

$$PV = nRT$$

Pressure

Temperature

Number of moles

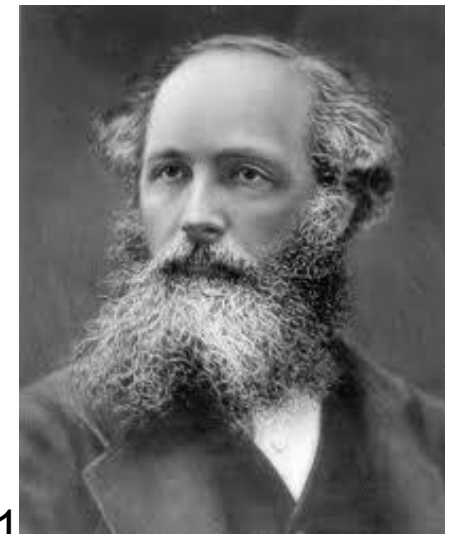
Volume

Gas constant

Термодинамика и статистическая физика



Идеальный газ



План

- Идеальные газы
- Распределение Больцмана
- Распределение Максвелла
- Одноатомный идеальный газ
- Двухатомный идеальный газ
- Многоатомный идеальный газ

Идеальные газы

- **Идеальный газ** – газ, взаимодействие между частицами которого пренебрежимо
 - слабое взаимодействие на любых расстояниях
 - разреженный газ
- Если **нет взаимодействия**, то задача сводится к определению уровней энергии **1 молекулы** (каноническое распределение)
- Вообще, нужно учитывать влияние частиц, находящихся в **одинаковом** квантовом состоянии
- Числа заполнения (число частиц в некотором квантовом состоянии) для идеального газа должна быть малой, а это означает, что **в каждом состоянии находится одна частица или частиц нет**. Среднее число частиц в квантовом состоянии

$$n \cdot \lambda_0^3 \ll 1$$

$$\bar{n}_k \ll 1$$

Распределение Больцмана



$$w_n = A \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

- Вероятность молекуле идеального газа находится в некотором квантовом состоянии, т.е. число молекул в этом состоянии, вида

$$\bar{n}_k = A \exp\left(-\frac{\epsilon_k}{k_B T}\right)$$

называется **распределением Больцмана** (1877 г.)

- Коэффициент A находится из **условия нормировки для числа частиц** (N – полное число молекул в газе)

$$\sum_k \bar{n}_k = N$$

Распределение Больцмана как следствие большого канонического распределения

- Силовое взаимодействия нет. У молекул могут быть только **обменные** эффекты, связанные с **тождественностью** частиц. Следовательно, можно рассматривать только **молекулы в одном и том же квантовом состоянии** (только эти частицы будут эквивалентны друг другу). Число частиц и энергия равны

$$N = n_k \quad E = n_k \varepsilon_k$$

$$n_k = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \quad N = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \quad E = \begin{cases} 0 \\ \varepsilon_k \end{cases}$$

- Распределение вероятностей по числу частиц на уровне (числу заполнения)

$$w_{n_k} = \frac{1}{Z_k} \exp \left(\frac{n_k (\mu - \varepsilon_k)}{k_B T} \right) = \begin{cases} \frac{1}{Z_k} \\ \frac{1}{Z_k} \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T} \right) \end{cases}$$

Распределение Больцмана как следствие большого канонического распределения

- Среднее число частиц на уровне для идеального газа

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} w_{n_k} n_k = w_0 \cdot 0 + w_1 \cdot 1 = \frac{1}{Z_k} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}\right) \ll 1$$

- Статистическая сумма равна 1, так как

$$1 = \sum_{n_k} w_{n_k} = w_0 + w_1 = \frac{1}{Z_k} + \frac{1}{Z_k} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}\right) \approx \frac{1}{Z_k}$$

- Окончательно, распределение Больцмана выражается через термодинамическую величину химического

$$\bar{n}_k = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}\right)$$

$$w_{n_k} = \begin{cases} 1 \\ \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}\right) \end{cases}$$

