

μ-пространство.

Е. стр. 200-207

«Мю – пространство» - это фазовое пространство размерности 6. Оно описывает микросостояния системы, состоящей из одной частицы, и обладающей только кинетической поступательной энергией. Внутренних степеней свободы (вращательной, колебательной, электронной) у частицы нет. Это – канонический ансамбль. Выражение для плотности вероятности дается соотношением

$$\rho(\varepsilon(p, q)) = \frac{1}{Q_{\text{ном.}}} \times e^{-\frac{\varepsilon_{\text{ном.}}(p, q)}{kT}} = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2} \times V} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2kTm}} \quad (1)$$

Вероятность для частицы оказаться в микросостоянии с координатами  $p, q$  равна

$$d\omega(p, q) = \rho(p, q) \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2} \times V} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2kTm}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} \quad (2)$$

Выражение (2) – элемент вероятности в  $\mu$ -пространстве. Это вероятность попадания частицы в фазовый объем

$$d\Omega = \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} \quad (3)$$

Энергия частиц и плотность вероятности в  $\mu$ -пространстве в нашем случае не зависит от координат  $q$ .

Поэтому можно проинтегрировать выражение (2) по всем  $q$ :

$$d\omega(p, q) = \int_q \rho(p, q) \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2} \times V} \times \frac{V}{h^3} \times e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2kTm}} dp_x dp_y dp_z \quad (4)$$

Полученное выражение для вероятности и плотности вероятности зависит от трех координат импульса

$$d\omega(\vec{p}) = \rho(\vec{p}) dp_x dp_y dp_z = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2kTm}} dp_x dp_y dp_z \quad (5)$$

Преобразуем (5) и получим такие же выражения, зависящие от координат скорости

$$d\omega(\vec{V}) = \rho(\vec{V}) dv_x dv_y dv_z = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad (6)$$

Пользуясь (6), получим выражение для плотности вероятности, зависящее от модуля скорости в трехмерном пространстве. В (6) нужно перейти к сферическим координатам и проинтегрировать по всем допустимым значениям углов  $\theta$  и  $\varphi$

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

$$d\omega(V, \varphi, \theta) = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} V^2 dV \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (7)$$

После интегрирования получим

$$V^2 dV \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi V^2 dV \quad (8)$$

Затем можно можно записать выражение для элемента вероятности

$$d\omega(V) = \rho(V) dV = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} 4\pi V^2 dV \quad (9)$$

и, отдельно, для плотности вероятности

$$\rho(V) = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} 4\pi V^2 \quad (10)$$

Последняя плотность вероятности зависит только от модуля скорости  $V$ . Выражение для  $d\omega(V)$  (формула (9)) называется распределением Максвелла по скоростям (точнее – по модулю скорости!) в идеальном газе (см. рис. 1). Выражение для  $d\omega(V)$  определяет долю молекул в идеальном газе, имеющих модуль скорости от  $V$  до  $V+dV$ .

Средний модуль скорости в идеальном газе можно рассчитать обычным способом, пользуясь плотностью вероятности (10)

$$\langle V \rangle = \int_{\mu} V \rho_V dV = \int_0^{\infty} \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} V^3 dV \quad (11)$$

Несобственный интеграл равен

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} V^3 dV = \left( \frac{1}{2a^2} \right); \quad a = \frac{m}{2kT}; \quad \int_0^{\infty} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} V^3 dV = 2 \left( \frac{kT}{m} \right)^2 \quad (12)$$

Комбинируя (11) и (12) получаем выражение для среднего модуля скорости

$$\langle V \rangle = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \times \left( \frac{1}{2a^2} \right) = \frac{4\pi m^3 \times 4(kT)^2}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} 2m^2} = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (13)$$

