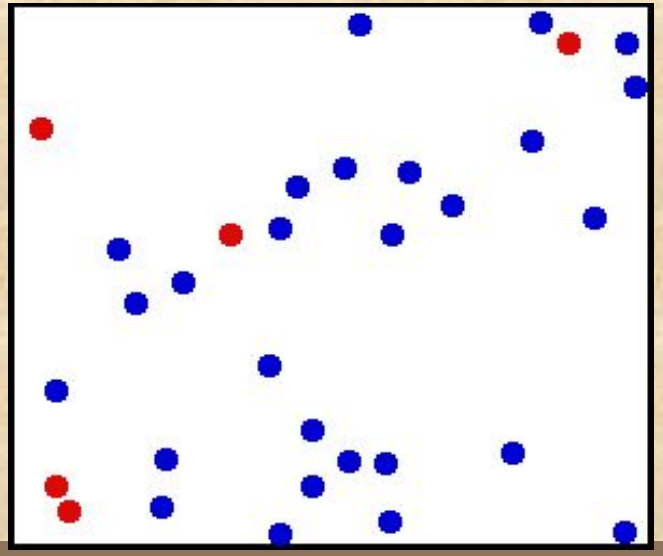
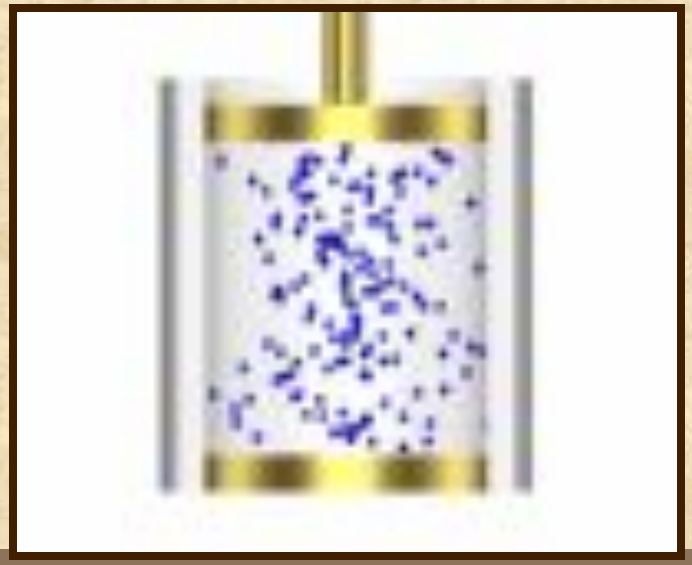
Термодинамика и статистическая физика





Лекция № 5

Закон распределения Больцмана.

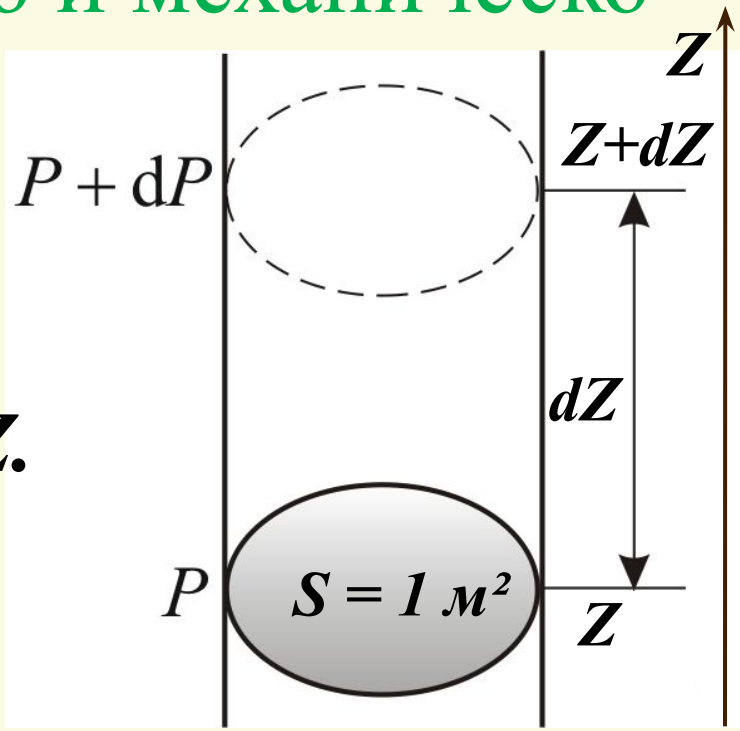
1. Система частиц во внешнем силовом поле.
2. Закон распределения Больцмана для равновесного состояния системы.
3. Барометрическая формула.

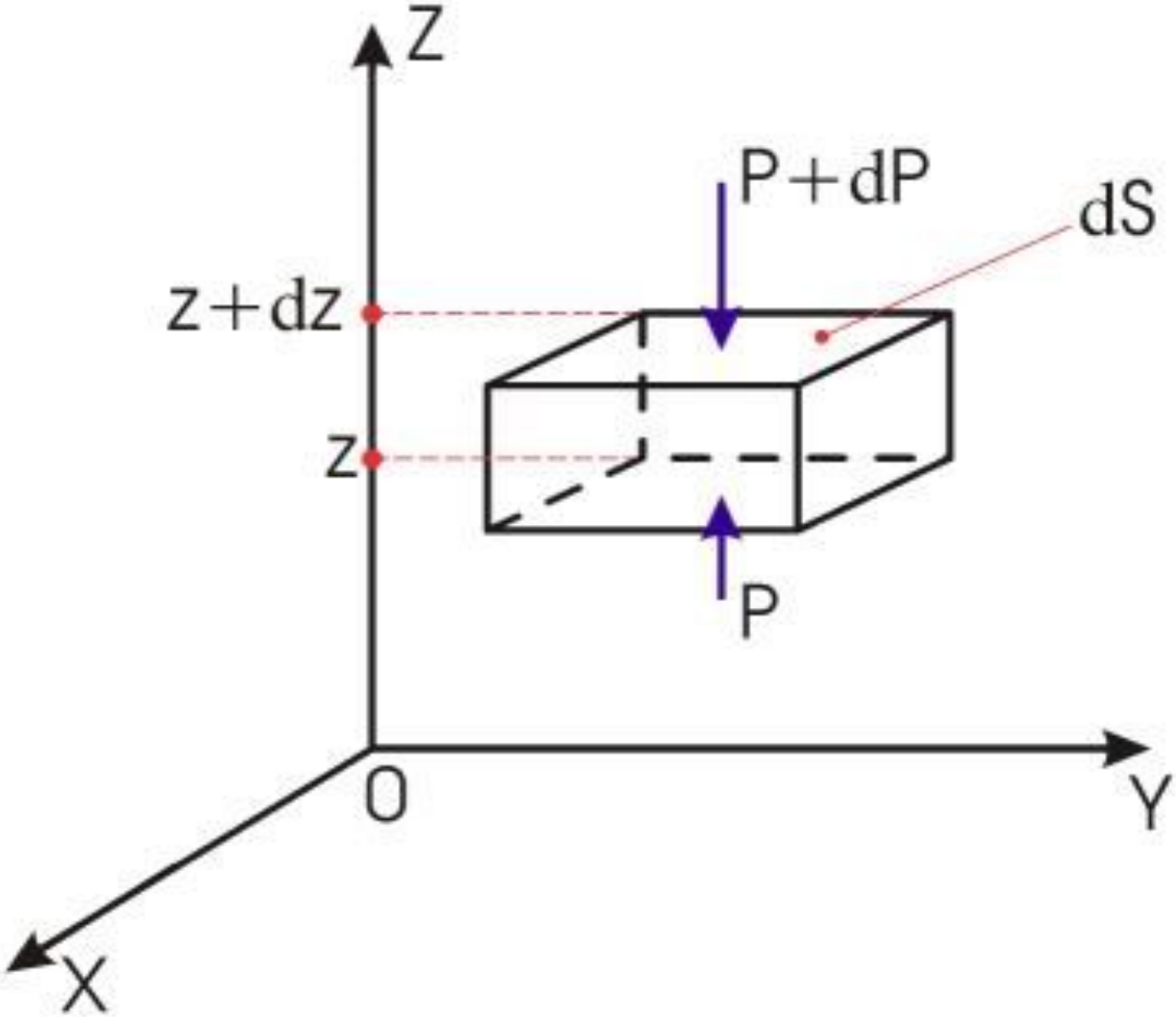
Теплоёмкость многоатомных газов.

1. Число степеней свободы. Равномерное распределение средней кинетической энергии теплового движения по степеням свободы.
2. Классическая теория теплоёмкости многоатомных газов и её ограниченность. “Замороженные” степени свободы.

В отсутствие внешних сил средняя концентрация ***n*** молекул газа в состоянии равновесия всюду **одинакова**. Но этого не будет при **наличии силовых полей**. Рассмотрим, например, идеальный газ в однородном поле тяжести. **В состоянии равновесия** температура ***T*** должна быть одинакова по всей толще газа (иначе возникли бы потоки тепла). Для **механического равновесия** необходимо, чтобы

концентрация молекул газа убывала с увеличением высоты. Пусть ось ***Z*** направлена вверх. Найдём закон изменения концентрации ***n*** с координатой ***Z*** в состоянии теплового и механического равновесия. Выделим бесконечно короткий вертикальный столб газа высотой ***dZ***. Пусть площадь основания столба равна 1.




Z
P+dP
dS
z+dz
z
P
O
Y
X

Вес столба ***n mg dZ S*** должен уравновешиваться разностью давлений:

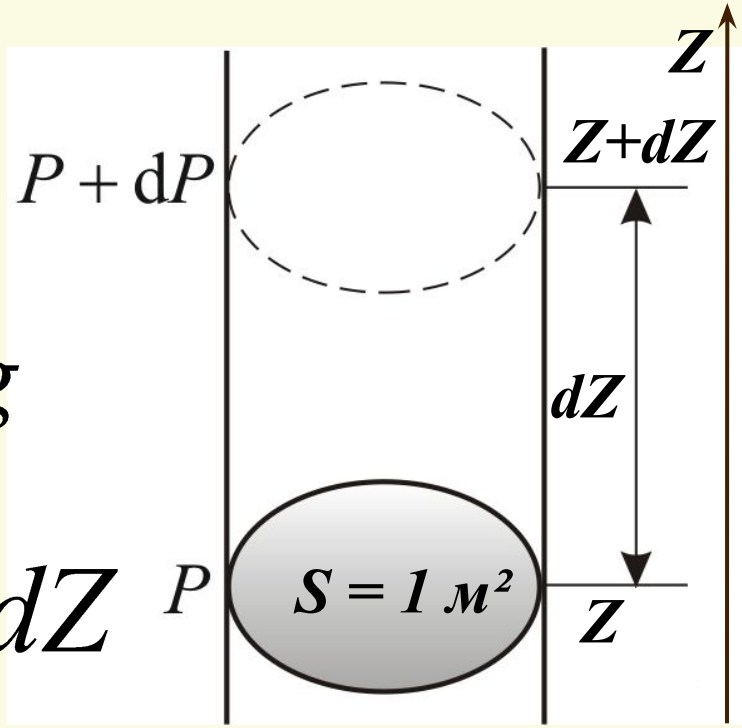
$$P-(P+dP)=-dP=-\frac{dP}{dZ}dZ=n\cdot mg\cdot dZ\cdot S$$

$$\frac{dP}{dZ}=-n\cdot mg$$, т.к. $S = 1\ м^2$

т.к. $$P=nkT$$

$$\frac{dP}{dZ}=kT\frac{dn}{dZ}=-n\cdot mg$$

$$kTd(\ln n)=-mg\cdot dZ$$



Физическая природа силового поля не имеет значения. Важно, чтобы **поле было постоянно и консервативно** (потенциально). Если $\boldsymbol{E_p}$ – потенциальная энергия молекулы в силовом поле, то $\boldsymbol{mg \cdot dZ = dE_p}$, а потому получаем: $kTd(\ln n) = -dE_p$

$$kT\int d(\ln n) = -\int dE_p$$

$$kT\ln n = -E_p + kT\ln n_o$$

$$kT\ln\frac{n}{n_o} = -E_p$$

$$\boxed{n = n_o e^{-\frac{E_p}{kT}}}$$

- закон распределения Больцмана

Закон распределения частиц по потенциальным энергиям – распределение Больцмана. Здесь n_0 – число молекул в единице объёма там, где $E_p = 0$.