H-теорема Больцмана

- Утверждает, что **в состоянии равновесия энтропия идеального газа должна иметь максимальное значение**
- Покажем, что из H-теоремы следует распределение Больцмана. Пусть на уровне энергии j есть G_j состояний, а N_j – число частиц на уровне. Тогда среднее число частиц на уровне равно

$$\bar{n}_j = N_j / G_j$$

- **Статистический вес** всей системы равен произведению

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j$$

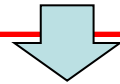
- Из условия статистики Больцмана $\bar{n}_k \ll 1$ следует, что число частиц на уровне должно быть много меньше числа состояний $N_j \ll G_j$

- Статистический вес одного уровня имеет вид

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!}$$

Энтропия неравновесного идеального газа и распределение Больцмана

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma = k_B \sum_j \ln \Delta\Gamma_j$$



$$S = k_B \sum_j N_j \ln \frac{e G_j}{N_j} \equiv k_B \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j}$$

Классическая статистика:

$$G_j = \frac{\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^s} \quad S = k_B \int n \ln \left(\frac{e}{n} \right) \frac{dp^{(j)} dq^{(j)}}{(2\pi\hbar)^s}$$

Энтропия неравновесного идеального газа и распределение Больцмана

В равновесии выполняется первое начало термодинамики $dS = \frac{1}{T}dE - \frac{\mu}{T}dN$

Тогда при условиях

$$N = \sum_j N_j = \sum_j G_j \bar{n}_j \quad E = \sum_j \epsilon_j N_j = \sum_j \epsilon_j G_j \bar{n}_j$$

первое начало приводит к $-k_B \ln \bar{n}_j = \frac{\epsilon_j}{T} - \frac{\mu}{T}$

т.е. к распределению Больцмана

$$\bar{n}_k = \exp \left(\frac{\mu - \epsilon_k}{k_B T} \right)$$

Распределение Больцмана в классической статистике

- Распределение по квантовым состояниям нужно заменить на распределение молекул по фазовому пространству (импульсам и координатам)

$$dw = \rho(p, q) d\Gamma \quad \Rightarrow \quad dN = n(p, q) \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s}$$

$$n(p, q) = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(p, q)}{k_B T}\right)$$

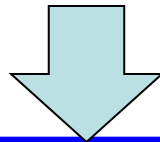
$$dN_p = A \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) d^3 p$$

$$dN_r = n_0 \exp\left(-\frac{U(r)}{k_B T}\right) d^3 r$$

Распределение по импульсам и координатам

Распределение Больцмана в классической статистике

$$dN_{\mathbf{r}} = n_0 \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{k_B T}\right) d^3 \mathbf{r}$$



$$n(\mathbf{r}) = \frac{dN_{\mathbf{r}}}{dV} = n_0 \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{k_B T}\right)$$

Формула Больцмана для плотности частиц

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$

Барометрическая
формула

Распределение Максвелла-Больцмана

- Энергию молекулы всегда можно разделить на 2 части

$$E_k(p) = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon_k \quad E(P, p, q) = \frac{P^2}{2m} + \varepsilon(p, q)$$

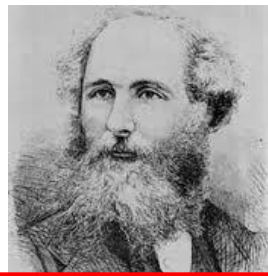
а поэ... атрива
распределение частиц по импульсам (скоростям)
поступательного движения (распределение
Максвелла) и по **внутренним** состояниям
(распределение Больцмана)

$$dw = A \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) dp = A \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) dp = dw_p dw_k$$

Максвелл

Больцман

Распределение Максвелла

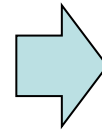


- Распределение по импульсам

$$dw_p = A \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z$$

- Коэффициент A вычисляется из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dw_p = 1$$



$$A = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}}$$

$$dw_p = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z$$

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z$$

Распределение молекул по скоростям –
распределение Максвелла (1860 г.)