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

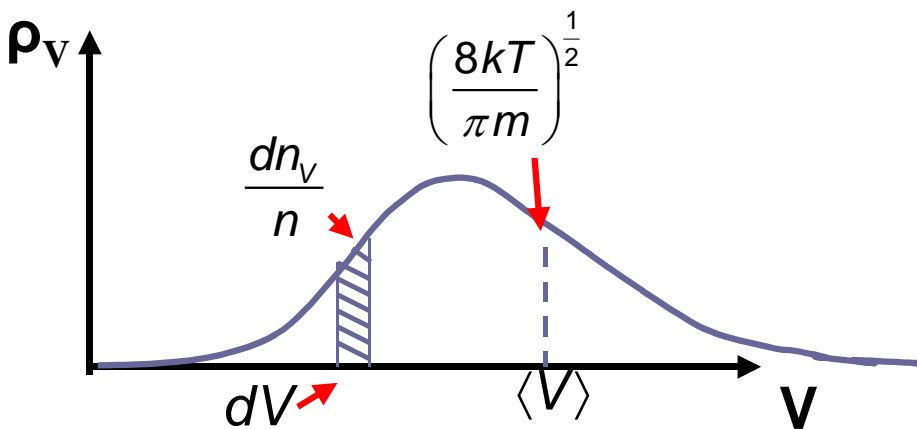


Рис.1. Распределение Максвелла по модулю скорости для молекул идеального газа. Показано среднее значение скорости. Заштрихованная площадь равна  $dW(V)$ .

Теперь получим плотность вероятности по кинетической энергии  $f_E$ . Используем выражение (9), в котором заменим модуль скорости  $V$  на кинетическую энергию  $\varepsilon$  с помощью следующих соотношений

$$V^2 = \frac{2\varepsilon}{m}; \quad d\varepsilon = \frac{m}{2} 2VdV; \quad dV = \frac{1}{mV} d\varepsilon = \frac{1}{m \left( \frac{2\varepsilon}{m} \right)^{1/2}} d\varepsilon \quad (14)$$

Подставляя (14) в (9) получаем

$$d\omega(\varepsilon) = f_\varepsilon d\varepsilon = \frac{2}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} (2\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon \quad (15)$$

Выражение для «плотности вероятности по энергии»

$$f_\varepsilon = \frac{2}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} (2\varepsilon)^{1/2} \quad (16)$$

Можно получить формулу для наиболее вероятной (Н.В.) кинетической энергии в идеальном газе

$$\left( \frac{\partial f_\varepsilon}{\partial \varepsilon} \right) = \frac{2}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \times \left( -\frac{1}{kT} \right) \times (2\varepsilon)^{1/2} + \frac{2}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \times 2(\varepsilon)^{-1/2} = 0 \quad (17)$$

$$\left( -\frac{1}{kT} \right) \times (2\varepsilon)^{1/2} + 2(\varepsilon)^{-1/2} = 0; \quad \left( \frac{1}{kT} \right) \times (2\varepsilon)^{1/2} = (2\varepsilon)^{-1/2}; \quad \varepsilon_{H.B.} = \frac{kT}{2}$$

Средняя энергия равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty \varepsilon f_\varepsilon d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{2}{(\pi)^{1/2} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \quad (18)$$

Несобственный интеграл считается с помощью соотношения

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha\varepsilon} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{4\alpha^{\frac{5}{2}}} = \frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{4\left(\frac{1}{kT}\right)^{5/2}}; \quad \alpha = \frac{1}{kT}; \quad (19)$$

В результате получаем

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon f_{\varepsilon} d\varepsilon = \int_0^{\infty} \frac{2}{(\pi)^{\frac{1}{2}}(kT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{2}{(\pi)^{\frac{1}{2}}(kT)^{\frac{3}{2}}} \times \frac{3(\pi)^{\frac{1}{2}}}{4\left(\frac{1}{kT}\right)^{5/2}} = \frac{3}{2} kT \quad (20)$$

В  $\Gamma$  – пространстве была определена функция плотности вероятности распределения по энергии

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

В  $\mu$  – пространстве 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  $\mu$  – 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

$$\frac{d\Omega}{dE} = \frac{dp_x dp_y dp_z}{dE} = 4\pi p^2 \frac{dp}{dE} = 4\pi p^2 \frac{d(2Em)^{\frac{1}{2}}}{dE} =$$

$$= 4\pi E(2m) \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}} (2m)^{\frac{1}{2}} = 4\pi (2m)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}} m$$

В “ $\mu$ ” - 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  $\Gamma$  пространстве для произвольной системы посчитать  $\frac{d\Omega}{dE}$  нельзя, однако, можно

сделать оценку для идеального газа в  $\Gamma$ -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  $\Gamma$  – пространстве возникает очень острый, симметричный максимум. Наиболее вероятная энергия совпадает со средней (см. рис.2).

В  $\mu$  – пространстве максимум более пологий, средняя и наиболее вероятная энергии не совпадают.