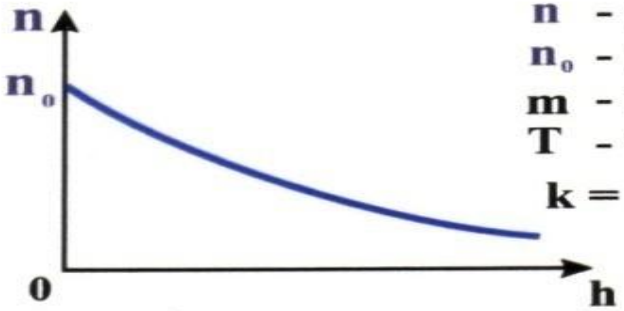
Распределение Больцмана

Распределение Больцмана распределение молекул по потенциальным энергиям

$$n = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}}$$

В гравитационном поле потенциальная энергия молекул $E_p = mgh$ (для $h \ll R_з$)

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$



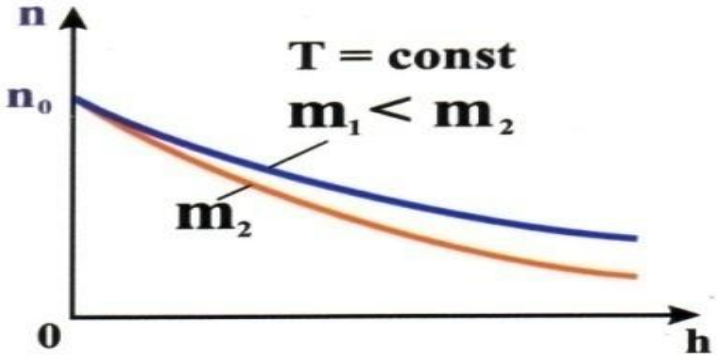
n - концентрация молекул на высоте h

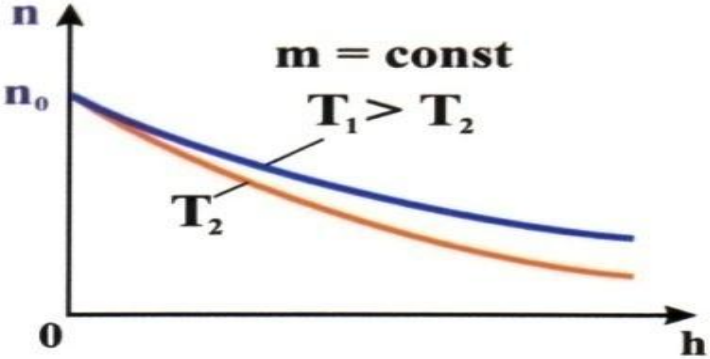
n_0 - концентрация молекул при $h=0$

m - масса молекулы

T - температура газа

$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{Дж}{моль \cdot К}$ - постоянная Больцмана





Молекулы более равномерно распределяются по высоте с увеличением температуры и уменьшением массы

Больцман Людвиг (1844 – 1906) – австрийский физик-теоретик, один из основоположников классической статистической физики. Основные работы в области кинетической теории газов, термодинамики и теории излучения. Вывел основное кинетическое уравнение газов, являющееся основой физической кинетики.

БОЛЬЦМАН Людвиг (1844-1906), австрийский физик, один из основателей статистической физики и физической кинетики. Вывел функцию распределения, названную его именем, и основное кинетическое уравнение газов.

- **Больцман был одним из немногих, вполне осознавших значение работ Максвелла. Он обобщил закон распределения скоростей молекул на газы, находящиеся во внешнем силовом поле, и установил формулу распределения молекул газа по координатам при наличии произвольного потенциального поля (1868-71).**

http://ido.tsu.ru/schools/physmat/data/res/models/text/molek2.htm

Распределение Больцмана.avi

VTS_19_1.VOB

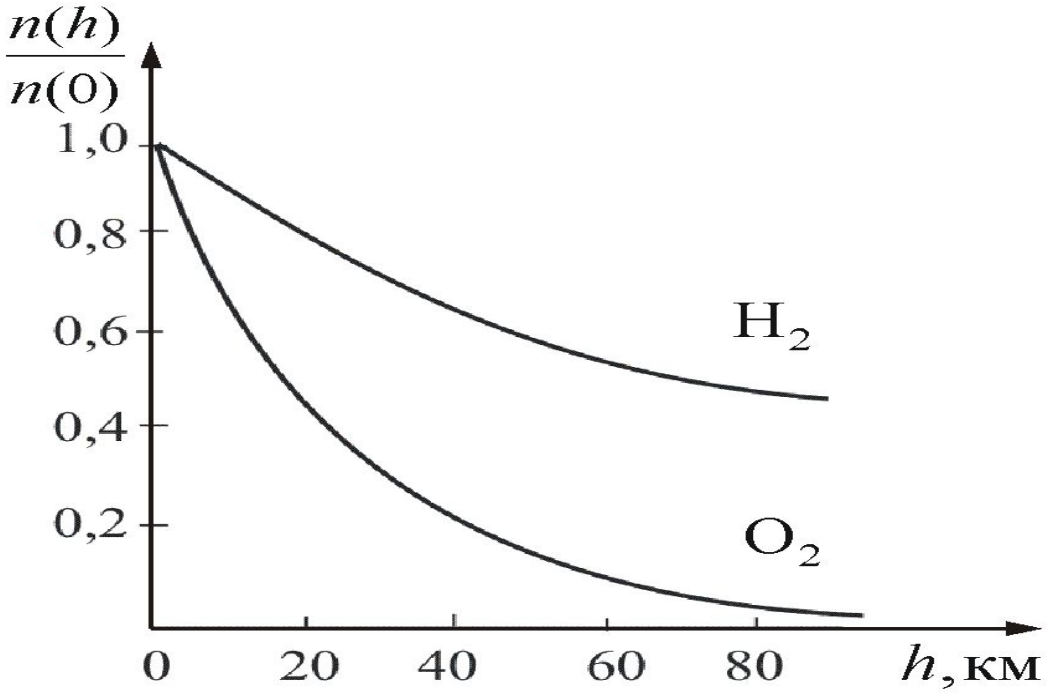
С уменьшением температуры число молекул на высотах, отличных от нуля, убывает. При $T = 0$ тепловое движение прекращается, все молекулы расположились бы на земной поверхности.

При **высоких температурах**, наоборот, молекулы оказываются **распределёнными по высоте почти равномерно**, а плотность молекул медленно убывает с высотой.

Распределение Больцмана можно представить в виде ($E_p = mgh$):

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

Зависимость концентрации различных газов от высоты. Видно, что число <u>более тяжелых молекул</u> с высотой <u>убывает быстрее</u>, чем легких.



Опытное определение постоянной Авогадро. Ж. Перрен воспользовался идеей распределения молекул по высоте и экспериментально определил значение постоянной Авогадро. Исследуя броуновское движение, он убедился, что броуновские частицы распределяются по высоте подобно молекулам газа в поле тяготения. Применив к ним больцмановское распределение, можно записать

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{(m - m_1)gh}{kT}\right]$$

где m - масса частицы, m_1 - масса вытесненной ею жидкости;

$$m = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \rho \qquad m_1 = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \rho_1$$

r - радиус частицы,

ρ - плотность частицы, ρ_1 - плотность жидкости.

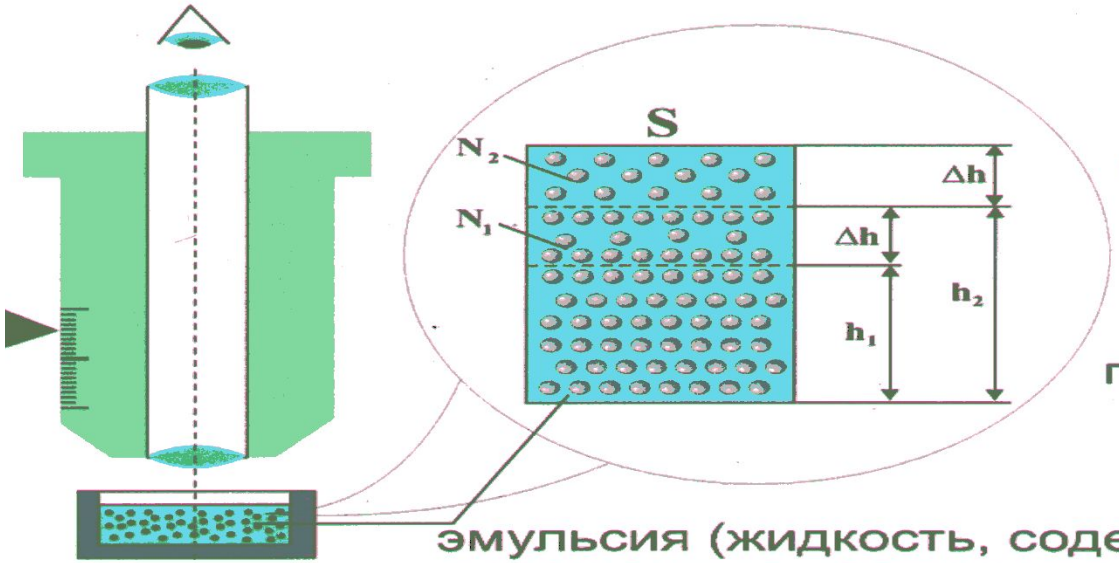
10.flv

Если n_1 и n_2 - концентрации частиц на уровнях h_1 и h_2, а $k = R / N_A$, то

$$N_A = \frac{3RT \ln(n_1 / n_2)}{4\pi \cdot r^3 (\rho - \rho_1)(h_2 - h_1)}$$

Значение N_A , полученное из работ Ж. Перрена, соответствовало значениям, полученным в других опытах, что подтверждает применимость к броуновским частицам распределения Больцмана.