Закон равнораспределения энергии

$$dw_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv$$

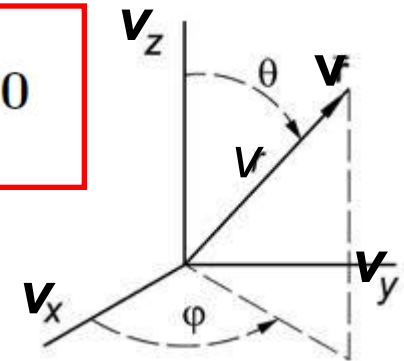
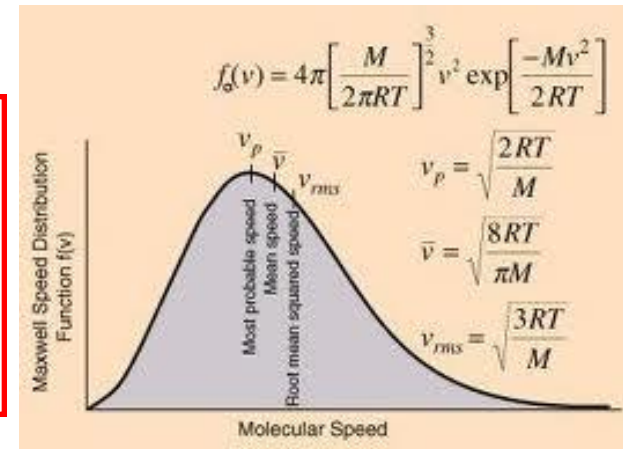
Среднее значение скорости

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x dw_{v_x} = 0 \quad \langle v \rangle = \int_0^{\infty} v dw_v \neq 0$$

Средний квадрат скорости

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = \frac{k_B T}{m}$$

$$\frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{k_B T}{2} \Rightarrow E = \frac{3}{2} k_B T$$



На каждую квадратичную степень свободы приходится энергия $kT/2$

Свободная энергия идеального газа

- Поскольку частицы, по сути, распределены по уровням энергии молекулы, а не по их числу на уровне энергии, то можно применить формулу для статистической суммы **канонического распределения**

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\sum_n e^{-\varepsilon_n/k_B T} \right)^N$$

- Тогда **свободная энергия**

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln \left[\frac{e}{N} \sum_n e^{-\varepsilon_n/k_B T} \right]$$

- В **классической статистике**

$$F = -Nk_B T \ln \left[\frac{e}{N} \int e^{-\varepsilon(p,q)/k_B T} \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s} \right]$$

Свободная энергия идеального газа

- Молекула имеет **поступательные** классические степени свободы и **квантовые** состояния:

$$\varepsilon_n(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon'_n$$

- Тогда **свободная энергия** идеального газа равна

$$F = -Nk_B T \ln \left[\frac{e}{N} \int e^{-p^2/2mk_B T} \frac{d^3 p dV}{(2\pi\hbar)^3} \sum_n e^{-\varepsilon'_n/k_B T} \right]$$

$$F = -Nk_B T \ln \left[\frac{e}{N} V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_n e^{-\varepsilon'_n/k_B T} \right] = -Nk_B T \ln \left[\frac{eV}{N} \times g(T) \right]$$

$$F = -Nk_B T \ln \left[\frac{eV}{N} \right] + Nf(T)$$

Уравнение состояния идеального газа

- С помощью свободной энергии можно вычислить например, давление газа

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_B T}{V}$$

- Уравнение состояние
любого идеального газа

$$PV = Nk_B T$$

- Энтропия и химический потенциал газа равны

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk_B \ln \left(\frac{eV}{N} \right) - N f'(T)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = k_B T \ln \left(\frac{N}{V} \right) + f(T)$$

Задание. Запишите термодинамические ограничения на функцию $f(T)$

Энергия и теплоемкость идеального газа

- Энергия газа, как и его энтальпия, является **функцией** только **температуры** (из-за отсутствия взаимодействия изменение объема не сказывается на энергии газа)

$$E = F + TS = Nk_B [f(T) - T f'(T)]$$
$$H = E + PV = E + Nk_B T$$

- Поэтому разность теплоемкостей имеет **универсальное** значение для **любого идеального** газа

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial E}{\partial T} + Nk_B - \frac{\partial E}{\partial T} = Nk_B$$