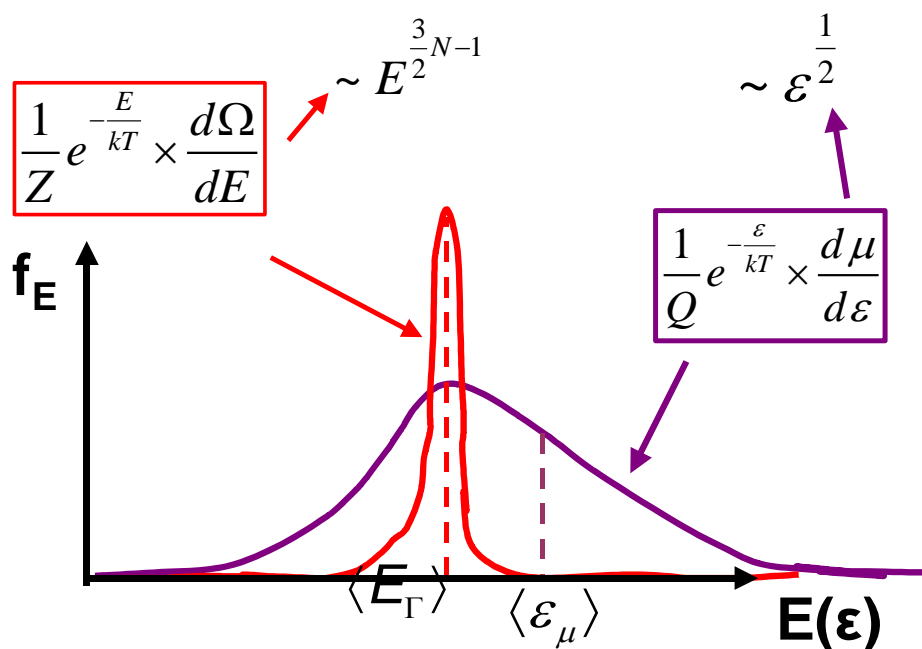


Рис.2. Плотность вероятности по энергии в  $\Gamma$  (красная линия) и  $\mu$  (лиловая линия) пространствах.

Колебательная сумма по состояниям.

**П. стр. 222-225; Е. 224-227.**

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

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

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

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

Вырожденность всех уровней равна единице. Заметим, что при нулевом значении колебательного квантового числа колебательная энергия больше нуля, и равна

$$E_{\text{кол.}}^0 = \frac{h\nu}{2}.$$

Разница энергий между уровнями постоянна и не зависит от квантового числа  $\nu$  (эквидистантная система уровней). Характеристическая колебательная температура равна

$$\theta_{\text{кол}} = \frac{h\nu}{k} \sim 500 - 5000 \text{ K}$$

Для молекулы азота, например,  $\theta(N_2) = 3340 \text{ K}$ . Расчет колебательной суммы по состояниям ведется методом прямого суммирования:

$$Q_{\text{кол.,}i} = \sum_{\nu=0}^{\nu \rightarrow \infty} e^{-\frac{h\nu(\nu+1/2)}{kT}} = e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}} \times \left( 1 + e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu_i}{kT}} + \dots \right)$$

В скобках – сумма бесконечной геометрической прогрессии, общий член которой,  $e^{-\frac{hv_i}{kT}}$ , меньше единицы. Сумма в скобках равна

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

В результате получаем для колебательной суммы для одного колебания

$$Q_{\text{кол.}} = \sum_{\nu=0}^{\nu \rightarrow \infty} e^{-\frac{hv_i(\nu+1/2)}{kT}} = e^{-\frac{hv_i}{2kT}} \times \left( \frac{1}{1 - e^{-\frac{hv_i}{kT}}} \right)^{-1}; Z_{\text{кол.}} = Q_{\text{кол.}}^N$$

Для многоатомной молекулы исходим из предположения, что различные колебания совершаются независимо. Тогда для нелинейной молекулы получаем:

$$Q_{\text{кол.}} = \prod_i^{i=3n-6} Q_{i,\text{кол.}} = \prod_i^{i=3n-6} e^{-\frac{hv_i}{2kT}} \times \left( \frac{1}{1 - e^{-\frac{hv_i}{kT}}} \right)^{-1}$$

Колебательная сумма по состоянию для системы равна

$$Z_{\text{кол.}} = \left\{ \prod_i^{i=3n-6} Q_{i,\text{кол.}} \right\}^N = \left\{ \prod_i^{i=3n-6} e^{-\frac{hv_i}{2kT}} \times \left( \frac{1}{1 - e^{-\frac{hv_i}{kT}}} \right)^{-1} \right\}^N$$