Определение Перреном числа Авогадро (1909 г)



В поле зрения микроскопа с малой глубиной резкости

$\Delta h \sim 10^{-6}$ м

попадает N частиц:

$$N = n(h) S \Delta h$$

эмульсия (жидкость, содержащая взвешенные частицы гуммигута)

Концентрацию частиц в поле сил тяжести описывает распределение Больцмана

$$n(h) = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} = n_0 e^{-\frac{Ph}{kT}}$$

где **P** - вес частиц, взвешенных в жидкости

Отсюда следует: $$\ln \frac{N_1}{N_2} = \frac{P(h_2 - h_1)}{kT} = \frac{N_A P(h_2 - h_1)}{RT}$$

$$N_A = \frac{RT \ln(N_1/N_2)}{P(h_2 - h_1)}$$

Перрен получил:
$N_A = (6{,}5 - 7{,}2) \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$

Современное значение:
$N_A = 6{,}022045\ 10^{23}$ моль$^{-1}$

Закон распределения Максвелла-Больцмана

На прошлой лекции мы получили выражение для распределения молекул по скоростям (**распределение Максвелла**), т. е. число молекул в единице объёма, скорости которых лежат в пределах от υ до $\upsilon + d\upsilon$ равно:

$$dn(\upsilon) = 4\pi \cdot n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}} \upsilon^2 d\upsilon$$

Закон Максвелла ***даёт распределение частиц по значениям*** ***кинетической энергии*** ***$E_{кин}$, а*** ***закон Больцмана –*** ***распределение частиц по значениям*** ***потенциальной энергии*** ***E_p***. Оба распределения можно объединить в единый ***закон Максвелла-Больцмана***, согласно которому, число молекул в единице объёма, скорости которых лежат в пределах от υ до $\upsilon + d\upsilon$ равно:

$$dn_{E_p, E_{кин}} = n_0 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_p + E_{кин}}{kT}} \upsilon^2 d\upsilon$$

Обозначим $E = E_p + E_{кин}$ — полная энергия. Тогда

$$\boxed{\mathrm{d}n = n_0 A e^{-\frac{E}{kT}} \upsilon^2 \mathrm{d}\upsilon}$$

Это и есть ***закон распределения Максвелла-Больцмана.*** Здесь n_0 – число молекул в единице объёма в той точке, где $E_p = 0$;

$$A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$$

В последнем выражении, потенциальная и кинетическая энергии, а следовательно и **полная энергия** E, могут принимать **непрерывный ряд значений**. Если же **энергия** частицы может принимать лишь **дискретный ряд** значений E_1, E_2 ... (как это имеет место, например, для внутренней энергии атома), то в этом случае **распределение Больцмана** имеет вид:

$$N_i = Ae^{-E_i/kT},$$

где N_i – **число частиц**, находящихся в состоянии с энергией E_i, а A – **коэффициент пропорциональности**, который должен удовлетворять условию:

$$\sum_{i=1}^{N} N_i = A \sum_{i=1}^{N} e^{-E_i/kT} = N,$$

где N – **полное число частиц** в рассматриваемой системе.

Тогда, окончательное выражение распределения Масвелла-Больцмана для случая дискретных значений будет иметь вид:

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}}$$

Барометрическая формула

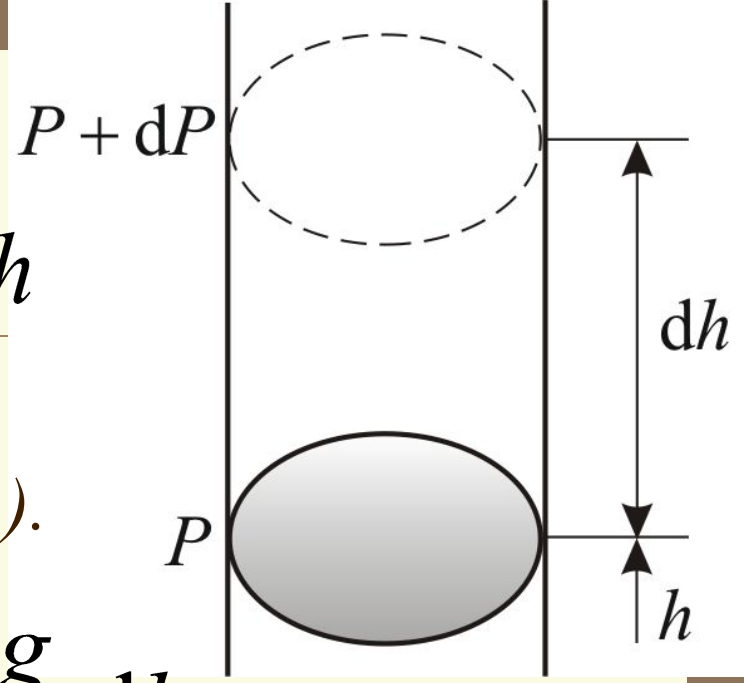
Атмосферное давление ***на какой-либо высоте*** ***h*** ***обусловлено весом выше лежащих слоёв газа***.

Пусть P – давление на высоте h, а – на высоте $P + \Delta P$. $h + \Delta h$

Выведем закон изменения давления с высотой, предполагая, что 1) **поле тяготения однородно**, 2) **температура постоянна** и 3) **масса всех молекул одинакова**.

$$P = \rho g h,$$

$$P - (P + \mathrm{d}P) = -dP = \rho g \mathrm{d}h$$



$\rho = \dfrac{P\mu}{RT}$ – плотность газа на высоте h ($\rho = m/V$).

$$\mathrm{d}P = -\frac{\mu g P}{RT}\mathrm{d}h, \quad \frac{\mathrm{d}P}{P} = -\frac{\mu g}{RT}\mathrm{d}h$$

$\ln P = -\dfrac{\mu g h}{RT} + \ln C,$ где $C = P_0$ – давление на высоте $h = 0$.

$$\boxed{P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}}$$

- барометрическая формула

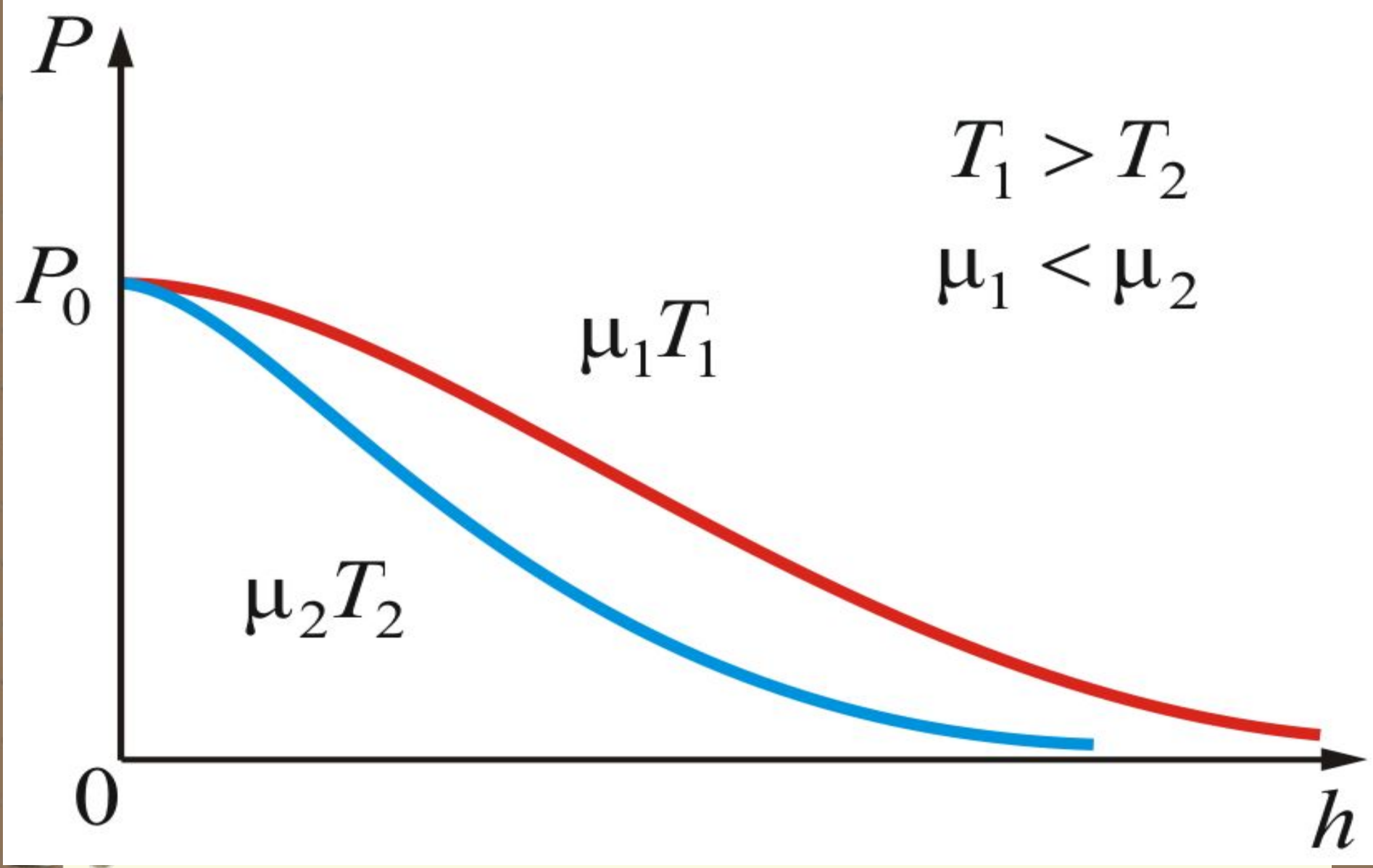
Причём $\mathrm{d}h > 0$, $\mathrm{d}P < 0$, так как на большей высоте давление меньше. Разность давления $P - (P + \mathrm{d}P)$ равна весу газа, заключённого в объёме цилиндра с площадью основания равного единице и высотой $\mathrm{d}h$, $P = \rho g h$, ρ – плотность газа на высоте h, медленно убывает с высотой. $P - (P + \mathrm{d}P) = \rho g \mathrm{d}h$,

Отсюда $$\boxed{P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}}$$ ***- барометрическая формула***

где P_0 – давление на высоте $h = 0$.

Из барометрической формулы следует, что ***P*** убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее газ (чем больше μ) и чем ниже температура (например, на больших высотах концентрация легких газов ***He*** и H_2 гораздо больше чем у поверхности Земли).

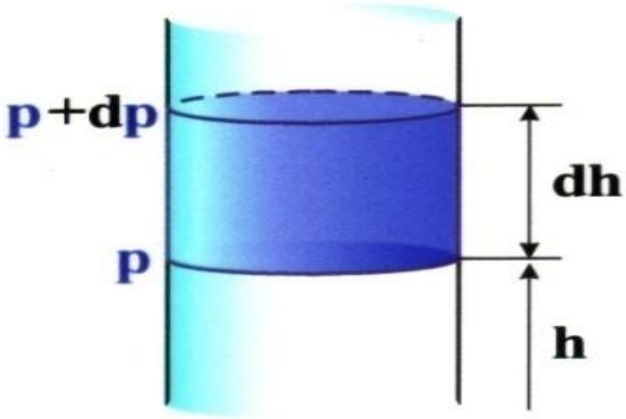
На рисунке изображены две кривые, которые можно трактовать, либо как соответствующие **разным μ** (при **одинаковой *T***), либо как отвечающие **разным *T*, при одинаковых μ**.



Таким образом, чем тяжелее газ (> μ) и чем ниже температура, тем быстрее убывает давление.