Закон равнораспределения в классической статистике

- В молекуле атомы совершают малые колебания, поэтому **потенциальная** энергия их взаимодействия является **квадратичной** функцией координат

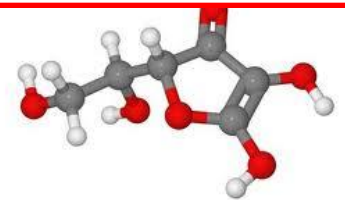
$$U(q) = \varepsilon_0 + \sum_{i,j=1}^{s_{osc}} a_{ij} q_i q_j$$

- Кинетическая** энергия – **квадратичная** функция импульсов, поэтому энергия тоже квадратичная функция p и q

$$\varepsilon(p, q) = \varepsilon_0 + \varepsilon^{(2)}(p, q)$$

- Число «квадратичных» переменных

- одноатомного газа равно $l=3$
- n -атомной нелинейной молекулы равно $l=6+2(3n-6)=6n-6$
- n -атомной линейной молекулы равно $l=5+2(3n-5)=6n-5$



Закон равнораспределения в классической статистике

- В формуле для свободной энергии

$$F = -Nk_B T \ln \left[\frac{e \cdot e^{-\varepsilon_0/k_B T}}{N} \int e^{-\varepsilon^{(2)}(p,q)/k_B T} \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^l} \right]$$

уберем температуру в подынтегральном выражении заменой

$$p = \sqrt{T} p' \quad q = \sqrt{T} q' \quad \varepsilon^{(2)} = T \varepsilon'^{(2)} \quad \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^l} = T^{l/2} \frac{dp' dq'}{(2\pi\hbar)^l}$$

- Тогда

$$F = -Nk_B T \ln \left[\frac{A e^{-\varepsilon_0/k_B T} T^{l/2}}{N} \right]$$

Закон равнораспределения в классической статистике

• Тогда

$$F = -Nk_B T \ln \left[\frac{A e^{-\varepsilon_0/k_B T} T^{l/2}}{N} \right]$$

$$F = -Nk_B T \ln \left(\frac{A}{N} \right) + N\varepsilon_0 - \frac{l}{2} Nk_B T \ln T$$

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = N\varepsilon_0 + \frac{l}{2} Nk_B T$$

На каждую переменную равная доля энергии $kT/2$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{l}{2} Nk_B \quad C_P = C_V + Nk_B = \frac{l+2}{2} Nk_B$$

Распределение молекул по энергии в классической статистике

- Объем фазового пространства

$$\Gamma(\varepsilon) = \int_{\varepsilon(p,q) < \varepsilon} d\Gamma$$

- Явную зависимость от ε получаем заменой переменных

$$p = \sqrt{\varepsilon} p' \quad q = \sqrt{\varepsilon} q' \quad \varepsilon(p', q') < 1$$

$$\Gamma(\varepsilon) = A\varepsilon^{l/2}$$

$$d\Gamma(\varepsilon) = C\varepsilon^{l/2-1} d\varepsilon$$

$$dw = A_0 e^{-\varepsilon/k_B T} d\Gamma(\varepsilon) = A e^{-\varepsilon/k_B T} \varepsilon^{l/2-1} d\varepsilon$$

$$dw_\varepsilon = \frac{1}{T^{l/2} \Gamma(l/2)} e^{-\varepsilon/k_B T} \varepsilon^{l/2-1} d\varepsilon$$

Задание. Сравните с плотностью состояний, вычисленной ранее для свободной частицы

Одноатомный идеальный газ

- Статистическая сумма $Z = \sum_n g_n e^{-\epsilon'_n/k_B T}$ одной энергии

необходим $F = -Nk_B T \ln \left[\frac{e}{N} V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} Z \right]$ для молекул идеального газа (e – кратность вырождения)

- Температуру газа считаем много меньше той, что необходима для ионизации газа. Тогда практически будут отсутствовать не только ионизированные, но и возбужденные атомы. Следовательно, можно считать, что **все атомы находятся в основном состоянии**. В отсутствие орбитального момента и спина ($L=S=0$) статистическая сумма равна

$$Z \approx e^{-\epsilon'_0/k_B T} = [\epsilon'_0 = 0] = 1$$

Теплоемкость одноатомного газа

- Итак, свободная энергия

$$F = -Nk_B T \ln \left[\frac{e}{N} V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]$$