Теперь можно перейти к расчету термодинамических функций, соответствующих колебательному движению:



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

Энергия Гельмгольца колебательного движения равна

$$F_{\text{кол}} - E^{0,*} = \frac{1}{2} RT \sum_i \frac{h\nu_i}{kT} + RT \sum_i \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) = E_{\text{кол}}^0 + RT \sum_i \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)$$

Величина

$$E_{\text{кол}}^0 = \frac{1}{2} RT \sum_i \frac{h\nu_i}{kT},$$

Это сумма колебательных энергий всех колебаний в молекуле при нулевом значении соответствующих квантовых чисел. При расчете термодинамических функций для колебательного движения есть два варианта выбора нулевой энергии. Можно использовать энергию  $E^{0,*}$ , соответствующую значению энергии Гельмгольца при  $T=0K$  или величину  $E^0 = E^{0,*} + E_{\text{кол}}^0$ , которая соответствует энергии нулевых квантовых чисел (см. рис. 2).

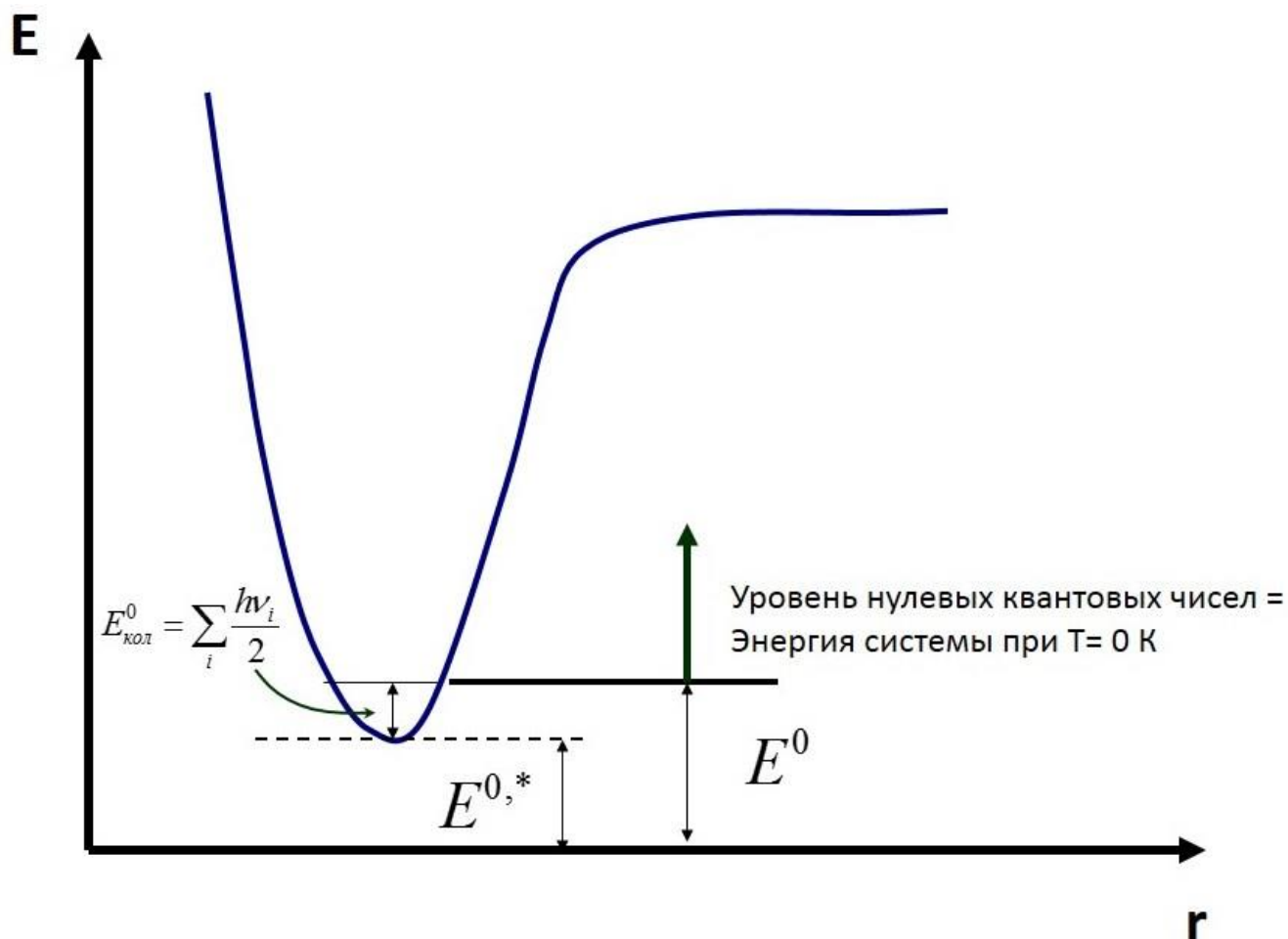


Рис. 2. Возможные уровни энергии, от которых ведется отсчет. Энергия нулевых колебаний.

Колебательная теплоёмкость равна

$$c_{v,кол} = 2kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V = \sum_i R \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left( e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)^2} = \sum_i R \left( \frac{\theta_{кол,i}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{кол,i}}{T}}}{\left( e^{\frac{\theta_{кол,i}}{T}} - 1 \right)^2}$$