Барометрическая формула

Барометрическая формула выражает зависимость давления газа от высоты



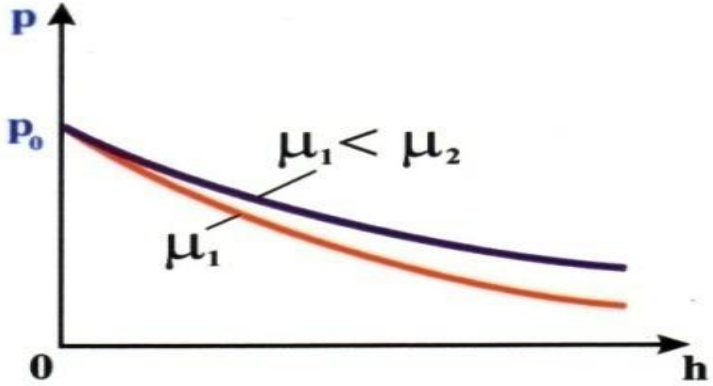
$$dp = -\rho g dh = -\frac{\mu p}{RT} g dh$$

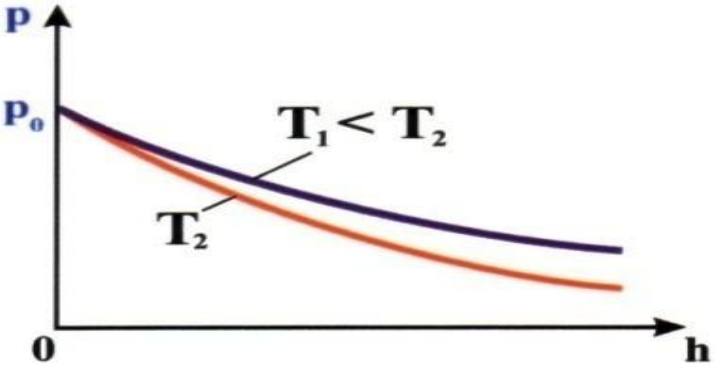
$$\int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = \int_{0}^{h} -\frac{\mu g}{RT} g dh$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\mu g h}{RT}$$

Барометрическая формула

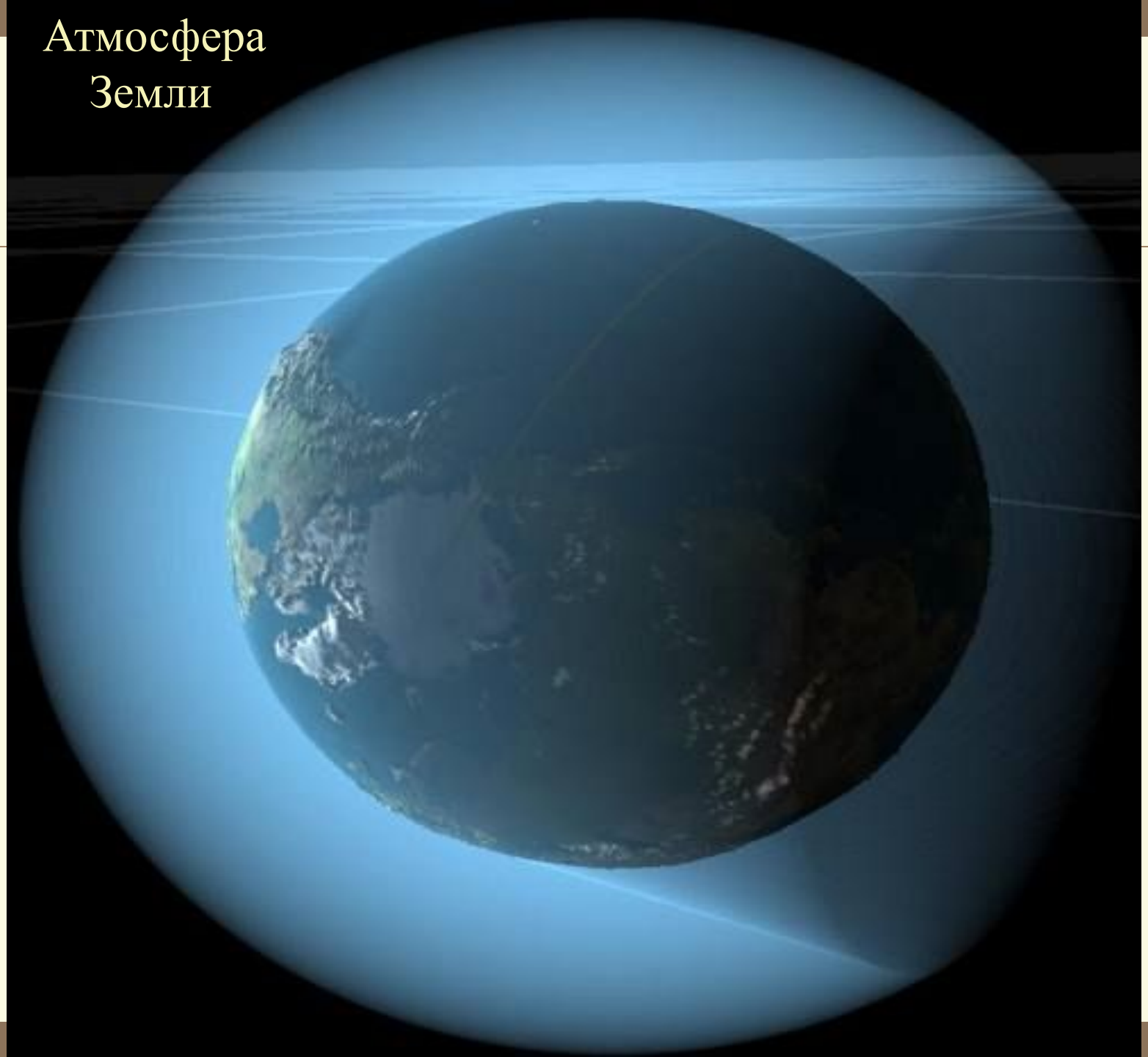
$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}}$$



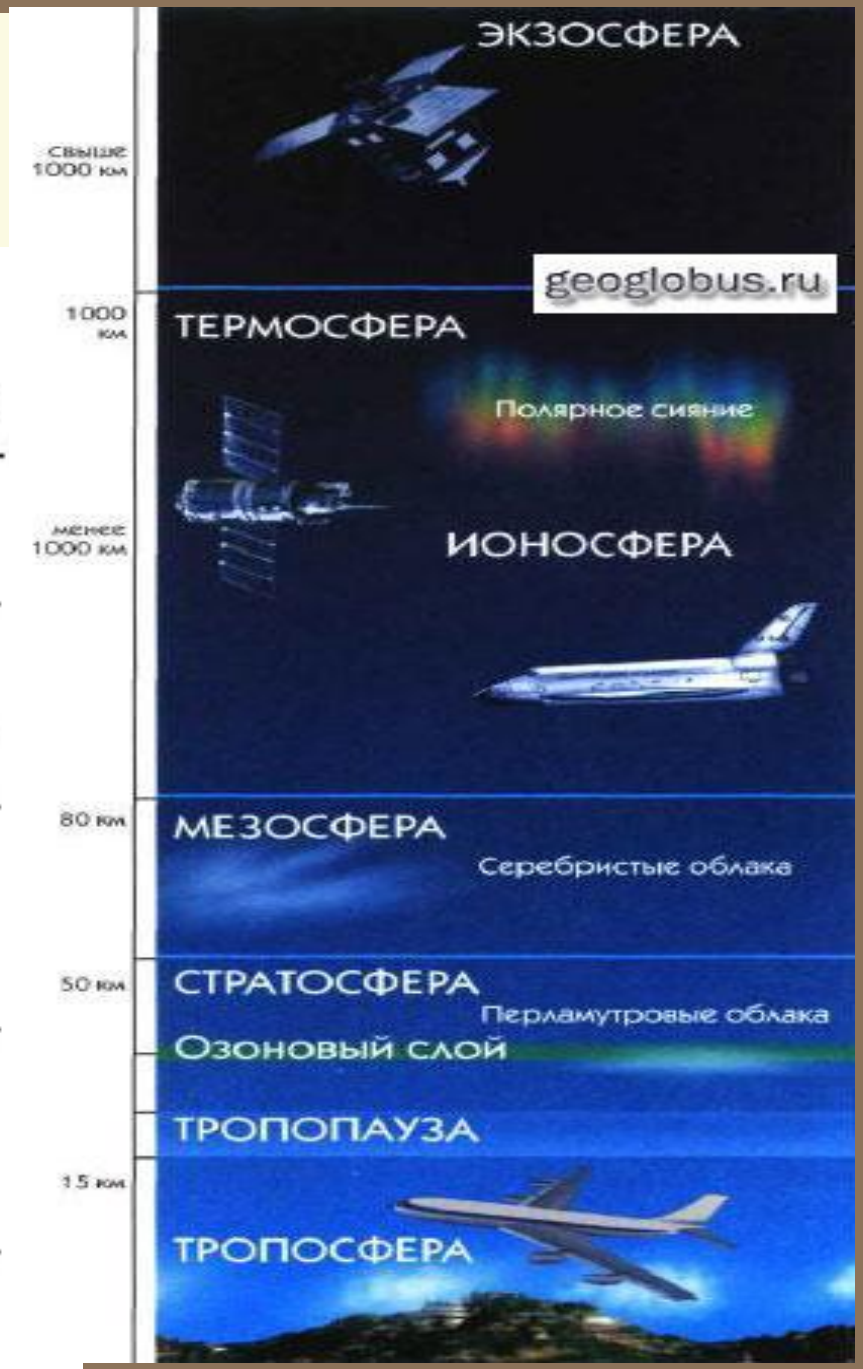


Давление убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее молекулы газа и ниже температура

Атмосфера Земли



Строение атмосферы



Распределение Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака

Если у нас имеется термодинамическая система состоящая из *N* частиц, энергии которых могут принимать ***дискретные значения*** , то говорят о системе **квантовых чисел.**

Поведение такой системы описывается ***квантовой статистикой***, в основе которой лежит ***принцип неразличимости тождественных частиц***.

Основная задача квантовой статистики состоит в определении среднего числа частиц $< N_i >$, находящихся в ячейке фазового пространства: «координаты – проекции импульса» (x, y, z и p_x, p_y, p_z) частиц.

При этом имеют место два закона распределения частиц по энергиям (***две статистики***):

распределение Бозе-Эйнштейна:

$$< N_i >= \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/kT} - 1};$$

распределение Ферми-Дирака:

$$< N_i >= \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/kT} + 1}.$$

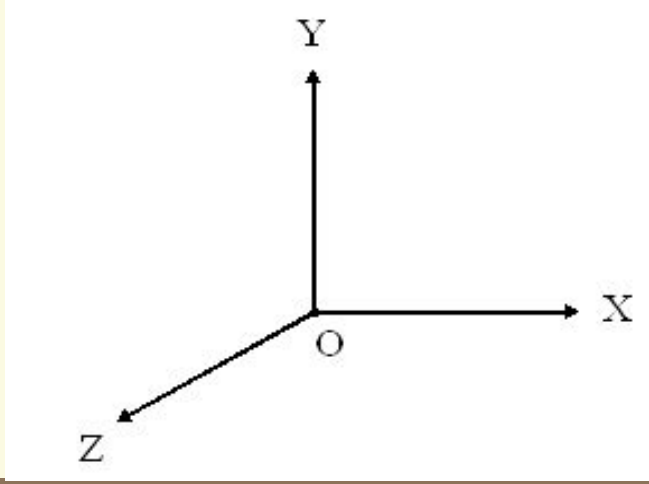
Первая формула описывает квантовые ***частицы с целым спином*** (собственный момент количетсва движения). Их называют ***бозоны*** (например, **фотоны**).

