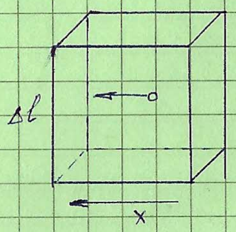
Лекция №1. 13.02.2012г.

Лектор — Плотников Геннадий Семёнович

Раздел 1.

Термодинамика молекулярных систем.

Рассмотрим идеальный газ — систему из N молекул.



$m_i = m$

v_i — скорости частиц

$\Delta p_i = 2mv_i = F\Delta t$

$\Delta t \approx \dfrac{2l}{v_i}$

$$F = \frac{2mv_i^2}{2l} = \frac{mv_i^2}{l}$$

$$F_{об} = \frac{\sum mv_i^2}{l} = \frac{m\sum v_i^2}{l} = \frac{m}{l}\cdot\frac{\sum v_i^2}{n'}\cdot n'$$

$\langle v_i^2\rangle$ ср. знач.

$n' = \dfrac{n}{3}$

$$p = \frac{F_{об}}{l^2} = \frac{m\cdot\langle v_i^2\rangle\cdot n}{l^3\cdot 3}$$

$$pV = \frac{2}{3}\varepsilon_k\cdot n$$

$$\varepsilon_k = \frac{m\langle v_i^2\rangle}{2}\;;\quad \varepsilon_k = \frac{3}{2}kT$$

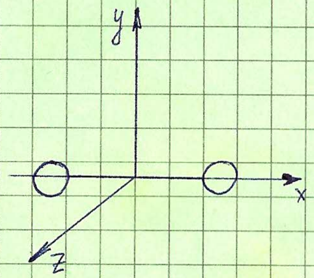
$pV = knT$ $\qquad n = N_A$

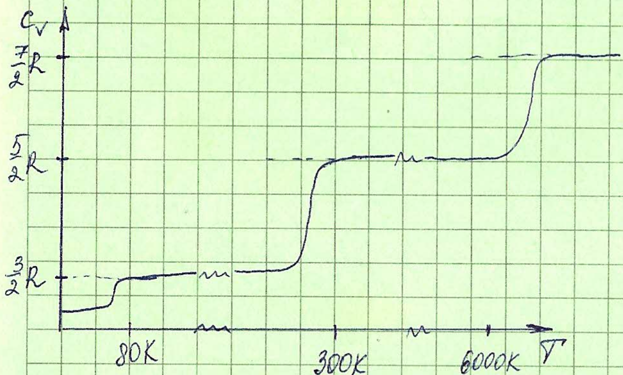
$pV = RT$ $\qquad \nu = \dfrac{N}{N_A}$

$$\boxed{pV = \nu RT}$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$$

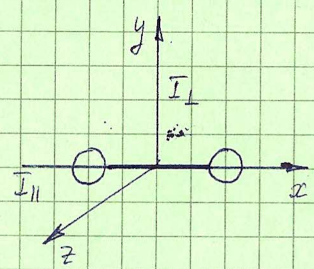
$$= \frac{\partial k N_A T}{\partial T}\cdot\frac{3}{2} = \frac{3}{2}R$$





1) Квантовая механика (учитываем колебания и вращение)
2) Статистическая причина

$$W_{rot} = \frac{\hbar(J+\hat{A}J)}{2I}$$



$W_{vib} = \frac{h\nu_0}{2}$, ν_0 — частота колебания нулевого осциллятора.

$$W_{vib} = \frac{h\nu_0}{2} + \frac{h\nu}{e^{\left(\frac{h\nu}{kT}-1\right)}}$$

$$\sqrt{\langle v_i^2\rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\langle v_i\rangle_{\text{теория}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\,;\quad \langle v_i\rangle_{\text{экспер.}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

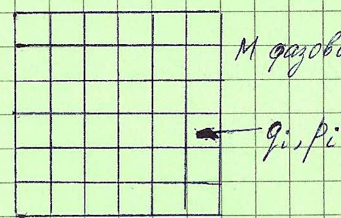
Литература (на первые 4 лекции):

1. Полторак О.М. Термодинамика в физ. химии
2. Рейф Ф. Статистическая физика (Берклеевский курс физики т.5).
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика
4. Зоммерфельд. Термодинамика (доп, редкая)

$q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3$ — координаты частицы в фазовом пространстве (Γ-пространстве)

фазовое пространство

N молекул



? Как распределить N молекул по M фазовым ячейкам?

Одночастичная задача

- вер-ть попадания мол-лы в ячейку не зависит от заполнения ячейки;
- вер-ть перестановки тоже не зависит от заполнения ячейки.

Распределение Максвелла – Больцмана

$p = \frac{N!}{n_1! \ldots n_M!}$ число перестановок (вариантов распределения молекул по ячейкам).

Пример.

$N = 2$; $M = 2$

1) •• $p = \frac{2!}{2! \cdot 0!} = 1$

2) •• $p = 1$

3) • • $p = \frac{2!}{1! \cdot 1!} = 2$

Предположим, что $N \to \infty$, тогда

$N! \cong \left(\frac{N}{e}\right)^N$ формула Стирлинга

Будем характеризовать перестановки логарифмом числа перестановок:

$p = \frac{N!}{n_1! \ldots n_M!}$; $\ln p = N \ln N - \sum_{i=1}^{M} n_i \ln n_i$

$\delta(\ln p) = 0$ вариация равна нулю

1) $\delta(\ln p) = -\sum \delta(n_i \ln n_i) = 0$

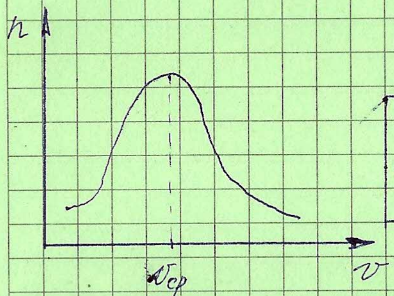
2) $\sum_{i=1}^{M} \varepsilon_i n_i = U$ – полная энергия системы, $\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$

3) $\sum_{i=1}^{N} n_i = N$

$\boxed{n_i = C e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$ вер-ть распределения молекул при заданной энергии системы.

$d\Omega = dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3$

$dn = C e^{-\frac{W}{kT}} d\Omega$



$dn_v = \int_{\Omega} C e^{-\frac{W}{kT}} dq_1 dq_2 dq_3$

$$\boxed{dn_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv}$$

$v_{ср} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

$\left.\begin{matrix} T_0 = 273\,K \\ p_0 \sim 10^5\,Па \end{matrix}\right\}$ н.у. $v_{ср} \sim 1500\ \frac{м}{с}$