- Тогда энтропия газа равна

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk_B \ln \left[\frac{e}{N} V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk_B$$

- Внутренняя энергия

$$E = F + TS = \frac{3}{2} Nk_B T$$

- Теплоемкость

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_B$$

Сакур, Тетроде (1912)

- Отметим, что теплоемкость показывает распределение энергии по **поступательным** степеням свободы, потому что атомы **не возбуждены** (в основном состоянии)

АТОМЫ С ТОНКОЙ СТРУКТУРОЙ

- В этом случае атомы обладают вырожденными энергетическими уровнями. Вырождение равно

– $(2S+1)$, если $L=0$

$$Z = \sum_S (2S + 1) e^{-\epsilon'_S/k_B T}$$

– $(2L+1)(2S+1)$ для высоких температур

$$Z = \sum_J (2J+1) e^{-\epsilon'_J/k_B T} = [k_B T \gg \epsilon'_J] \approx \sum_J (2J+1) = (2L+1)(2S+1)$$

– $(2J+1)$ для низких температур

$$Z = \sum_J (2J + 1) e^{-\epsilon'_J/k_B T} = [k_B T \ll \epsilon'_J] \approx (2J + 1)$$

Ядерным спином обычно можно пренебречь

Применимость статистики Больцмана

- Условие применимости следует из малости чисел

$$\bar{n}_k = e^{(\mu - \varepsilon_k)/k_B T} \ll 1$$

что точно выполняется для всех уровней, если $e^{\mu/k_B T} \ll 1$

- Химический потенциал одноатомного идеального газа равен

$$\mu = \frac{G}{N} = \frac{F + PV}{N} = \frac{F + Nk_B T}{N} = k_B T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \right]$$

- Тогда $e^{\mu/k_B T} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \ll 1$

$$n \cdot \lambda_0^3 \ll 1$$

- Окончательно получаем, где n —
тепловая длина Бройля

$$n = \frac{N}{V} \quad \lambda_0 = \left(\frac{2\pi^2\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2}$$

Двухатомный идеальный газ



- Двухатомный газ имеет смысл рассматривать только при температурах, малых по сравнению с энергией диссоциации молекулы (например, для водорода это 52000 градусов)
- Рассмотрим ситуацию, когда в основном состоянии молекула не имеет ни орбитального момента, ни спина ($L=S=0$, т.е. нет вырождения)
- Энергия есть сумма электронной, колебательной (ядер) и вращательной (ядер) энергий

$$\epsilon'_{v,K} = \epsilon_0 + \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} K(K+1)$$

электронная колебательная вращательная

квант колебаний момент инерции

27

Энергия идеального газа

E



Электронные
возбуждения

Вибрационные
возбуждения

Ротационные
возбуждения

Трансляционные
возбуждения

$$\varepsilon_{el} \gg \varepsilon_{vib} \gg \varepsilon_{rot} \gg \varepsilon_{tr}; \quad Z_{el} \sim 1$$

$$\varepsilon'_{v,K} = \varepsilon_0 + \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} K(K+1)$$

Свободная энергия

$$F = -Nk_B T \ln \left[\frac{e}{N} V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} Z \right]$$

- Статистическая сумма равна

$$Z = \sum_{v,K} e^{-\varepsilon'_{v,K}/k_B T} = e^{-\varepsilon_0/k_B T} Z_{osc} Z_{rot}$$

$$Z_{osc} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \left(v + \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$Z_{rot} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K + 1) \exp \left[-\frac{\hbar^2\omega}{2Ik_B T} K(K + 1) \right]$$

Свободная энергия

- Свободная энергия

$$F = -Nk_B T \ln \left[\frac{e}{N} V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_0/k_B T} Z_{osc} Z_{rot} \right]$$
$$= F_{tr} + F_{osc} + F_{rot} + N\varepsilon_0$$

- поступательная $F_{tr} = -Nk_B T \ln \left[\frac{e}{N} V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]$