Вторая формула описывает квантовые ***частицы с полуцелым спином***. Их называют ***фермионы*** (например: **электроны**, **протоны**, **нейтрино**).

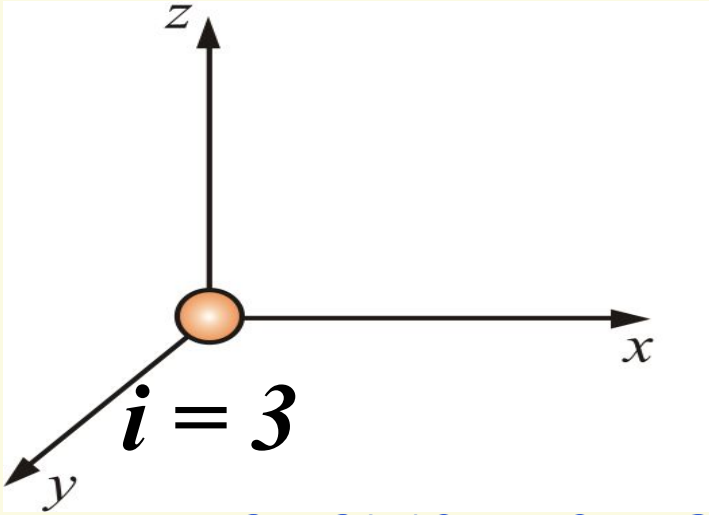
Число степеней свободы

Число независимых координат, определяющих конфигурацию и положение системы (атома или молекулы) в пространстве, называют **числом степеней свободы**.

Одноатомный газ – система невзаимодействующих материальных точек. Атом обладает **тремя поступательными степенями свободы.**



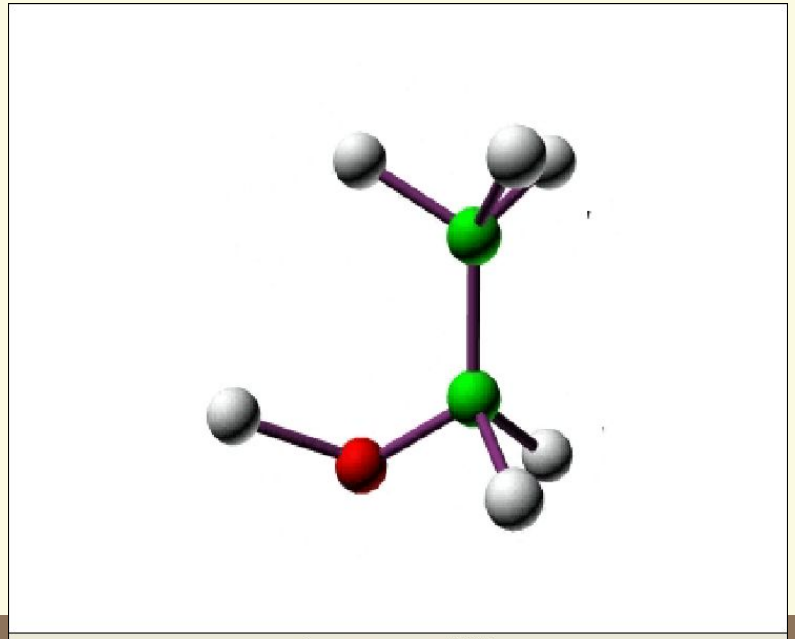
Числом степени свободы называется число независимых переменных, определяющих положение тела в пространстве и обозначается *i*



Как видно, **положение материальной точки (одноатомной молекулы) задаётся тремя координатами,** поэтому **она имеет три степени свободы**: $i = 3$

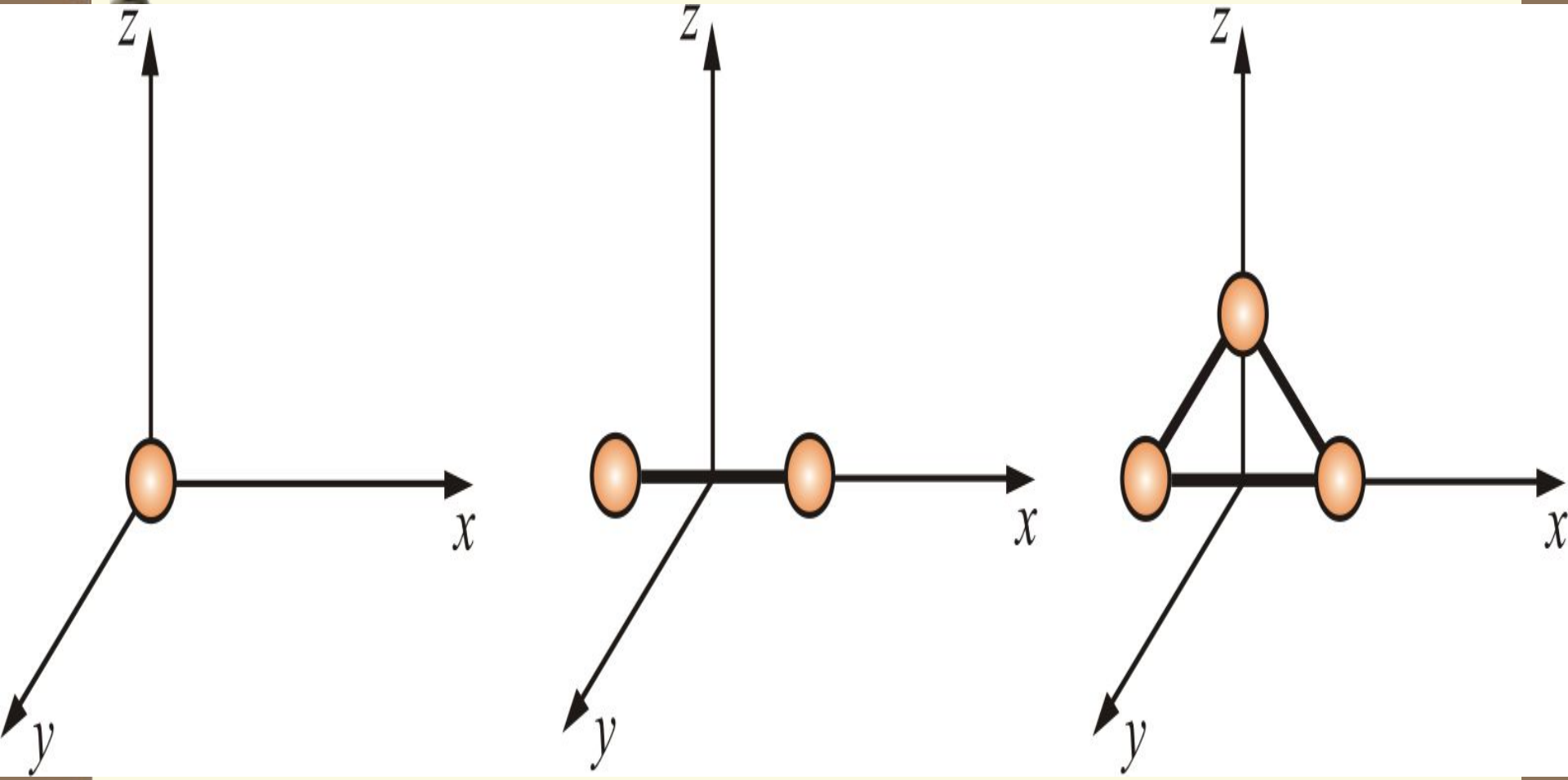
Молекулы <u>многоатомных газов</u> <u>нельзя</u> рассматривать как материальные <u>точки</u>.

Необходимо учитывать <u>вращательное движение</u> молекул и <u>число степеней свободы</u> этих молекул.

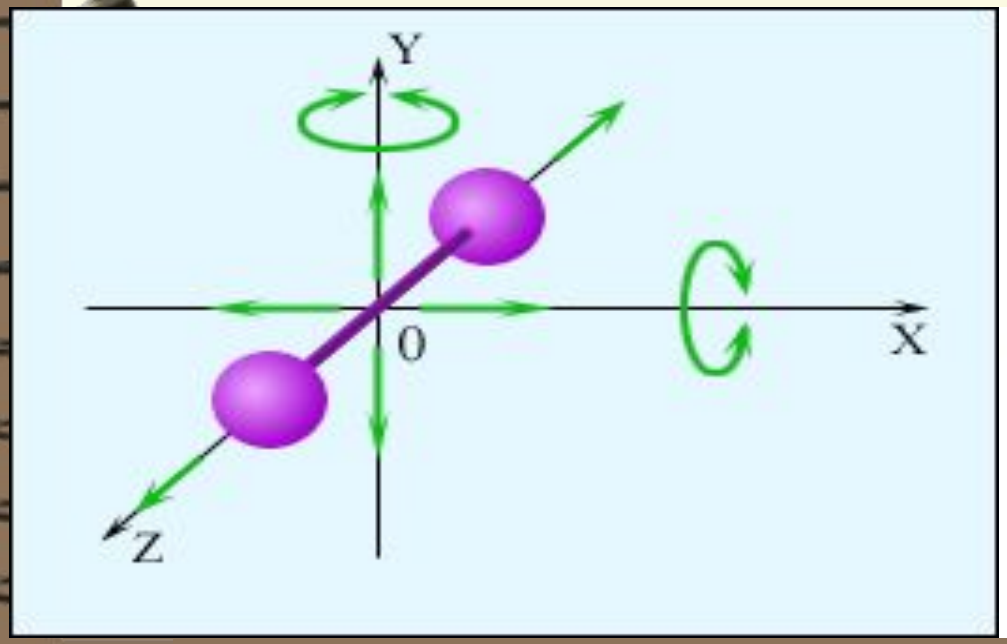


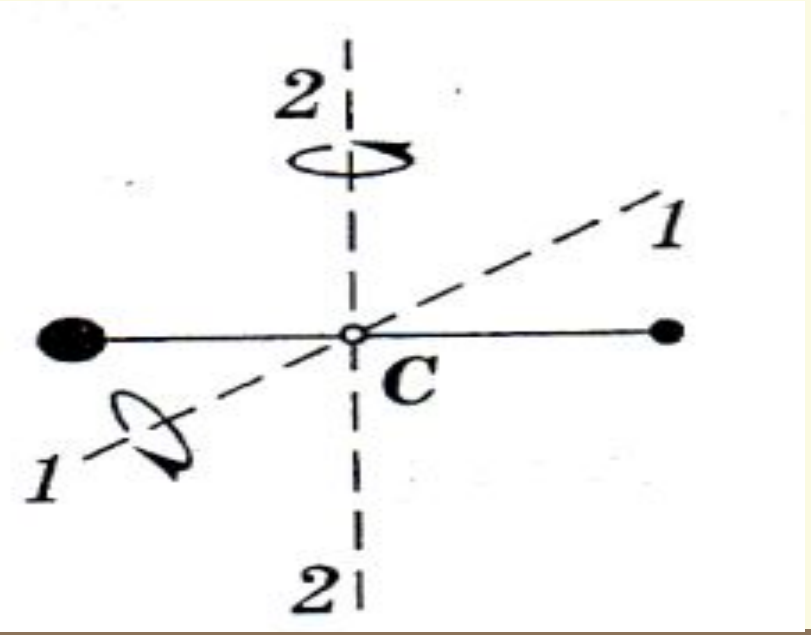
Молекулярные структуры ЭТАНОЛ

Многоатомная молекула может ещё и **вращаться**. Например, у **двухатомных молекул** вращательное движение можно разложить на **два независимых вращения**, а **любое вращение можно разложить на три вращательных движения вокруг взаимно перпендикулярных осей**. Но для двухатомных молекул вращение вокруг оси x не изменит её положение в пространстве, а момент инерции относительно этой оси равен нулю.


z
x
y
z
x
y
z
x
y

Двухатомная молекула, состоящая из **жестко связанных атомов**, обладает тремя поступательными (центр масс) и двумя вращательными степенями свободы. Вращение вокруг оси *z* молекулы не меняет её положения.