Полезно отдельно выписать вклад в теплоемкость для одного колебания:

$$c_{v,кол,i} = R \left( \frac{\theta_{кол,i}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{кол,i}}{T}}}{\left( e^{\frac{\theta_{кол,i}}{T}} - 1 \right)^2}$$

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

$$c_{v,кол,i} = R \left( \frac{\theta_{кол,i}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{кол,i}}{T}}}{\left( e^{-\frac{\theta_{кол,i}}{T}} - 1 \right)^2} \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 0, \quad \frac{\theta_{кол,i}}{T} \rightarrow \infty$$

$$c_{v,кол,i} = R \left( \frac{\theta_{кол,i}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{кол,i}}{T}}}{\left( e^{-\frac{\theta_{кол,i}}{T}} - 1 \right)^2} \rightarrow R, \quad T \rightarrow \infty, \quad \frac{\theta_{кол,i}}{T} \rightarrow 0$$

Рис.3 позволяет оценивать вклад одного колебания в теплоемкость при различных температурах, и вклады разных колебаний – при одной температуре. Колебания разной частоты вносят разный вклад в теплоемкость. Этот вклад определяется колебательной температурой. В молекуле аммиака 6 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).

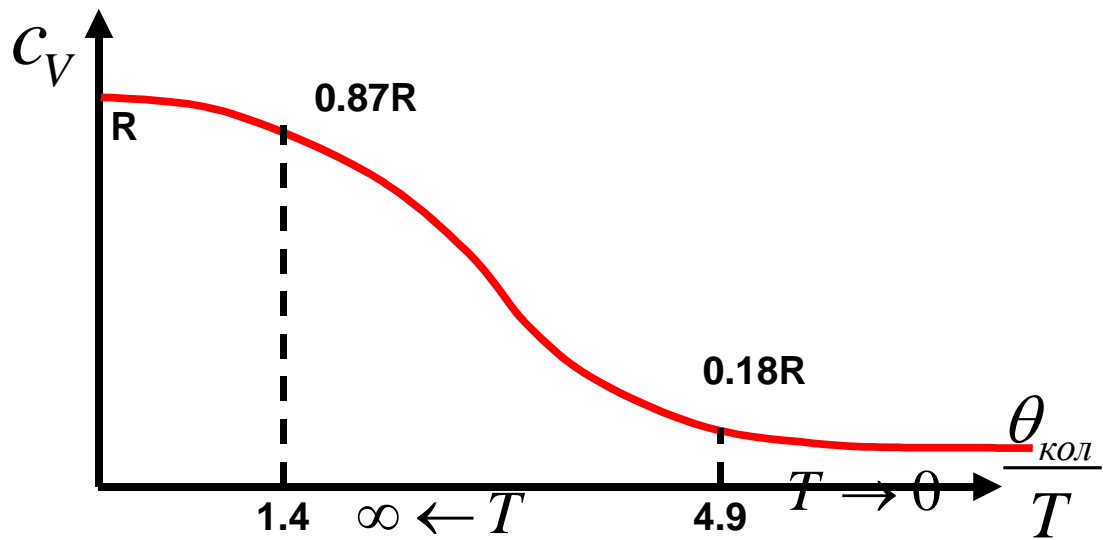


Рис. 3. Зависимость теплоемкости от характеристической температуры для одного колебания. Вклад различных колебаний в теплоемкость молекулы.