальных колебаний. Наибольшая характеристическая температура составляет 4880 К, наименьшая – 1360К. При температуре 1000 К первое колебание вносит в теплоемкость 0.18 R, второе - 0.87 R (см. рис.3)

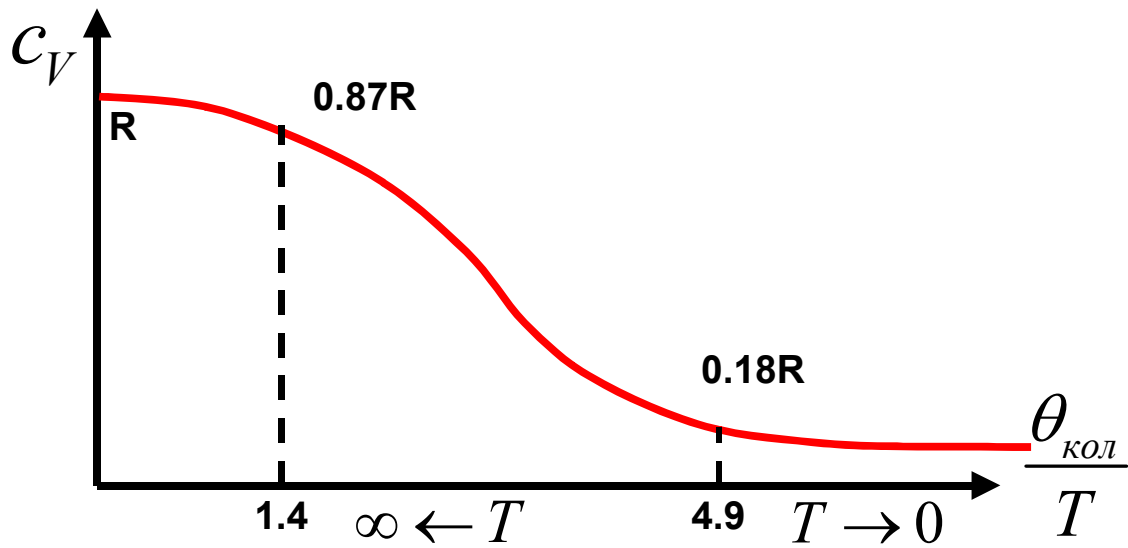


Рис. 3. Зависимость теплоемкости от характеристической температуры для одного колебания. Вклад различных колебаний в теплоемкость молекулы.