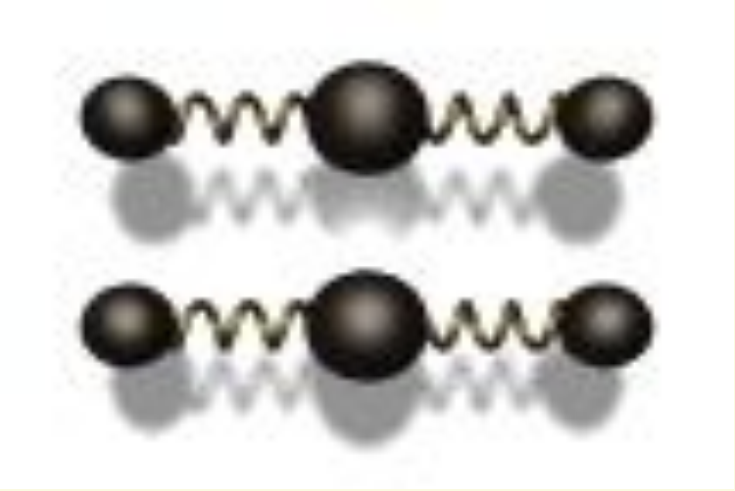




Трехатомная (многоатомная) молекула, состоящая из **жестко связанных атомов**, обладает **тремя поступательными** (центр масс) и **тремя вращательными степенями свободы** $i = 6$.

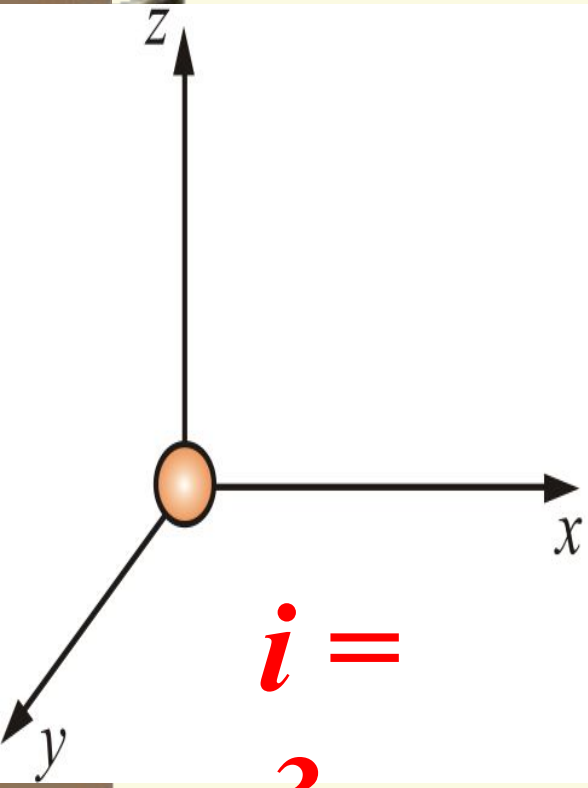
Если возможны **колебания атомов**, то добавляется **колебательная степень свободы.**

$$i = i_{пост} + i_{вращ} + 2i_{колеб}$$

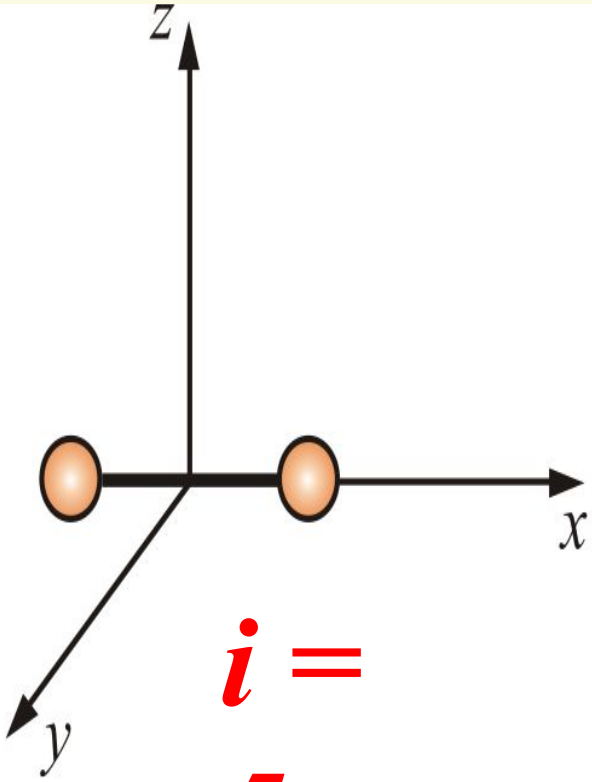


У <u>двухатомных</u> <u>молекул</u> (с жёсткой связью) пять степеней свободы $i = 5$.

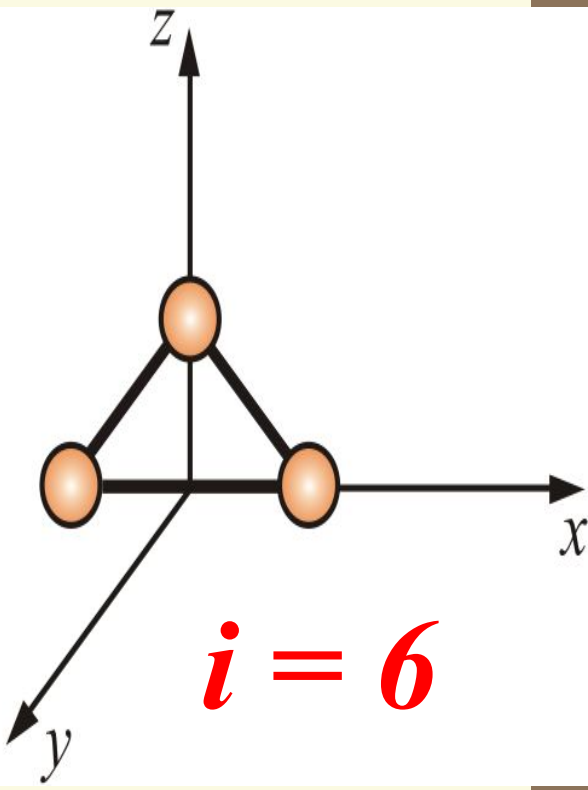
у <u>трёхатомных</u> и многоатомных <u>шесть</u> степеней свободы $i = 6$.



$i = 3$



$i = 5$

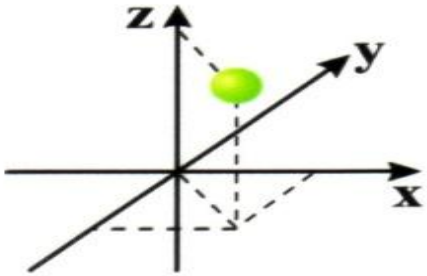


$i = 6$

Число степеней свободы молекулы

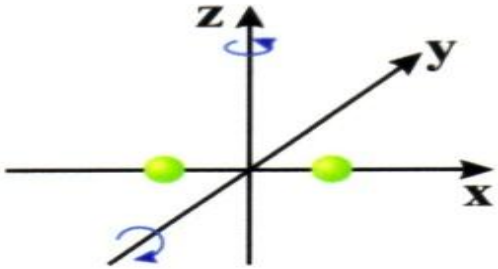
Число степеней свободы молекулы *i* - число независимых координат, определяющих положение молекулы в пространстве

Одноатомная молекула



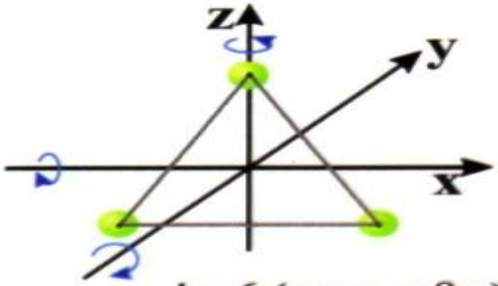
$i = 3$ (x,y,z)

Двухатомная молекула



$i = 5$ (x,y,z,α,β)

Трёхатомная молекула



$i = 6$ (x,y,z,α,β,γ)

x, y, z - координаты центра масс молекулы,

α,β,γ - углы поворота молекулы относительно трех взаимно-перпендикулярных осей

$$i = i_{пост} + i_{вр} + 2i_{колеб}$$

МОЛЕКУЛА	Характер связи между атомами	Число степеней свободы			*i*
		поступательное движение	вращательное движение	колебательное движение	
Одноатомная		3			3
Двухатомная	*жесткая*	3	2		5
Двухатомная	*упругая*	3	2	1	7
С числом атомов три и выше	*жесткая*	3	3		6

При **взаимных столкновениях** молекул возможен **обмен** их **энергиями** и **превращение энергии вращательного движения в энергию поступательного движения и обратно**. Таким путём установили **равновесие** между значениями **средних энергий поступательного и вращательного** движения молекул.

Средняя энергия поступательного движения молекулы равна: $E = \frac{3}{2}kT$

Независимо от общего числа степеней свободы молекул три степени свободы всегда поступательные. Ни одна из поступательных степеней свободы не имеет **преимущества** перед другими, поэтому на каждую из них приходится в среднем одинаковая энергия, равная 1/3 значения *E*, т.е.

$$E_1 = \frac{E}{3} = \frac{1}{2}kT$$

Закон о равномерном распределении энергии по степеням свободы

<u>Больцман</u> доказал, что, <u>средняя энергия</u>

$$< E >$$

приходящаяся <u>на одну степень свободы</u> равна:

$$\frac{1}{2}kT$$

В классической статистической физике выводится **закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул**: для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую **поступательную и вращательную** степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная $kT/2$, а на каждую **колебательную** степень свободы - в среднем энергия, равная kT.

Колебательная степень "обладает" **вдвое большей энергией** потому, что на нее приходится **не только кинетическая энергия** (как в случае поступательного и вращательного движений), но и **потенциальная**, причем средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы (кинетическая энергия переходит в потенциальную).

Итак, **средняя энергия приходящаяся на одну степень свободы**:

$$< E >= \frac{1}{2} kT$$

У одноатомной молекулы $i = 3$, тогда

$$< E >= \frac{3}{2} kT,$$

для двухатомных молекул $i = 5$

$$< E >= \frac{5}{2} kT,$$

для трёхатомных молекул $i = 6$

$$< E >= \frac{6}{2} kT.$$

На **среднюю кинетическую энер-гию** молекулы, имеющей ***i***-степеней свободы приходится

$$< E >= \frac{i}{2} kT$$

Это и есть **закон Больцмана** о **равномерном распределении средней кинетической энергии по степеням свободы**. Здесь

$$\boldsymbol{i} = \boldsymbol{i}_{\text{пост}} + \boldsymbol{i}_{\text{враш}} + 2\boldsymbol{i}_{\text{кол}}$$

Теплоёмкости одноатомных и многоатомных газов

Внутренняя энергия одного моля <u>одноатомного</u> идеального газа равна

$$U_\mu = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT$$

$$U_\mu = \frac{3}{2} RT$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \frac{3}{2} R = 12{,}5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

То, что $C_V = 12{,}5 \dfrac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$,

хорошо подтверждается на опыте с ***He, Ne, Ar, Kr***, парами **одноатомных** газов.