- колебательная $F_{osc} = -Nk_B T \ln Z_{osc}$

- вращательная $F_{rot} = -Nk_B T \ln Z_{rot}$

- электронная $N\varepsilon_0$

Колебательное движение

- Ранее уже было вычислено, что для спектра статистическая сумма равна

$$E_n = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right)$$

$$Z = (Z_1)^N = \exp\left(-\frac{N\hbar\omega}{2k_B T}\right) \frac{1}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]^N}$$

- Свободная энергия

$$F(T, N) = -k_B T \ln Z = \frac{N\hbar\omega}{2} + Nk_B T \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]$$

позволяет вычислить энергию и теплоемкость

$$E = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{N\hbar^2\omega^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2} \equiv \frac{N\hbar^2\omega^2}{4k_B T^2} \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}$$

Колебательное движение

- При высоких температурах $k_B T \gg \hbar \omega$

$$E = \frac{N\hbar\omega}{2} + Nk_B T$$
$$C = Nk_B$$

$NkT/2$ на степени свободы
кинетической энергии

$NkT/2$ на степени свободы
потенциальной энергии



Вращательное движение

- Двухатомная молекула
 - 2 различных атома
 - 2 одинаковых атома (**перестановка ядер не изменяет состояние!**). Примером является водород H₂.

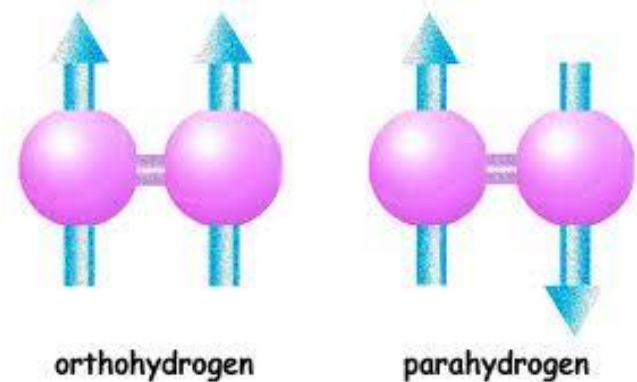


ортоводород

параводород

$$Z_{rot} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K + 1) \exp \left[-\frac{\hbar^2 \omega}{2Ik_B T} K(K + 1) \right]$$

Одинаковые атомы



- Водород H_2
 - ортоводород – состояния с **большим** ядерным стат. весом (кратность вырождения для четных K равна $3/4$ для H_2)
 - параводород – состояния с **меньшим** ядерным стат. весом (кратность вырождения для нечетных K равна $1/4$ для H_2)

- Для молекул H_2 с одинаковыми атомами стат. вес равен

$$Z_{rot} = \frac{3}{4}Z_1 + \frac{1}{4}Z_2$$

- **высокие температуры** (классический предел)

$$Z_1 \approx Z_2 = Z_{rot} = \frac{k_B T I}{\hbar^2}$$

- **низкие температуры** (одноатомный газ)

$$Z_1 \approx 1 \quad Z_2 \approx 0$$

Вращательное движение для различных атомов

- Низкие температуры $\frac{\hbar^2}{2I} \gg k_B T$

- В статистической сумме одной частицы можно оставить только два первых слагаемых

$$Z_{rot}^{(1)} = \sum_0^{\infty} (2K + 1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 K(K + 1)}{2Ik_B T}\right) \approx 1 + 3 \exp\left(-\frac{\hbar^2}{Ik_B T}\right) + \cancel{5 \exp\left(-\frac{3\hbar^2}{Ik_B T}\right)} + \dots$$

- Свободная энергия в том же приближении равна

$$F_{rot} = -Nk_B T \ln Z_{rot}^{(1)} = -Nk_B T \ln \left[1 + 3 \exp\left(-\frac{\hbar^2}{Ik_B T}\right) \right] \approx -3Nk_B T \exp\left(-\frac{\hbar^2}{Ik_B T}\right)$$

- Теплоемкость экспоненциально уменьшается при приближении температуры к абсолютному нулю

$$C_{rot} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar^2}{Ik_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar^2}{Ik_B T}\right)$$