<u>Внутренняя энергия</u> одного моля идеального газа с i степенями свободы равна:

$$U_{\mu} = \frac{i}{2} RT$$

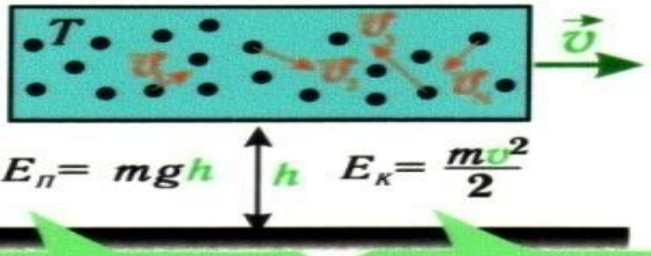
$$C_V = \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \right)_V = \frac{i}{2} R$$

молярная теплоёмкость при постоянном объеме C_V – величина постоянная, от температуры не зависит.

Внутренняя энергия идеального одноатомного газа

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА U

суммарная кинетическая энергия теплового движения молекул



Потенциальная энергия газа во внешних полях

Кинетическая энергия движения газа как целого

Не входят в состав внутренней энергии

$$U = N\langle\varepsilon\rangle,$$

$N = \nu N_A$ - число молекул

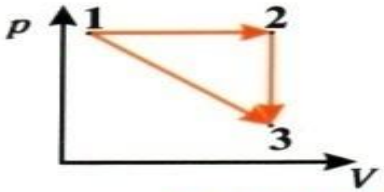
$\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2}kT$ - средняя кинетическая энергия одной молекулы

$$U = \frac{3}{2}\nu RT$$

$$\Delta U = \frac{3}{2}\nu R\Delta T$$

ЗАДАНИЕ:

Сравните приращение внутренней энергии при переходах 1→3 и 1→2→3



$$\left.\begin{aligned}\Delta U_{13} &= \frac{3}{2}\frac{m}{M}R(T_3 - T_1)\\ \Delta U_{123} &= \frac{3}{2}\frac{m}{M}R(T_3 - T_1)\end{aligned}\right\} \longrightarrow \Delta U_{13} = \Delta U_{123}$$

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ - функция состояния системы, ее приращение не зависит от вида процесса, происходящего в системе

Для газов с более сложными молекулами

$\langle\varepsilon\rangle = \frac{i}{2}kT$ $\quad U = \frac{i}{2}\nu RT$ $\quad i$-число степеней свободы

Для одного моля идеального газа с i степенями свободы теплоёмкость C_P :

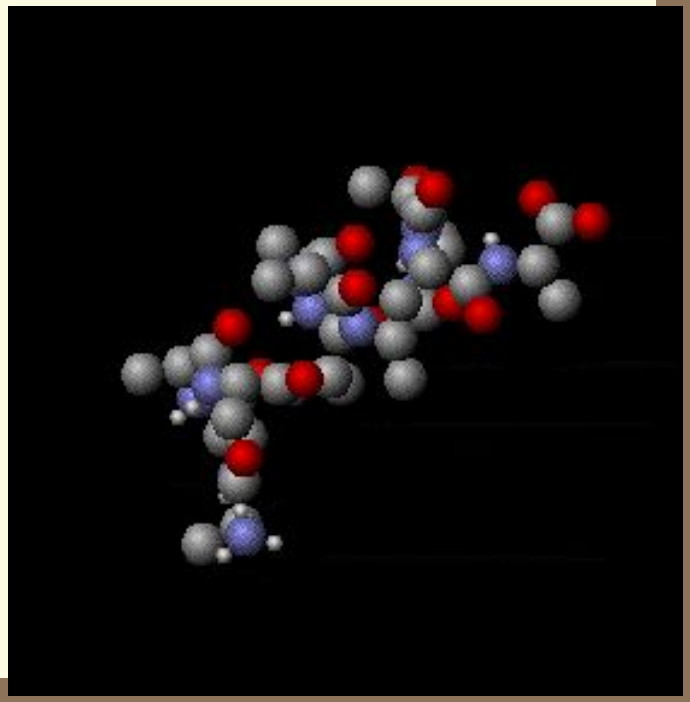
$$C_P = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

Постоянная адиабаты (коэффициент Пуассона) для идеального газа:

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i} = \gamma$$

Для одноатомного идеального газа (i = 3):

$$\gamma = \frac{20{,}8}{12{,}5} = 1{,}67$$



При этом: ***для двухатомных молекул***:

$$C_V = \frac{5}{2}R = 20{,}8\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$$

$$C_P = \frac{7}{2}R = 29{,}1\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}};\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1{,}4$$

для трех и более атомных молекул:

$$C_V = \frac{6}{2}R = 3R = 24{,}9\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$$

$$C_P = \frac{8}{2}R = 4R = 33{,}3\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}};\gamma = \frac{4}{3} = 1{,}33$$

Молярные теплоемкости при температуре 20 °С и давлении 1 атм

Вещество	C_V, Дж/(моль · К)	C_P, Дж/(моль · К)	C_P/C_V
Одноатомный газ			
He	12,49	20,82	1,67
Ar	12,49	20,82	1,67
Двухатомный газ			
H_2	20,45	28,78	1,41
N_2	20,78	29,12	1,40
Многоатомный газ			
CO_2	28,49	36,99	1,30
NH_3	27,86	36,87	1,32

В общем случае, ***для молярной массы газа***

$$C_V = \frac{i}{2}R$$

$$C_P = C_V + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

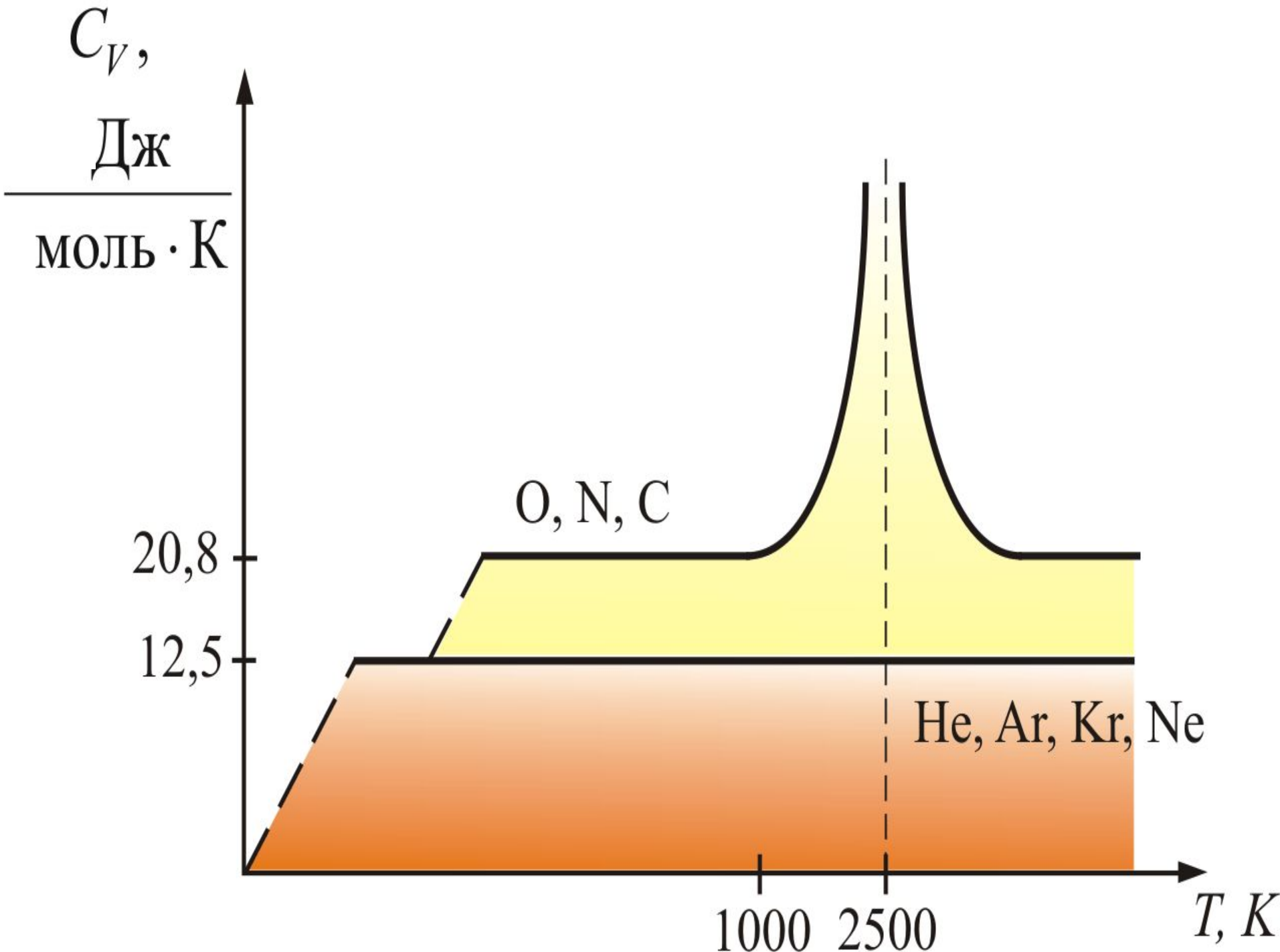
$$C_P = \frac{i+2}{2}R$$

Для произвольного количества газов (для ν молей):

$$C_V = \frac{i}{2} R \cdot \frac{m}{\mu} = \frac{i}{2} R \cdot \nu$$

$$C_P = \frac{i+2}{2} R \cdot \frac{m}{\mu} = \frac{i+2}{2} R \cdot \nu$$

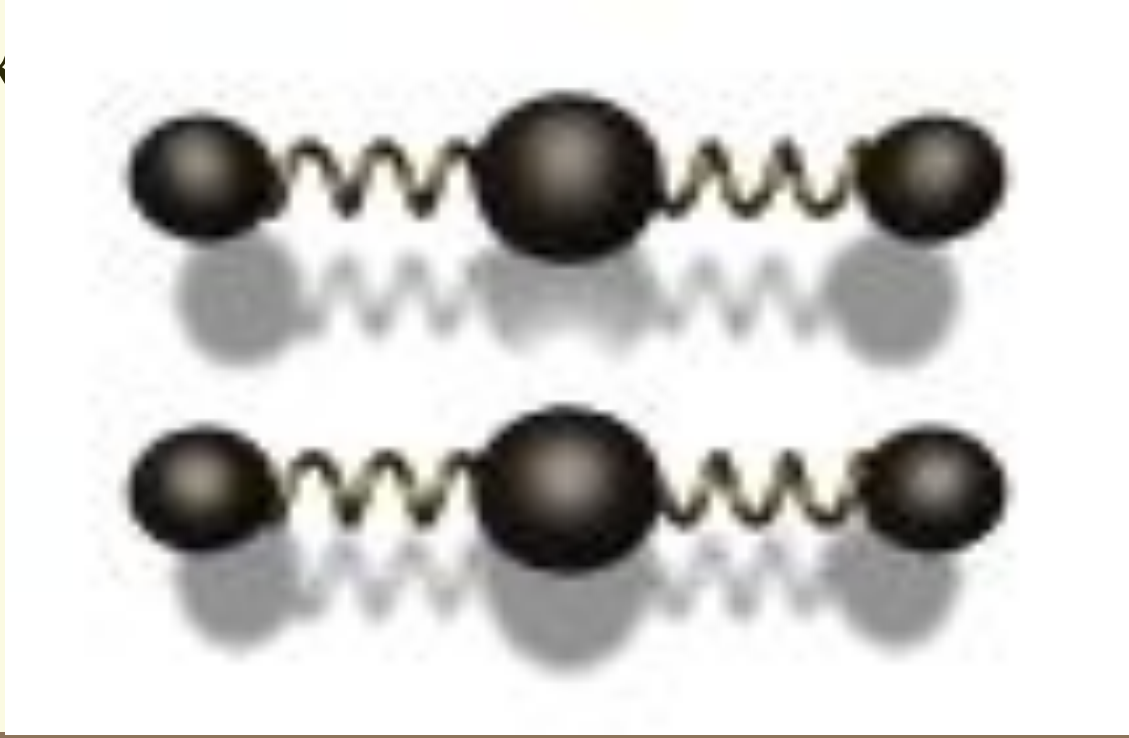
Из теории также следует, что C_V не зависит от температуры (рисунок).