Вращательное движение для различных атомов

- Высокие температуры $\frac{\hbar^2}{2I} \ll k_B T$
- В статистической сумме нужно учитывать очень много слагаемых, что позволяет перейти от суммирования к интегрированию

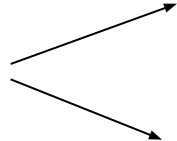
$$Z_{rot}^{(1)} = \sum_0^{\infty} (2K + 1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 K(K + 1)}{2Ik_B T}\right) = \left[\frac{\hbar^2}{2I} \ll k_B T\right]$$
$$\approx \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar^2 \rho(K)}{2Ik_B T}\right) \frac{d\rho}{dK} dK = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar^2 \rho}{2Ik_B T}\right) d\rho = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2}$$

$$Z_{rot} = (Z_{rot}^{(1)})^N$$

Вращательное движение для различных атомов

$$F_{rot} = -Nk_B T \ln T - Nk_B T \ln \frac{2I}{\hbar^2}$$

$$E_{rot} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = Nk_B T$$

$$C_{rot} = Nk_B$$


$NkT/2$ на первую вращательную степень свободы

$NkT/2$ на вторую вращательную степень свободы

Задание. Вычислите стат. сумму вращения в классической статистике, используя

$$\varepsilon_{rot}^{clas}(M) = \frac{M^2}{2I}$$

$$Z_{rot}^{clas} = \int e^{-\varepsilon(M)/k_B T} \frac{d^2 M}{(2\pi\hbar)^2}$$

Теплоемкость идеального двухатомного газа

- При температурах, намного больших, чем колебательный и вращательный кванты, но в то же время намного меньших, чем энергия диссоциации молекулы находим

$$F = N\varepsilon_0 + F_{tr} + F_{osc} + F_{rot} \quad E = N\varepsilon_0 + E_{tr} + E_{osc} + E_{rot}$$

$$C_V = C_{tr} + C_{osc} + C_{rot}$$

$$C_P = C_{tr} + C_{osc} + C_{rot} + Nk_B$$

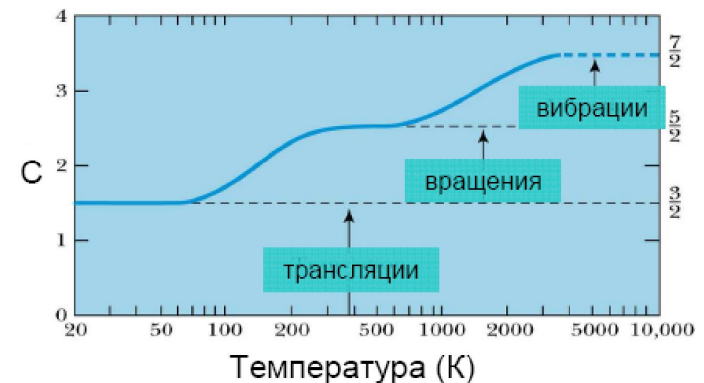
$$C_{tr} = \frac{3Nk_B}{2}$$

$$C_{osc} = Nk_B$$

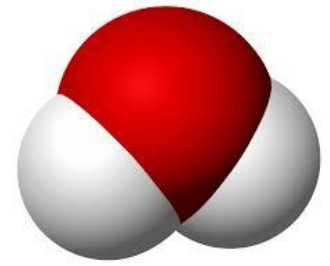
$$C_{rot} = Nk_B$$

$$C_V = \frac{7Nk_B}{2}$$

$$C_P = \frac{9Nk_B}{2}$$



Многоатомный газ



- Энергию можно представить как сумму поступательной, колебательной и вращательной
- Вращательное движение **классическое**, если $\frac{\hbar^2}{2I} \ll k_B T$
- Теплоемкость вращательных степеней свободы равна $\frac{3Nk_B}{2}$ для **нелинейной** молекулы
и Nk_B для **линейной**.
- Теплоемкость колебаний имеет вид $C_{osc} = rNk_B$
причем число колебательных степеней свободы (n – число атомов в молекуле)
 - $r=3n-6$ для нелинейной молекулы
 - $r=3n-5$ для линейной молекулы