C_V,
Дж / моль · К
O, N, C
20,8
12,5
He, Ar, Kr, Ne
1000
2500
T, K

Для **одноатомных газов** это **выполняется** в очень широких пределах, а для **двухатомных газов** только в интервале от 100 ÷ 1000 К. Отличие связано с проявлением **квантовых законов**. При **низких температурах** **колебательное движение как бы «заморожено»** и **двухатомные** молекулы движутся поступательно, как **одноатомные** и равны их теплоёмкости.

При **увеличении температуры**, когда

T > 1000 K, начинают сказываться **колебания атомов** молекулы вдоль оси z (атомы в молекуле связаны не жёстк



Одна колебательная степень свободы несет $\frac{1}{2}kT$ энергии, так как при этом есть и кинетическая и потенциальная энергия, то есть появляется шестая степень свободы – колебательная. При температуре равной **2500 К**, молекулы **диссоциируют**. На диссоциацию молекул тратится энергия **раз в десять** превышающая среднюю энергию поступательного движения. Это объясняет сравнительно низкую температуру пламени. Кроме того, атом – сложная система, и **при высоких температурах** начинает сказываться **движение электронов внутри него**.

Молярная теплоемкость

Молярная теплоемкость C есть величина, равна количеству тепла, необходимого для нагревания одного моля на 1 Кельвин

$$C = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

Молярная теплоемкость зависит от строения молекулы и вида процесса

Первое начало термодинамики для одного моля:

$$CdT = dU + PdV$$

При постоянном объеме

$$PdV = 0 \rightarrow C_V = \frac{dU}{dT}$$

При постоянном давлении

$$PdV = RdT \rightarrow C_P = \frac{dU}{dT} + R$$

$$C_P = C_V + R$$

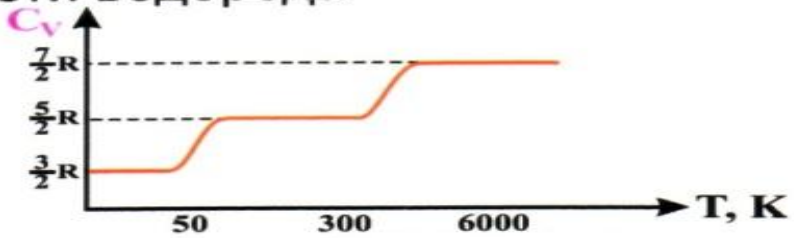
формула Майера

Для одного моля идеального газа, согласно закону равнораспределения энергии по степеням свободы:

$$U = N_A\left(\frac{i}{2}kT\right) = \frac{i}{2}RT \rightarrow C_V = \frac{i}{2}R, \quad C_P = \frac{i+2}{R}$$

Задание

Объясните температурную зависимость молярной теплоемкости водорода



Из качественной экспериментальной зависимости молярной теплоёмкости C_V водорода (см. рис.), следует, что C_V зависит от температуры:

при низкой температуре (около 50 К) -

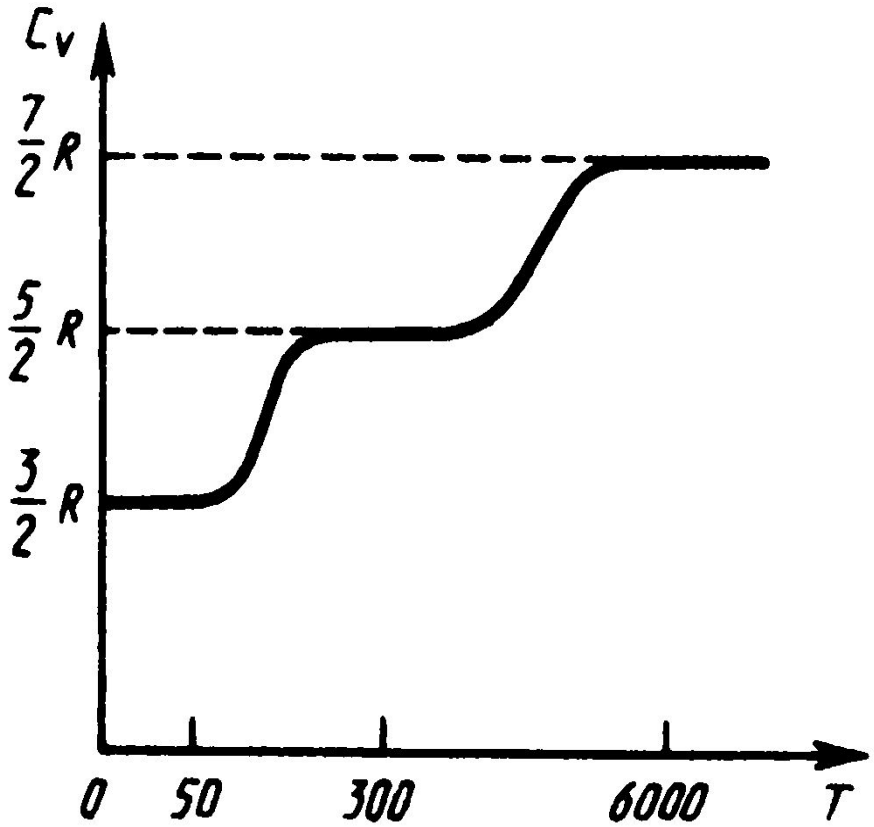
$$C_V = \frac{3}{2}R$$

при комнатной -

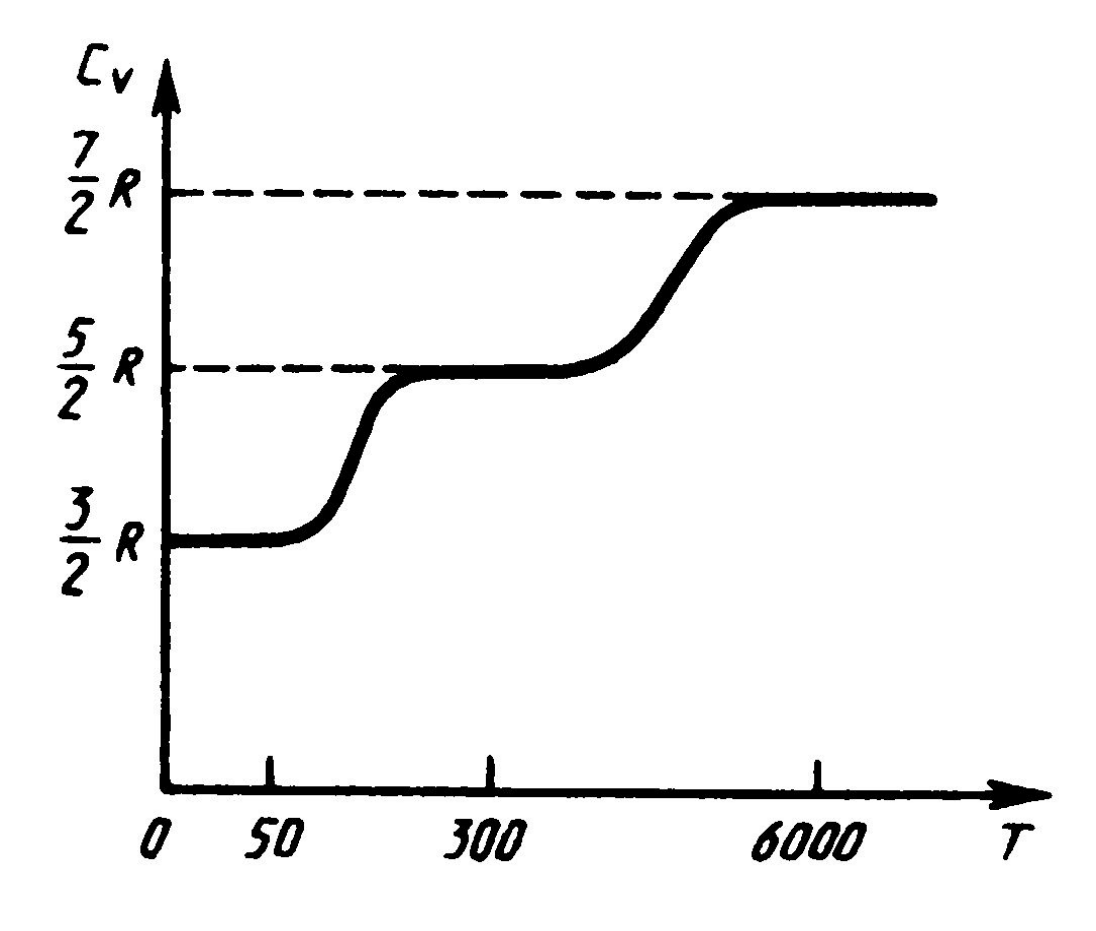
$$C_V = \frac{5}{2}R$$

и при очень высокой -

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



Это можно объяснить, предположив, что при низких температурах наблюдается только поступательное движение молекул, при комнатных - добавляется их вращение, а при высоких -к этим двум видам движения добавляются еще колебания молекул.



Расхождение теории и эксперимента нетрудно объяснить. Дело в том, что при вычислении теплоёмкости надо учитывать **квантование энергии вращения и колебаний молекул** (возможны не любые вращательные и колебательные энергии, а лишь определенный **дискретный ряд** значений энергий). Если энергия теплового движения недостаточна, например, для возбуждения колебаний, то эти колебания не вносят своего вклада в теплоёмкость (соответствующая степень свободы **"замораживается"-**

-к ней не применим закон равнораспределения энергии). Этим объясняется, что теплоемкость моля двухатомного газа – водорода - при комнатной температуре равна $5R/2$, вместо $7R/2$ при высоких температурах.

Аналогично можно объяснить уменьшение теплоёмкости при низкой температуре ("**замораживаются**" вращательные степени свободы) и увеличение при высокой ("**возбуждаются**" колебательные степени свободы).

Лекция закончена